



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE BISMUTO (III)
MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE FOSFINA
EN PRESENCIA DE COBRE (II) COMO CONTAMINANTE”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

ROBERTO BUENROSTRO ARAIZA

DIRIGIDA POR

Dr. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA

QUERÉTARO, QRO., 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE BISMUTO (III)
MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE FOSFINA
EN PRESENCIA DE COBRE (II) COMO CONTAMINANTE"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ROBERTO BUENROSTRO ARAIZA

DIRIGIDA POR

Dr. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA

SINODALES

Dr. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA
DIRECTOR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ
SINODAL

Dr. JOSÉ DE JÉSUS CORONEL HERNÁNDEZ
SINODAL

Dr. VÍCTOR MANUEL ARELLANO BADILLO
SINODAL

Sandra Andrea Mayén Hernández

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Generalidades de los líquidos iónicos	1
1.2 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos	3
1.3 Extracción de especies metálicas mediante líquidos iónicos	7
1.4 Principios de extracción líquido-líquido	10
1.5 Generalidades y aplicaciones del Bismuto	15
1.6 Separación del Bismuto y otros metales mediante extracción	17
2. OBJETIVOS	21
2.1 General	21
2.2 Específicos	21
3. METODOLOGÍA	22
3.1 Materiales	22
3.2 Reactivos	22
3.3 Equipo	23
3.4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH	23
3.4.2 Cinética de reacción	24
3.4.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico	24
3.4.4 Efecto de la presencia en la concentración de la especie metálica	25
3.4.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II)	25
3.4.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación	26

4. RESULTADOS	28
4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH	28
4.2 Cinética de reacción	32
4.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico	33
4.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica	35
4.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II)	37
4.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación	44
5. DISCUSIÓN	47
5.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH	47
5.2 Cinética de reacción	48
5.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico	48
5.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica	49
5.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II)	54
5.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación	56
6. CONCLUSIONES	58
7. REFERENCIAS	60
8. ANEXOS	63

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Propiedades fisicoquímicas de algunos líquidos iónicos	6
2	Solubilidad mutua de agua y algunos solventes orgánicos	13
3	Propiedades elementos grupo 5A	17
4	Valores de la curva de calibración Bi (III)	29
5	Valores para cálculo de LD y LC	30
6	Análisis de extracción a diferentes valores de pH	32
7	Valores para análisis de cinética de reacción	33
8	Valores para análisis de efecto de la variación en la concentración de Cyphos 104	35
9	Valores para análisis de efecto de la variación de la especie metálica	37
10	Valores para análisis de efecto de Cu(II) en el proceso de extracción, análisis de Bi(III)	38
11	Valores de la curva de calibración Cu(II)	39
12	Valores para análisis de efecto de Cu(II) en el proceso de extracción, análisis de Cu(II)	40
13	Extracción de soluciones de sulfatos de un solo metal	43
14	Concentraciones en el equilibrio de las especies en la extracción	44
15	Efecto de la variación del Cu (II) en la fuerza iónica de las soluciones	45
16	Tabla de porcentaje de desextracción.	46
17	Fuerza iónica para las soluciones empleadas de HNO ₃ .	47
18	Relación cantidad de moles presentes agente extractante y especie de intererres para el punto 4.4	53
19	Relación cantidad de moles reales presentes agente extractante y especie de interés para el punto 4.4	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras		Página
1	Estructura de los líquidos iónicos	3
2	Presión vapor de líquidos moleculares comparados con líquidos iónicos	7
3	Eficiencia de extracción	9
4	Eficiencia de extracción en función de la concentración	10
5	Influencia de la temperatura en la viscosidad	11
6	Representación esquemática de extracción por solvente	12
7	Curvas de distribución líquido-líquido	16
8	Porcentaje de extracción de diferentes iones metálicos como función del pH de equilibrio	21
9	Equipo usado para los procesos de extracción y desextracción	28
10	Equipo de absorción atómica de flama PERKIN ELMER AAnalyst 100 usado para la cuantificación de las especies de interés	28
11	Curva de calibración para análisis de extracción de Bi (III) a diferentes valores de pH	30
12	Curva de % Extracción vs pH para Cyanex 302 y Cyphos IL 104	32
13	Curva %E vs Tiempo; [Cyphos 104]= 0.1225 mol L ⁻¹	34
14	Curva %E vs [mol L ⁻¹] de Cyphos 104	36
15	. Curva %E vs [mg L ⁻¹] de Bi (III)	37
16	Curva de calibración para análisis de Cu (II) como contaminante	39
17	Curva %E de Bi (III) y Cu (II) vs [mg L ⁻¹] de Cu (II)	41
18	Estructura química de a) CYANEX 272 b) CYPHOS IL 104	42

19	Extracción de metales mediante CYANEX 272 de soluciones de sulfato	42
20	Curva % de desextracción de Bi (III) vs [HNO ₃]	47
21	Diagrama de distribución de especies para Bi (III) bajo las condiciones del punto 4.4	51
22	Diagrama del mecanismo de reacción propuesto para la extracción de Bi (III) con Cyphos IL 104	52
23	Diagrama de distribución de especies para Cu (II) a las condiciones de trabajo	56
24	Diagrama de distribución de especies para Bi (III) a las condiciones de trabajo	57
25	Diagrama de distribución de especies para Bi (III) a las condiciones de trabajo	54

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la extracción de la especie metálica Bi (III) por medio de extracción líquido-líquido, en presencia de la especie metálica Cu (II) como contaminante, empleando como agentes extractantes líquidos iónicos derivados de la fosfina tales como Cyanex IL 302 y Cyphos IL 104. Las variables que se estudiaron son aquellas de principal interés para este tipo de procesos como el pH, cinética de reacción en el proceso de extracción, efecto de la concentración de la especie metálica y efecto de la variación en la concentración del líquido iónico. De esta manera se determinaron las condiciones a las cuales fue posible obtener los mejores porcentajes de extracción y permitir así considerar a estas familias de líquidos iónicos como agentes extractantes potenciales para la extracción de la especie metálica Bi (III) en lugar de los métodos tradicionales empleados hasta ahora. Ambos líquidos iónicos presentaron la capacidad para extraer la especie metálica de Bi (III) sin embargo se optó por trabajar con Cyphos IL 104 ya que en comparación con el Cyanex 302 no presentó puntos de pH donde bajara su eficiencia de extracción. Los porcentajes de extracción con Cyphos IL 104 se mantuvieron entre 90 y 100% cuando normalmente por medio de extracción líquido-líquido mediante solventes oscilan entre un 80%. Para el proceso de extracción se encontró que el tiempo óptimo de contacto entre fases es de 25 minutos, es posible extraer con un eficiencia del 100% hasta un máximo de 20 mg L^{-1} de la especie metálica de Bi (III) trabajando una concentración de agente extractante Cyphos IL 104 de 0.025 mol L^{-1} . Cuando se tiene la presencia de la especie metálica Cu (II) existe coextracción de ambas especies sin embargo este fenómeno no afecta de manera significativa el rendimiento de extracción de Bi (III), la velocidad de agitación axial no tienen un efecto significativo en la eficiencia de extracción. Se emplearon 2 especies ácidas para evaluar la desextracción de la especie de Bi (III) el HNO_3 y HCl obteniendo resultados de desextracción muy bajos alrededor de 20%.

1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos han tenido un desarrollo significativo en los últimos 40 años, a través de la síntesis de un gran número de nuevos compuestos y la caracterización de las propiedades de estos. Esto permitió que los líquidos iónicos se volvieran de gran interés para las áreas de la Química, la Ingeniería y las tecnologías en general (Kokorin, 2011).

Una definición de trabajo adecuada es que un líquido iónico (LI) está constituido por una sal (orgánica o inorgánica), con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua. La mayoría de las sales identificadas en la bibliografía como LI lo son a temperatura ambiente y a menudo a temperaturas sustancialmente inferiores. Los líquidos iónicos fueron descritos por primera vez en la década de los años 1910 tomando particular importancia hace aproximadamente 20 años. Puesto que la definición formal de lo que constituye un LI no fue establecida sino hasta los primeros años de la década de los noventa, la historia de ellos depende de la definición tomada. Los autores difieren en cuanto al énfasis en las personas, eventos y materiales que contribuyeron a sentar las bases del conocimiento generado hasta hoy.

El interés generado se debe en parte a su compatibilidad con el medio ambiente como una alternativa para sustituir los solventes orgánicos volátiles convencionales. Adicionalmente, poseen un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas tal que permiten ser usados bajo condiciones de reacción en fase líquida orgánica convencional, muy bajos valores de presión de vapor o un amplio intervalo de temperaturas en donde permanecen en fase líquida incluso, en algunos casos, hasta los 400°C (Branco y col., 2011).

Muchos líquidos iónicos tienen bajos puntos de fusión, sin embargo, algunos de los más investigados consisten de los cationes 1-alkil-3-metilimidazolio ($[C_nmim]^+$, donde n es el número de átomos de carbono en una cadena alquil lineal), N-alkilpiridinio ($[C_npy]^+$), tetraalkilamonio o tetraalkilfosfonio. Estos cationes son combinados con aniones orgánicos o inorgánicos, como el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, trifluoroetanoato, etanoato, nitrato, haluro, etc. En la Figura 1 se muestran las estructuras de estos cationes y aniones mencionados (Seddon y col., 2000).

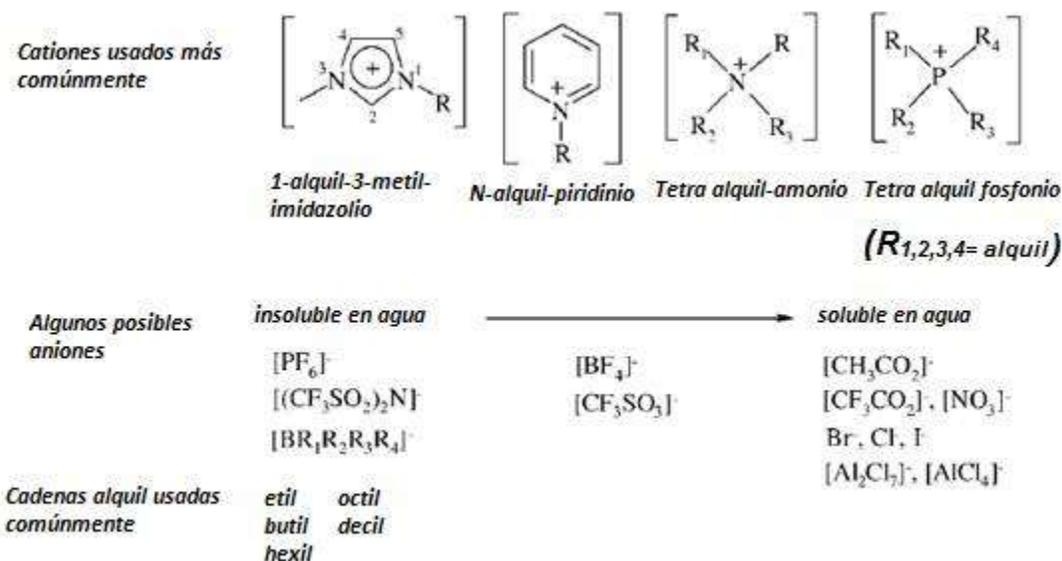


Figura 1. Estructura de los líquidos iónicos (Seddon y col., 2000).

Los cationes más comunes son compuestos poco simétricos, que contienen nitrógenos sustituidos de manera asimétrica (por ejemplo, imidazolio, piridino, amino cuaternario, y el grupo cuaternario fosfonio); tanto los aniones inorgánicos (Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^-) como los orgánicos (trifluorometilsulfonato $[CF_3SO_3]^-$, bis[(trifluorometil) sulfonil]amida $[CF_3SO_2N]^-$, trifluoroetanoato $[CF_3CO_2]^-$) pueden ser usados como la contraparte aniónica (Messali y col., 2013).

Los líquidos iónicos algunas veces son clasificados basándose en la estructura de su catión, existiendo cinco grupos: 1) cationes heterocíclicos de cinco miembros, 2) cationes heterocíclicos de seis miembros y benzo-condensados, 3) cationes con base amonio, fosfonio y sulfonio, 4) cationes imidazolio funcionalizados y 5) cationes quirales (Clare y col., 2009).

Un amplio grupo de diferentes líquidos iónicos pueden ser sintetizados en base a la combinación de aniones y cationes, o mediante la manipulación de sus características como puede ser la variación de sus cadenas alquil o mediante la introducción de grupos oxigenados. Esto hace posible controlar propiedades físicas como hidrofobicidad, viscosidad, densidad, comportamiento de su solubilidad y también la influencia de su habilidad de biodegradación o efectos tóxicos (Ventura y col., 2012).

1.2 Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos

Para un entendimiento general de estos materiales es de suma importancia el desarrollo de técnicas de caracterización. En la actualidad algunas de las más usadas son el análisis químico, análisis termogravimétrico, espectroscopia de resonancia magnético nuclear (RMN), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X, entre otras; con el fin de determinar sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas. Sin embargo, a pesar de todas las investigaciones realizadas en torno a los líquidos iónicos aún no es claro porque poseen estos puntos de fusión tan bajos ni se ha logrado definir con exactitud el comportamiento de algunas de sus propiedades.

Para líquidos orgánicos como solventes es muy importante tener conocimiento sobre su interacción con diferentes solutos, ya que esto es de gran importancia al momento de decidir el solvente o líquido iónico a utilizar en una extracción en particular, el cual dependerá de su afinidad por la especie que se desea extraer y como se ve afectado el porcentaje de extracción en presencia de otras especies que pudieran competir o interferir con la de interés. El coeficiente de actividad a disolución infinita de un soluto

$i(\gamma_i^\infty)$ puede ser usado para cuantificar la volatilidad del soluto tanto como para proveer información sobre la energía intermolecular entre solvente y soluto. En el caso de los líquidos iónicos, los valores de $i(\gamma_i^\infty)$ son también importantes para evaluar el potencial de una extracción líquido-líquido o una destilación extractiva. El propósito de este trabajo no es detallar sobre las técnicas usadas para determinar estos coeficientes ni las demás propiedades que se puedan mencionar ya que desde hace años se han publicado trabajos con valores de coeficientes para un sin número de líquidos iónicos. El presente estudio está enfocado a la parte de extracción de especies metálicas usando líquidos iónicos como extractantes. Sin embargo, es importante resaltar las técnicas más comunes para determinar este tipo de propiedades como la cromatografía de gases, calorimetría adiabática y técnicas de análisis térmico (Kokorin, 2011).

La mayoría de las reacciones químicas llevadas a cabo en el laboratorio o en la industria tienen lugar en solución. Esto significa que la selección de un disolvente apropiado para la reacción en estudio es, entre otros parámetros de reacción, de primordial importancia para el éxito de un proceso químico realizado en solución. La química suele intentar comprender los efectos del disolvente sobre los procesos químicos en términos de la polaridad del disolvente. La polaridad del disolvente se define simplemente como la "capacidad global de solvatación (o potencia de solvatación) para los productos y reactivos, lo cual influye en los equilibrios químicos; reactivos y complejos activados (estados de transición), que determinan las velocidades de reacción, esta capacidad global de solvatación depende de la acción de todas las interacciones intermoleculares soluto-disolvente, inespecíficas y específicas de la reacción en curso.

La polaridad de algunos líquidos iónicos se encuentra en el Cuadro 1 así como un parámetro importante denominado parámetro de Reichardt and Harbusch-Gornert (E_T^N) el cual es un parámetro empírico de polaridad que tomando como base la molécula de agua nos arroja un posicionamiento sobre la polaridad de distintas especies, por ejemplo, el agua tiene un valor de 100 en esta escala. Metanol,

acetonitrilo, acetona y etano tienen respectivamente valores de 77, 47, 36 y 5. La mayoría de los líquidos iónicos tiene valores de E_T^N entre 50 y 70 o una polaridad cercana que la del etanol. Líquidos iónicos con aniones nitrato y/o tiocianato parecen tener una polaridad aún mayor que se aproxima a la del agua.

Cuadro 1. Propiedades fisicoquímicas de líquidos iónicos seleccionados por el anión (Berthod y col., 2008).

Código	Nombre del catión	Peso molecular	Punto de fusión (°C)	Densidad (25°C)	Índice de refracción	Viscosidad (25°C)(cP)	Solubilidad en agua	E_T^N (X100)
MMIM NTfO ₂	1,3-Dimetil imidazolio	337	22	1.559	1.422	44	-	-
EMIM NTfO ₂	1-Etil-3-metil imidazolio	391	-17	1.52	1.4231	18	n	-
EEIM NTfO ₂	1,3-Dietil imidazolio	405	14	1.452	1.426	35	n	-
BMIM NTfO ₂	1-Butil-3-metil imidazolio	419	-4	1.429	1.4271	80	-	64
(C ₅) ₄ N NTfO ₂	Tetrapentil amonio	578	25.2	1.16	-	430	-	51
EMM5IM NTfO ₂	1-Etil-3,5-dimetil imidazolio	405	-39	1.47	1.4275	37	-	-
MTOA NTfO ₂	Metil trioctilamonio	648	-50	1.1	-	800	n	-

Nota: (E_T^N) es el índice de polaridad de Reichardt (X 100 de manera que E_T^N agua = 100). Valores de densidad y viscosidad a 25 °C, excepto cuando un asterisco (*) indica que el valor dado corresponde a la temperatura de fusión de la sal. Solubilidad en agua a temperatura ambiente: n = no soluble (forma de dos fases); S = soluble; P = parcialmente soluble. TfO = anión triflato o sulfato de trifluorometilo; PFES = sulfato

de perfluoroetilo; PFBS = sulfato de perfluorobutilo; TFA = trifluoroacetato o aniónato de trifluoroetanoato.

La presión de vapor extremadamente baja de la mayoría de los líquidos iónicos es, entre otras propiedades, la razón principal que los hace útiles en química verde. En los procesos químicos, los LI son fácilmente reciclables y producen una contaminación mínima por compuestos orgánicos volátiles (COVs) si no se utilizan solventes orgánicos para reciclarlos. Es posible observar una comparación de la presión vapor de algunos líquidos iónicos contra líquidos moleculares en la Figura 2.

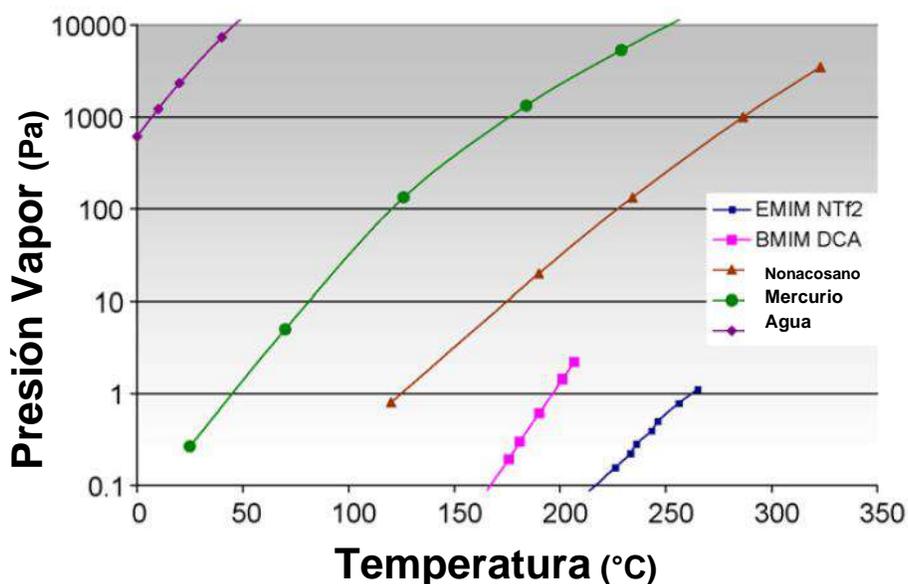


Figura 2. Presión vapor de líquidos moleculares comparados con líquidos iónicos. (Berthod y col., 2008).

Los líquidos iónicos además tienen una acidez tipo Brønsted o Lewis, pueden ser hidrófobos o hidrófilos ya que a diferencia del agua y de otros solventes hidrofílicos, los líquidos iónicos se disuelven en distintas moléculas orgánicas y son muy estables hasta aproximadamente 200°C. Por si fuera poco, son relativamente sencillos y baratos de preparar sin mencionar que se encuentran ya de manera comercial y

además dependiendo de las propiedades químicas de cada uno pueden no ser tóxicos, inflamables o abrasivos (Cabildo y col., 2012).

1.3 Extracción de especies metálicas mediante líquidos iónicos

Los líquidos iónicos han sido extensamente usados como alternativa para los solventes orgánicos convencionales en la extracción de metales de soluciones acuosas debido al rápido incremento que ha tenido el uso de metales pesados a lo largo de las pasadas décadas lo que ha generado un incremento el flujo de sustancias metálicas dentro aguas naturales u otros cuerpos de la naturaleza además de la ventaja que ofrece el poder hacer funcionalización específica de sus cationes y aniones ya que lo líquidos iónicos pueden ser diseñados con un particular fin o propósito en base a la elección de los iones que lo van a comprender, esto es si va a funcionar como extractante o como medio para llevar a cabo una reacción, por lo tanto el término de “líquidos diseñados” hace referencia a esto y es comúnmente usado (Earle y Seddon, 2000).

La presencia de trazas de algunos metales con los que comúnmente se trabaja en el medio, es particularmente peligrosa y tóxica. Por otro lado, la extracción de metales mediante líquidos iónicos no ha tenido que ver únicamente con el aspecto ambiental sino también con perfiles económicos donde se plantea una alternativa para sustituir los procesos de extracción actuales utilizando líquidos iónicos con las ventajas que estos ofrecen. (De los ríos y col., 2010)

Algunos de los parámetros importantes que se deben controlar durante el proceso de extracción es el pH, la concentración del ion metálico o la temperatura de trabajo.

Potencial de Hidrógeno (pH). Distintos autores han mostrado como la eficiencia en la extracción está directamente relacionada con el pH al cual se trabaja, como se muestra en la Figura 3.

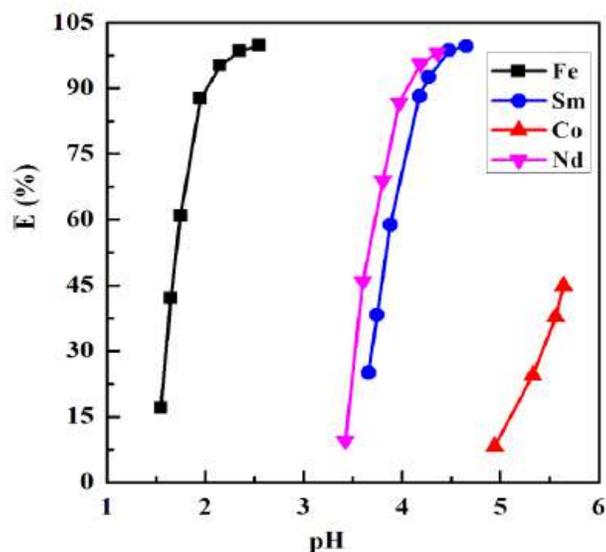


Figura 3. Eficiencia de extracción (%E) de Fe (III), Nd (III), Sm (III) y Co (II) a diferentes valores de equilibrio de pH de la fase acuosa. [M]= 100 µg/mL mediante líquido iónico (Chen y col., 2015).

Es posible observar la variación del porcentaje de extracción para las distintas especies, sin embargo, es importante resalta que cuando se tiene presencia de distintas especies podemos hablar del pH como una variable a controlar para hacer selectiva la extracción y evitar o minimizar interferencias de especies que no son de interés.

La concentración del ion metálico es otro factor que tiene efecto sobre el rendimiento de extracción, al incrementar la concentración del ion metálico en la fase acuosa se podría incrementar la concentración de protones en la misma fase lo que podría suprimir por consiguiente los iones metálicos que pueden ser extraídos en la fase acuosa.

En la Figura 4 por ejemplo para el caso particular reportado por (Chen y col., 2015) es posible deducir que la fase de líquido iónico podría cargarse con una mayor cantidad de Fe (III) y Sm (III) sin embargo la eficiencia de extracción de iones metálicos decrece ligeramente con el incremento de la concentración de los iones metálicos en la fase acuosa. Al mismo tiempo resulta interesante que los valores de pH de equilibrio en la fase acuosa también decrecen en una medida diferente con el aumento de la concentración de iones metálicos en la fase acuosa con lo que se puede hacer evidente la influencia que tiene la concentración en este tipo de estudios. La explicación brindada para este caso particular es que al realizar un incremento de la concentración del ion metálico y de acuerdo con la reacción que presentan para la extracción, en la fase acuosa incrementa la concentración de protones cuando la concentración del ion metálico incrementa por lo que en lugar de realizar la extracción de los distintos iones de interés los protones ganan estos sitios y por lo tanto el porcentaje de extracción se ve disminuido.

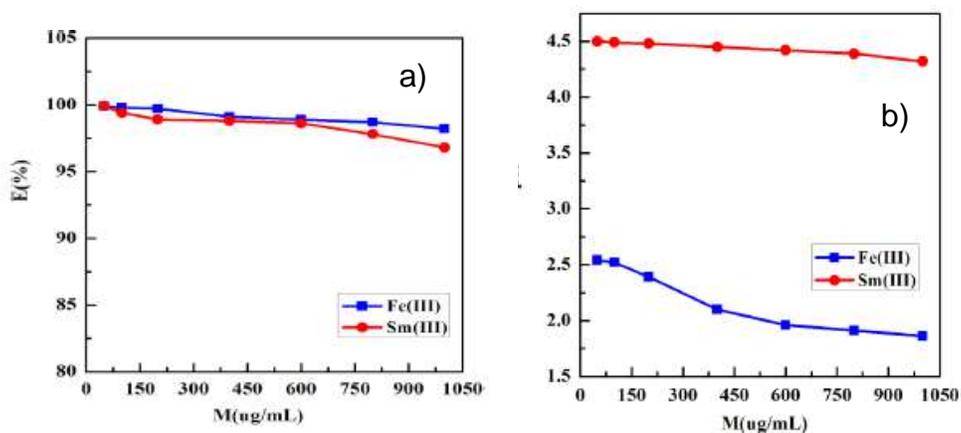


Figura 4. a) Eficiencia de extracción (E%) de Fe (III) y Sm (III) vs concentración del ion metálico en fase acuosa. b) Valores de equilibrio de pH IL2 vs concentración ion metálico, 0.5 mL (Chen y col., 2015).

La temperatura de trabajo modifica sustancialmente la viscosidad y densidad de las sustancias por lo que un cambio sobre la temperatura de trabajo generará un

descenso en la viscosidad del medio de extracción, en este caso, el líquido iónico. Por lo que se debe ensayar a diferentes temperaturas y evaluar el efecto particular que esta representa en el estudio. En la Figura 5 es posible observar la relación que guarda la viscosidad dinámica con la temperatura para un caso particular.

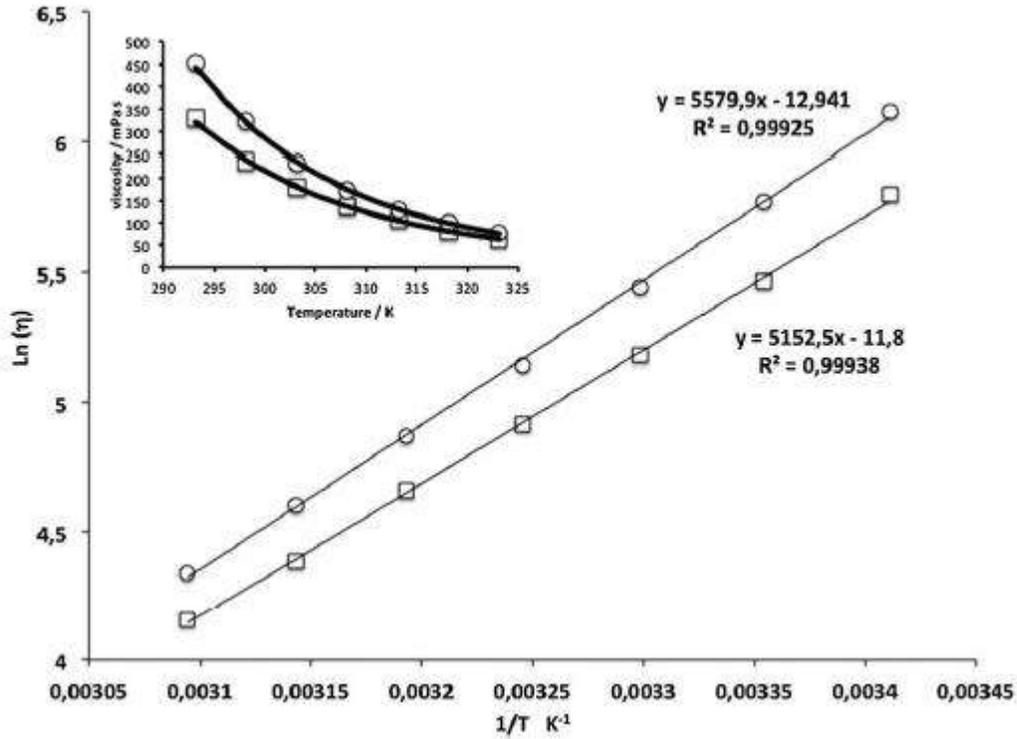


Figura 5. $\ln(\eta)$ vs $1/T$ para $[C_8linChol]^+[NTf_2]^-$ (□) y $[C_8ramChol]^+[NTf_2]^-$ (○) con regresión lineal de acuerdo a $\ln(\mu) = \ln(\mu^\infty) + \frac{E_{a,\mu}}{RT}$ (Ríos y col., 2015).

1.4 Principios de extracción líquido-líquido

El término tradicional de extracción con solventes se refiere a la distribución de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles en contacto entre sí como se muestra en la Figura 6. Puede ser descrita como una técnica, apoyada en una sólida base científica que ha sido ampliamente estudiada en el transcurso de los años. Los

científicos y los ingenieros se ocupan de la extensión y dinámica de la distribución de los diferentes solutos orgánicos o inorgánicos y de sus aplicaciones científicas e industriales para la separación de las mezclas de soluto.

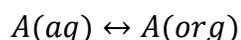


Figura 6. Representación esquemática de extracción por solvente (distribución líquido-líquido). Un soluto A se distribuye entre la capa superior, por ejemplo, un solvente orgánico, y la capa inferior, una fase acuosa (Rydberg y col., 1992).

La habilidad de un soluto (inorgánico u orgánico) de distribuirse entre una solución acuosa y un solvente orgánico inmiscible ha sido ampliamente aplicado a la separación y purificación de solutos ya sea por extracción dentro del soluto de interés en la fase orgánica, dejando sustancias indeseables en la fase acuosa; o viceversa.

El equilibrio que tiene lugar durante un proceso de extracción por solventes fue descrito en términos analíticos mediante la ley de distribución, derivada en 1898 por W. Nernst. Este sistema describe la distribución de un soluto en las fases orgánica y acuosa una vez que se llega al equilibrio.

Para la reacción:



La ley de distribución de Nernst se escribe

$$K_{D,A} = \frac{\text{concentración de la especie A en la fase orgánica}}{\text{concentración de la especie A en la fase acuosa}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ac}} \quad (1)$$

Estrictamente esta ecuación es válida sólo con solventes puros. En la práctica los solventes siempre están saturados con moléculas de otra fase; por ejemplo, agua en la fase orgánica, algunos ejemplos de esto se pueden visualizar en el Cuadro 2. Además, el soluto A puede ser solvatado de manera diferente en los dos solventes. Sin embargo, la ecuación (1) puede ser considerada válida, si las solubilidades mutuas de los solventes son menores, digamos <1%, y los factores de actividad del sistema son constantes.

Cuadro 2. Solubilidad mutua de agua y algunos solventes orgánicos a 25 °C
(Rydberg y col., 1992).

Solvente	Solvente en agua (%peso)	Agua en solvente (%peso)
c-Hexano	0.0055	0.010
n-Hexano	0.00123	0.0111
n-Octano	6.6×10^{-7}	0.0095
n-Decano	5.2×10^{-8}	7.2×10^{-5}
n-Dodecano	3.7×10^{-9}	6.5×10^{-5}
Decalin (mezcla de isómeros)	<0.02	0.0063
Benceno	0.179	0.0635
Toluene	0.0515	0.0334
Etilbenceno	0.0152	0.043
p-xileno	0.0156	0.0456
Diclorometano	1.30	0.198
cloroformo	0.815	0.093
Tetracloruro de carbono	0.077	0.0135

Si el soluto es fuertemente solvatado o se encuentra a una alta concentración (fracción molar >0.1), o si la fuerza iónica de la fase acuosa es grande (>0.1 M), la ecuación (1) debe ser corregida respecto a desviaciones de la idealidad de la siguiente forma:

$$K_{D,A}^0 = \frac{y_{A,org}[A]_{org}}{y_{A,ac}[A]_{ac}} = \frac{y_{A,org}}{y_{A,ac}} K_{D,A} \quad (2)$$

donde los términos $y_{A,org}$ y $y_{A,ac}$ son los coeficientes de actividad en fase orgánica y en fase acuosa respectivamente. Para electrolitos acuosos, los factores de actividad varían con la fuerza iónica de la solución. La fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico en una solución y puede expresarse como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (3)$$

donde: Z_i es la valencia del ion i y C_i la concentración real de cada ion (Gennaro, 2003).

Cuanto mayor es la fuerza iónica de una solución, mayor es la carga de la atmosfera iónica. Cada ion con su atmosfera contiene menos carga neta, y por tanto se da menos atracción entre cualquier catión y anión particular. Por tanto, al variar la fuerza iónica se favorecen disociaciones de iones específicos y las reacciones se desplazan preferentemente a una dirección conforme la fuerza iónica aumenta o disminuye (Harris, 2001).

Esto ha llevado al uso de métodos con medios donde permanezca constante la fuerza iónica durante el experimento mediante la adición de sustancias como NaClO_4 .

La definición de la IUPAC para la relación de distribución, D , está dada como “la concentración analítica total de la sustancia en la fase orgánica respecto a su

concentración analítica total en la fase acuosa, usualmente medida al equilibrio”. El parámetro D también es llamado coeficiente de distribución o factor de distribución.

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (4)$$

Sin embargo, para propósitos prácticos, como en aplicaciones industriales, es más empleado el porcentaje de extracción %E (algunas veces llamado factor de extracción), el cual está dado por:

$$\%E = \frac{100D}{1 + D} \quad (5)$$

donde D es la relación de distribución del soluto. Para un valor de D=1, se concluye que el soluto se encuentra igualmente distribuido en las dos fases. En el caso particular de las especies metálicas M, la ecuación puede ser escrita:

$$D_M = \frac{\text{concentración de todas las especies que contienen M en fase orgánica}}{\text{concentración de todas las especies que contienen M en fase acuosa}} \\ = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,ac}} \quad (6)$$

Cuando M está presente en varias formas complejadas diferentes en la fase acuosa y en la fase orgánica, $[M]_t$, se refiere a la suma de las concentraciones de todas las especies de M en cada respectiva fase. Es importante distinguir entre la constante de distribución, K_D , la cual es válida sólo para una especie especificada (por ejemplo, MA_2), y el radio de distribución, D_M , el cual puede involucrar la suma de especies del tipo indicado por el índice, y por lo tanto no es constante.

Los resultados de extracción por solventes son presentados de manera común en forma de diagramas. Esto se puede ver representado en la Figura 7, para tres sustancias hipotéticas, A, B y C el radio de distribución se investiga como una función de la concentración de algún parámetro Z, el cual puede ser pH, concentración de extractante en la fase orgánica, la concentración del anión en la fase acuosa, etc. En

muchas situaciones prácticas, una gráfica de D vs Z es menos informativa que una del porcentaje de extracción.

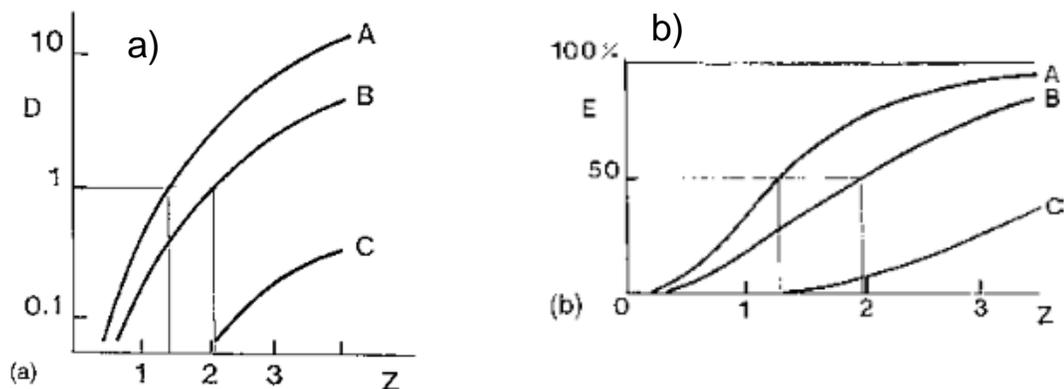


Figura 7. Curvas de distribución líquido-líquido. a) Factor de distribución para tres diferentes sustancias A, B y C graficados en contra de la variable Z. b) Mismos sistemas mostrando %E en función de la variable Z. Z y D son usualmente graficados en escala logarítmica (Rydberg y col., 1992).

1.5 Generalidades y aplicaciones del Bismuto

El bismuto es un elemento perteneciente al grupo 5A de la tabla periódica donde también se encuentran el nitrógeno, el fósforo (no metales), el arsénico y el antimonio (metaloideos). El arsénico, el antimonio y el bismuto tienen estructuras tridimensionales. El bismuto es un metal mucho menos reactivo que los metales de los grupos anteriores, algunas de sus principales características se encuentran en el Cuadro 3.

El bismuto como elemento, aleado o como componente químico forma parte de numerosas aplicaciones:

En soldaduras, el hecho de que el bismuto y muchas de sus aleaciones se expandan ligeramente cuando solidifican las hace ideales para este propósito debido a que

todos los metales al calentarse aumentan de tamaño y se reducen al enfriarse. Este fenómeno se conoce como dilatación y contracción, respectivamente. Durante el proceso de la soldadura, el calor producido por el arco tiende a calentar la pieza y, por lo tanto, a dilatarla. Una vez terminada la soldadura, la pieza se enfría y en consecuencia, tiende a contraerse. Para el bismuto este fenómeno ocurre en términos poco significativos.

Cuadro 3. Propiedades elementos grupo 5A (Shriver, 2010).

	N	P	As	Sb	Bi
Punto de fusión/°C	-210	44 (blanco) 590 (rojo)	613 (sublima)	630	271
Radio atómico/pm	74	110	121	141	170
Primera energía de ionización/(kJ mol ⁻¹)	1402	1011	947	833	704
Conductividad eléctrica/ (10 ⁶ S m ⁻¹)	-	10	3.33	2.50	0.77
Electronegatividad de Pauling	3	2.2	2.2	2.0	2.0
Afinidad electrónica/ (kJ mol ⁻¹)	-8	72	78	103	91
B(E-H)/ (kJ mol ⁻¹)	390	322	275	-	-

La dilatación y contracción de las piezas que se sueldan trae como consecuencia:

- La deformación de las piezas soldadas.
- La formación de tensiones internas, que debilitan la junta soldada.

Muchas aleaciones de bismuto tienen bajos puntos de fusión y son usadas para la detección y supresión de sistemas de seguridad. Las aleaciones más útiles son aquellas que contienen altos porcentajes de Bismuto en combinación con Plomo, Estaño, Cadmio, Indio y otros metales. La baja temperatura de fusión y las características únicas de expansión/encogimiento de estas aleaciones ofrecen una respuesta excelente al cambio de temperatura.

En la década de los años 1990 investigaciones comenzaron a evaluar al bismuto como un remplazo no tóxico para plomo en diversas aplicaciones y hasta hoy en día se ha logrado con éxito en áreas como la industria farmacéutica o para determinadas

aleaciones ofreciendo las mismas características que ofrece el plomo, pero con una toxicidad comparablemente menor.

Componentes de bismuto han sido usados en cosméticos, medicinas y procesos médicos. Debido a que la toxicidad del plomo ha comenzado a ser más relevante en los últimos años, las aleaciones de este han sido remplazadas por bismuto incrementando su valor comercial.

1.6 Separación del Bismuto y otros metales mediante extracción

La producción actual de Bi en el mundo es de aproximadamente 5000 toneladas por año (Hwang y Bull, 2001). El bismuto y sus componentes son usados en semiconductores, preparación de cosméticos, aleaciones y aditivos metalúrgicos (Chandrashckhar y Mansing, 2008).

La extracción líquido líquido es una de las más populares técnicas empleadas para recuperar bismuto (III). Sin embargo, estos métodos sufren problemas tales como el requisito de un control estricto de las variables de fase para alcanzar la selectividad como los son pH, concentraciones de las especies, etc. Entre algunos de los extractantes organofosforados que más se han empleado en la recuperación de Bi (III) se encuentran el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinoditioico conocido comercialmente como Cyanex 301, ácido monoocil-a-anilinobencilfosfónico, fosfato de tris (2-etilhexilo), óxido de trifenilfosfina, bis-(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico o Cyanex 302.

Es importante abordar el tema de la industria minera en nuestro país en la cuestión del beneficio de ciertos minerales y en particular para los elementos que estamos interesados, como un contexto general sobre la hidrometalurgia del Bismuto y sus metales asociados. Una muy pequeña cantidad de bismuto y molibdeno por ejemplo vienen del procesamiento de minerales donde precisamente bismuto y molibdeno no son los metales principales. La mayoría del bismuto y el molibdeno son obtenidos como subproductos en otros procesos metalúrgicos, raramente, los minerales de

bismuto aparecen en concentraciones que permitan la extracción de metal como producto primario, sino que generalmente se obtienen como subproducto de obtención de otros elementos metálicos, principalmente de plomo, cobre, wolframio, estaño y molibdeno. En la actualidad, prácticamente la totalidad del bismuto obtenido procede del afino metalúrgico del plomo y el cobre y, en menor medida, del wolframio y molibdeno. Durante el procesamiento de estos minerales, se realiza el proceso de lixiviación con H_2SO_4 o HCl obteniendo así soluciones altamente ácidas con bismuto y metales base.

Por otro lado, las soluciones electrolíticas de cobre contienen Cu , Bi , Sb , Ni , Co , Zn y algunos otros elementos. Durante la electrolisis y otros procesos de refinamiento del cobre, mientras el cobre puro se recolecta en el cátodo, algunas impurezas como níquel, pasan dentro de la solución y otras forman una capa anódica. Para el tratamiento de soluciones electroquímicas de cobre (ECS por sus siglas en inglés) (Aydin y Yabuz, 1998) plantearon por ejemplo que los elementos enumerados anteriormente pasan a solución mediante adición de solución de cobre acidificado como electrolito durante la electrólisis de este metal. Los métodos utilizados para la recuperación de elementos importantes en ECS se pueden resumir como hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y de extracción. En general, la mayor parte del arsénico, antimonio y bismuto se elimina de la solución de cobre introduciendo H_2S en la solución. Para eliminar el bismuto de ECS, se utilizó PbO y la concentración inicial de bismuto disminuyó en la recuperación de cobre, cobalto, níquel, cadmio, zinc y bismuto. (Aydin y Yubuz, 1998).

Esto abre la posibilidad de investigar técnicas alternativas a las metodologías existentes utilizando diferentes tipos de sustancias para la extracción buscando mayores eficiencias o selectividades.

El bismuto puede ser recuperado de estas soluciones, ya sea por hidrolización de las soluciones de lavado o, como algunos autores han reportado, mediante métodos de extracción por solventes como (Reyes y col., 2008) donde se describe la extracción de $B i(III)$ a partir de soluciones sintéticas de H_2SO_4 2M/ HCl 0.5 M por membranas

líquidas soportadas (SLM) usando óxido de tri-n-octilfosfina, también llamado Cyanex 921, como extractante. Se ha estudiado la extracción de As, Bi y Sb por LIX 1104 SM, Cyanex 923 y Acorga SBX-50, a partir de H_2SO_4 en presencia de cloruros (Wang y col., 2002) y se obtienen los mejores resultados cuando se usa Cyanex 923 como agente extractante que con Acorga SBX-50.

También, se han reportado resultados sobre la extracción de Bismuto (Yang y col., 2009) donde el objetivo principal de su estudio fue caracterizar y extraer bismuto (III) y molibdeno (VI) a partir de un concentrado de bajo nivel de bismuto. El proceso de recuperación de metales se llevó a cabo en etapas: lixiviación mediante ácido clorhídrico, desoxidación de las especies presentes, extracción con disolvente y recuperación de bismuto. Posteriormente, se realizó el tostado de cal, extracción con disolvente y extracción de molibdeno. La extracción con solventes para Bi (III) y Mo (VI) se llevó a cabo con distintas especies como tolueno, benceno, hexano, cloroformo, queroseno. Se encontró que el queroseno fue el único de los solventes que presenta de verdad potencial de extracción. Los resultados obtenidos en la recuperación de las especies mencionadas se muestran en la Figura 8 a continuación.

Como se ha citado en los párrafos anteriores el bismuto y su extracción han sido estudiados desde hace ya varios años abordándolos desde distintos puntos de partida. Sin embargo, sigue abierta la posibilidad de mejorar las condiciones y eficiencias del proceso de extracción, en parte por la búsqueda de alternativas que sean más amigables con el medio ambiente que las existentes, pero también dada la necesidad de eficientar al máximo la recuperación, lo que abre la posibilidad desde ahora para proponer el uso de los líquidos iónicos como una alternativa viable en su uso como un extractante adecuado bajo las condiciones que aquí serán estudiadas.

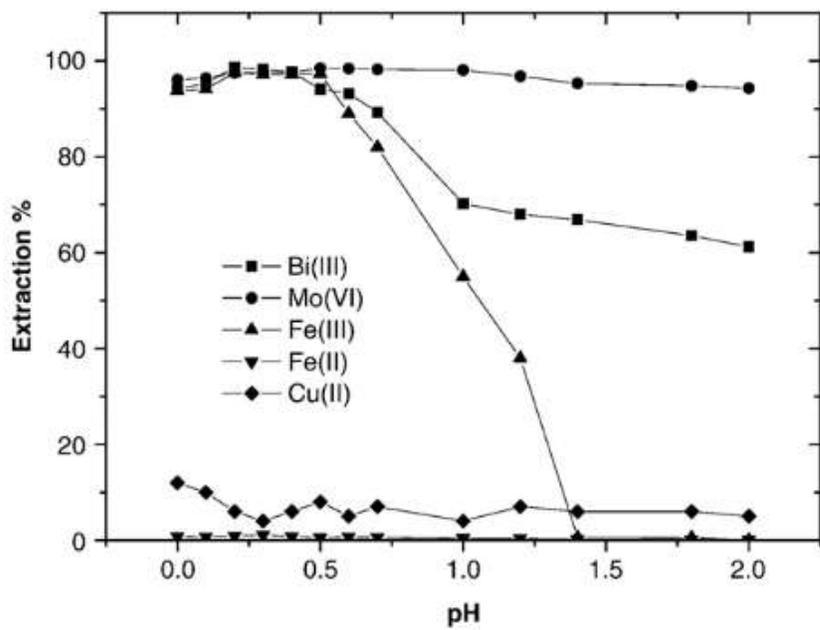


Figura 8. Porcentaje de extracción de diferentes iones metálicos como función del pH de equilibrio (Yang y col., 2009).

2. OBJETIVOS

2.1 General

Determinar la eficiencia de líquidos iónicos derivados de fosfina como agentes extractantes para el catión metálico de Bi (III) en presencia de iones metálicos contaminantes de Cu (II).

2.2 Específicos

- Evaluar la capacidad de extracción de Cyanex IL 302 y Cyphos IL 104 en la recuperación del catión de Bi (III)
- Determinar las mejores condiciones de agitación, tiempo de contacto, pH y concentración del líquido iónico sobre el rendimiento de recuperación de Bi (III) con el LI seleccionado.
- Establecer la existencia de efectos sinérgicos en la recuperación líquido-líquido del Bi (III) con la presencia de iones metálicos contaminantes de Cu (II).

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

- Agitador magnético
- Aros metálicos
- Embudos de separación
- Matraces aforados de diversos volúmenes
- Micro espátula
- Pipetas volumétricas y graduadas
- Frasco aspirador
- Probeta de vidrio
- Soporte universal
- Vasos de precipitados

3.2 Reactivos

- Acetona al 99.6% de pureza (J.T. BAKER)
- Ácido clorhídrico al 37.40% de pureza (J.T. BAKER)
- Ácido nítrico al 66% de pureza (J.T. BAKER)
- Agua destilada (J.T. BAKER)
- Solución estándar de Bi(III) de concentración 1000 mg L⁻¹ (SIGMA-ALDRICH)
- Etanol al 70% de pureza (HYCEL)
- Sulfato de Cobre pentahidratado (J.T. BAKER)
- Hidróxido de sodio (J.T. BAKER)
- Bis (2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonio (CYPHOS 104) (ALDRICH)
- Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico (Cyanex 302) (CYTEC)
- Solución reguladora (biftalato), pH 4 (J.T. BAKER)
- Solución reguladora (fosfato), pH 7 (J.T. BAKER)
- Solución reguladora (borato), pH 10 (J.T. BAKER)

- Tolueno al 99.5% de pureza (J.T BAKER)

3.3 Equipo

- Balanza analítica OHAUS modelo EP613
- Espectrofotómetro de absorción atómica en flama PERKIN ELMER AAnalyst 100
- Micropipeta 5-50 microlitos marca BRAND modelo 704172
- pH-metro marca HORIBA modelo F-51
- Plato caliente con agitación magnética marca OVAN modelo MBG05E

3.4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH.

Se determinó la influencia de la naturaleza de la especie extractante en la fase líquido iónico a diferentes valores de pH en la fase acuosa sobre la eficiencia de la recuperación de Bi (III). Se colocó en un vaso de precipitados de 30 mL una mezcla, en volúmenes iguales, de 10 mL fase líquido iónico a concentración de 0.1 mol L^{-1} disuelto en tolueno y un volumen igual de fase acuosa con una concentración de 10 mg L^{-1} de Bi (III). La mezcla se sometió a agitación axial por un periodo de tiempo de 40 minutos para permitir que se alcanzase el equilibrio de extracción hacia la fase líquido iónico. En todo momento, el pH de la fase acuosa fue monitoreado con un pH metro previamente calibrado con buffers de valores estándar 4, 7 y 10 según marca el procedimiento de operación del instrumento. Se mantuvo controlado el pH mediante la adición medida de volúmenes de HCl o NaOH 1 mol L^{-1} según fue necesario. Este procedimiento se repitió para valores de pH de 1, 2, 3, 4 y 5 con cada una de las soluciones de líquidos iónicos de Cyphos IL 104 y Cyanex 302.

Posteriormente, la mezcla fue colocada en un embudo de separación donde se esperó a que ambas fases se separaran completamente. Se recuperó entonces la fase acuosa y la fase líquido iónico en recipientes separados para su análisis posterior.

La fase acuosa recuperada fue analizada en un instrumento de absorción atómica de flama (Perkin Elmer AAnalyst 100). Se utilizó una curva de calibración por estándar externo con 5 soluciones patrón en un intervalo de concentraciones de 0.5 mg L^{-1} hasta 15 mg L^{-1} según los valores del intervalo lineal reportados por el fabricante del equipo, con una longitud de onda de 223.1 nm y un slit de 0.2 nm . Los límites de cuantificación y detección fueron calculados de acuerdo con el método de residuales (Carlson y col., 2014). Los valores de la concentración residual de Bi (III) en la fase acuosa, así como de la concentración de la solución madre original fueron determinados y por balance de materia, se calculó la fracción transferida a la fase líquido iónico mediante las ecuaciones 4 y 5.

3.4.2 Cinética de reacción

Para la cinética se trabajó con la combinación de líquido iónico y pH que obtuvieron los mejores resultados en la sección anterior. Previo al procedimiento de extracción del ion de interés se realizó un pre-equilibrio al líquido iónico sometiéndolo a una agitación axial con agua destilada durante un tiempo de 30 minutos para saturarlo con agua de tal forma que este proceso no obstaculice la recuperación del catión metálico. Se colocaron volúmenes iguales de líquido iónico y solución de Bi (III) según lo descrito en la sección 3.4.1 en un recipiente adecuado y las fases de prueba permanecieron en agitación axial por tiempos de 10, 20, 35, 45, y 50 minutos. Una vez concluido el tiempo de cada punto, las fases en contacto fueron separadas con el uso de un embudo de separación como se ha descrito previamente y la fase acuosa recuperada se almacenó para ser analizada mediante espectroscopia de absorción atómica en flama bajo las mismas condiciones expuestas anteriormente.

3.4.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico.

Se prepararon soluciones de líquido iónico a distintas concentraciones (0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.15 y 0.2 mol L^{-1}) usando tolueno como solvente. Cada una de estas soluciones fueron mezcladas en volúmenes iguales con la solución de Bi (III) de concentración 10 mg L^{-1} (previo proceso de pre-equilibrado como se describió con

anterioridad) y se agitaron de manera axial por 25 minutos de acuerdo con los resultados del punto 3.4.2. Posteriormente, con ayuda de un embudo de separación, se recuperó la fase acuosa para su posterior análisis mediante absorción atómica de flama de acuerdo con lo establecido en la sección 3.4.1.

3.4.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica.

Para esta parte se prepararon diluciones a partir de la solución estándar de Bi (III) en concentraciones de 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 75 y 100 mg L⁻¹, de las cuales se tomaron volúmenes de 10 mL y se colocaron en agitación axial con un volumen igual de líquido iónico Cyphos IL 104 con concentración de 0.025 mol L⁻¹ durante 25 minutos y a un pH de 2. La fase acuosa fue recuperada mediante el uso de un embudo de separación como ha sido descrito con anterioridad y se analizó por medio de un equipo de absorción atómica de flama bajo las condiciones del punto 3.4.1.

3.4.5 Efecto de la presencia de la especie contaminante de Cu (II).

Se prepararon soluciones que contenían al ion metálico de Cu (II) en concentraciones de 1, 5, 10, 20, 50, 75 y 100 mg L⁻¹. A cada una de estas soluciones se le adicionó el estándar de Bi (III) de tal manera que se tuviera una concentración de la especie Bi (III) de 20 mg L⁻¹. Volúmenes de 10 mL de cada solución fueron mezclados en un vaso de precipitados de 30 mL con volúmenes iguales de líquido iónico Cyphos IL 104 de concentración 0.025 mol L⁻¹ previamente pre-equilibrado. Las fases en contacto fueron sometidas a agitación axial por 25 minutos y posteriormente la fase acuosa se recuperó con ayuda de un embudo de separación. La fase acuosa obtenida fue analizada en un equipo de absorción atómica de flama con dos curvas de calibración: una con estándares de Bi (III) preparada a lo mostrado en el punto 3.4.1 y la segunda con un estándar de Cu (II) en un intervalo lineal de 0.5 a 15 mg L⁻¹, usando una longitud de onda de 324.8 nm y un slit de 0.7 nm según los valores reportados por el fabricante del instrumento para el análisis de este elemento.

3.4.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación

Para evaluar si existía efecto sobre el porcentaje de extracción y la variación de la velocidad de agitación axial se prepararon soluciones de Bi (III) con las condiciones ya establecidas de máxima eficiencia, 20 mg L⁻¹ Bi (III) a pH 2 y una solución de Cyphos IL 104 0.025 mol L⁻¹ preequilibrada durante 30 minutos las cuales se pusieron en contacto con agitación axial durante 25 minutos a distintas velocidades de 300, 450, 600, 750, 900, 1050, 1200, 1350 y 1500 rpm. Posteriormente se recuperó la fase acuosa con ayuda de un embudo de separación y se analizó la concentración de la especie metálica mediante absorción atómica en flama bajo las condiciones establecidas de acuerdo con 3.4.1.

Para evaluar la eficiencia de desextracción se pusieron en contacto soluciones de Bi (III) y Cyphos IL 104 en volúmenes de 10 mL de cada una, en un vaso de precipitados y se sometieron a agitación axial por 25 minutos. Después de separar las fases, la acuosa fue llevada a absorción atómica de flama para determinar la concentración residual de la especie metálica de acuerdo a lo señalado en la sección 3.4.1. Por su parte, la fase orgánica recuperada se puso en contacto con ácido nítrico (HNO₃) y con ácido clorhídrico (HCl) durante 25 minutos con agitación axial variando la concentración de ácido en un intervalo que fue de 0.1 mol L⁻¹ a 3 mol L⁻¹. Posteriormente, se cuantificó la concentración de la especie metálica presente en la fase acuosa recuperada en cada caso en absorción atómica de flama de acuerdo con 3.4.1.

Para cada proceso de extracción se colocaron 10 mL de LI y 10 mL de solución de Bi (III) en un vaso de precipitados de 30 mL según se muestra en la Figura 9. Se utilizó una barra magnética para provocar un mayor contacto entre las fases utilizadas, así como un pH-metro calibrado para el monitoreo de esta variable.

La cuantificación de las especies de interés se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica de flama (Figura 10) en las instalaciones del CEACA (Centro de Estudios Académicos Sobre Contaminación Ambiental) de la facultad de Química.



Figura 9. Equipo usado para los procesos de extracción y desextracción.



Figura 10. Equipo de absorción atómica de flama PERKIN ELMER AAnalyst 100 usado para la cuantificación de las especies de interés.

4. RESULTADOS

4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH.

Se determinó la capacidad de extracción de los líquidos iónicos derivados de fosfina, realizando un barrido a diferentes valores de pH. Los resultados del perfil de la eficiencia de extracción en función el pH utilizado en la solución acuosa para el líquido iónico Cyphos IL 104 (Cuadro 4) mostraron que se obtuvo un rendimiento de extracción que no se ve afectado por esta variable, llevándose a cabo una recuperación completa. Para el líquido iónico Cyanex 302 se observa que, a valores de pH de 1, 4 y 5 aún se tiene la presencia de Bi (III) en la solución acuosa después de los 40 minutos a los que se sometió la solución de alimentación.

Cuadro 4. Valores de la curva de calibración Bi (III).

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
0.5	0.003
1	0.009
3	0.032
6	0.068
9	0.108
12	0.141
15	0.175

En la Figura 11 se muestra la curva de calibración para el análisis del bismuto extraído a diferentes valores de pH.

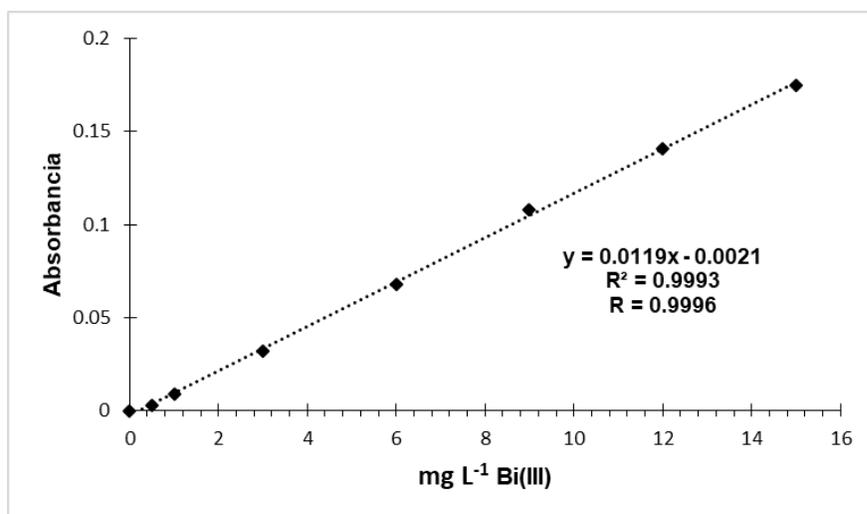


Figura 11. Curva de calibración para análisis de extracción de Bi (III) a diferentes valores de pH.

En el Cuadro 5 se muestran los resultados del cálculo de los límites de detección y de cuantificación para los casos presentados en este trabajo

Cuadro 5. Valores para cálculo de LD y LC.

$y (abs)$	$y_{calculada}$	$(y - y_{calculada})^2$
0	-0.0021	4.41×10^{-6}
0.003	0.00385	7.225×10^{-7}
0.009	0.0098	6.4×10^{-7}
0.032	0.0336	2.56×10^{-6}
0.068	0.0693	1.69×10^{-6}
0.108	0.105	9×10^{-6}
0.141	0.1407	9×10^{-8}
0.175	0.1764	1.96×10^{-6}
	Suma	2.10725×10^{-5}

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de los límites de detección y de cuantificación.

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{\sum(y - y_{calculada})^2}{n - 2}} \quad (7)$$

donde n es el número de valores para y

$$LD = \frac{3S_{x/y}}{m} \quad (8)$$

$$LC = \frac{10S_{x/y}}{m} \quad (9)$$

donde m es la pendiente de la ecuación asociada a la recta, por lo tanto, los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) se calculan en base a las ecuaciones 7, 8 y 9.

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{2.10725E - 05}{8 - 2}} = 0.00187$$

$$LD = \frac{3S_{x/y}}{m} = \frac{3(0.00187)}{0.0119} = 0.4725 \text{ mg L}^{-1}$$

$$LC = \frac{10S_{x/y}}{m} = \frac{10(0.00187)}{0.0119} = 1.5745 \text{ mg L}^{-1}$$

En el Cuadro 6 se muestran los resultados de la extracción a diferentes valores de pH para Cyphos 104 y Cyanex 302. En la Figura 12 se muestran los resultados graficados.

Cuadro 6. Análisis de extracción a diferentes valores de pH.

pH	Cyphos 104		Cyanex 302	
	mg L ⁻¹ de Bi (III) residuales (Fase acuosa)	%Extracción	mg L ⁻¹ de Bi (III) residuales (Fase acuosa)	%Extracción
1	ND	100	0.849	88.91
2	ND	100	ND	100
3	ND	100	ND	100
4	ND	100	2.613	65.86
5	ND	100	4.378	42.81

ND: no detectable, concentración original de Bi (III) 7.66 mg L⁻¹, agitación 40 minutos, concentración de ambos LI 0.1 mol L⁻¹.

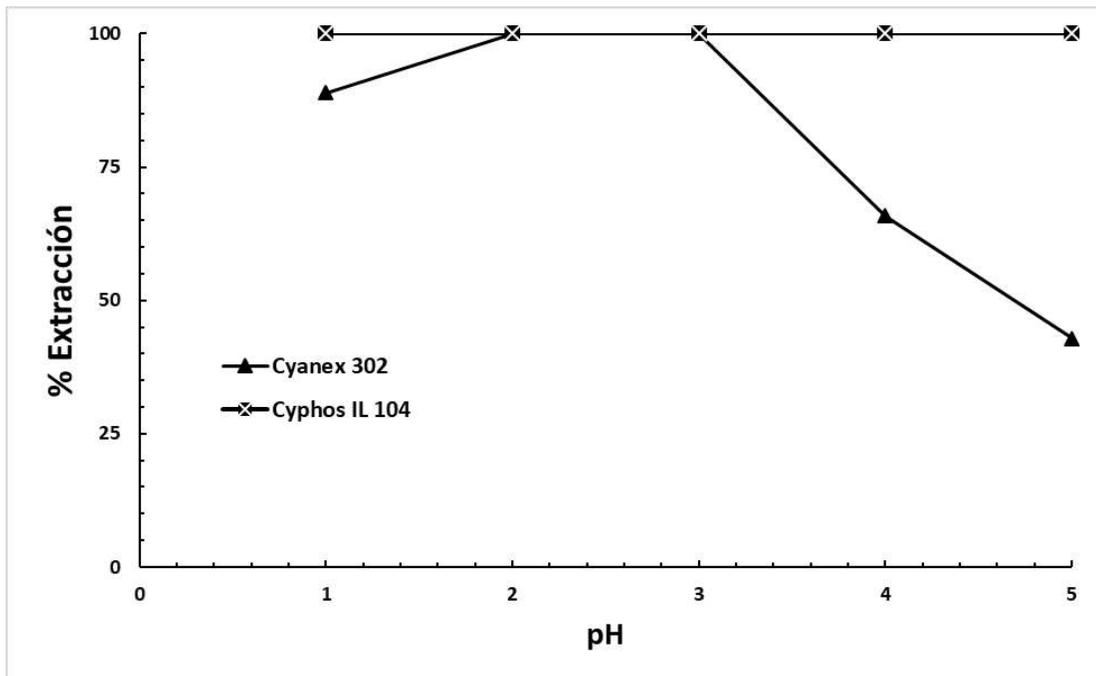


Figura 12. Curva de % Extracción vs pH para Cyanex 302 y Cyphos IL 104.

Basados en estos resultados se decidió trabajar usando el líquido iónico Cyphos IL 104 como agente extractante, ya que, como se muestra en el Cuadro 6, la extracción fue prácticamente cuantitativa en todos los valores de pH evaluados, mientras que para líquido iónico Cyanex 302 a valores de pH 1, 4 y 5 aún quedan trazas de bismuto en la fase acuosa. En función de dichos resultados, se eligió el pH de trabajo de 2, pues a este valor de pH se obtiene un elevado porcentaje de extracción al tiempo que es sencillo de controlar en términos experimentales.

4.2 Cinética de reacción

En los experimentos previos se utilizaron tiempos de agitación extremadamente largos para permitir que los sistemas de recuperación alcanzaran el equilibrio. Sin embargo, a partir de este punto se determinó el tiempo de contacto entre las fases que permitiera alcanzar el máximo de recuperación. Los valores de rendimiento de recuperación obtenidos en los diferentes experimentos, así como el valor de la constante de reparto se muestran en el cuadro 7.

Cuadro 7. Valores para análisis de cinética de reacción.

Tiempo (min)	Absorbancia registrada después de extracción	Concentración Bi (III) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	Volumen agregado para control de pH (L)	Concentración real Bi (III) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	D	%E
10	0.052	5.762	0.00055	5.759	0.775	43.65
20	0.003	0.911	0.0025	0.909	10.25	91.11
35	-0.001	ND	ND	ND	∞	100
45	-0.004	ND	ND	ND	∞	100
50	0	ND	ND	ND	∞	100

Los valores para D y %E fueron calculados según las ecuaciones 4 y 5 respectivamente. La concentración de la solución madre de bismuto (III) fue de 10.22 mg L⁻¹.

La curva de la Figura 13, muestra que a partir de un tiempo de aproximadamente 25 minutos se obtiene un porcentaje de extracción cercano al 100% y que en adelante no se ve reducido. En consecuencia, se eligió un tiempo de contacto entre las fases en agitación de 25 minutos como el óptimo para las condiciones utilizadas en este proceso en particular.

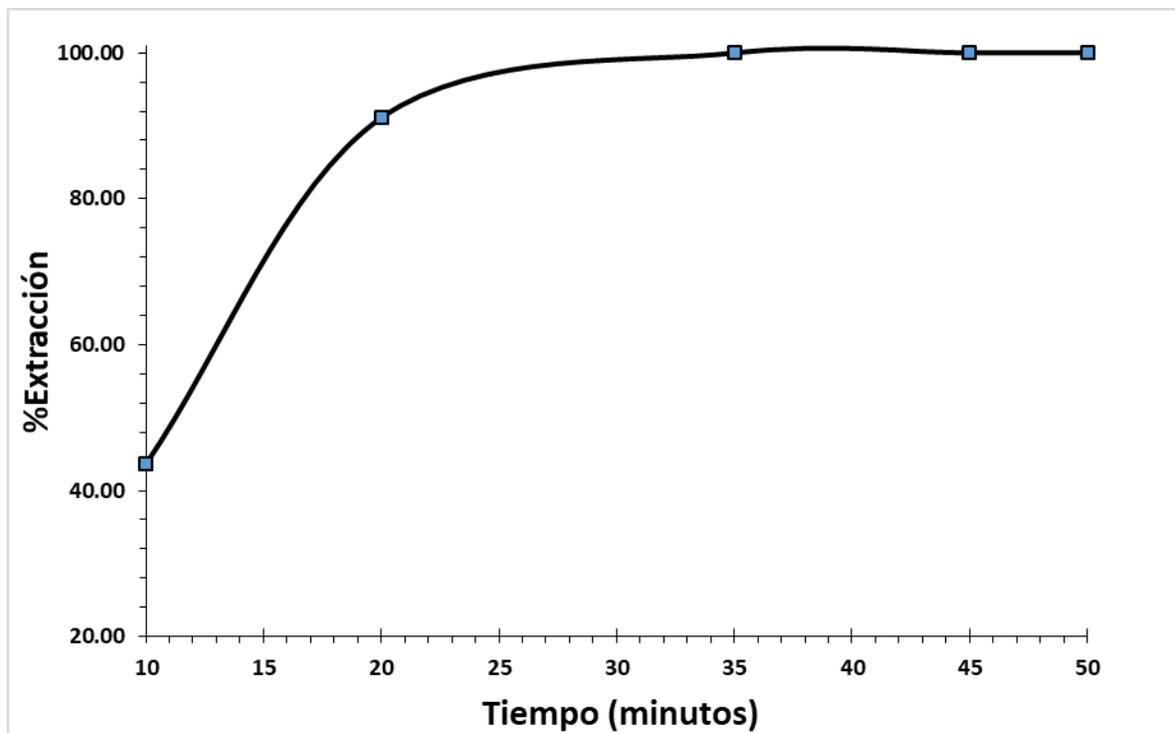


Figura 13. Curva %E vs Tiempo; [Cyphos 104]= 0.1225 mol L⁻¹

4.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico

Con el propósito de observar el efecto de la concentración del extractante teniendo como objetivo el de establecer si existía una diferencia significativa en el rendimiento de extracción de la especie metálica Bi (III) con el aumento de la concentración del líquido iónico se realizó la recuperación del ion metálico con diferentes concentraciones de LI durante 25 minutos y a un pH de 2. Los resultados obtenidos en dicha experimentación se muestran en el Cuadro 8

Cuadro 8. Valores para análisis de efecto de la variación en la concentración de Cyphos IL 104.

Cyphos 104 [mol L ⁻¹]	Absorbancia registrada	Concentración Bi (III) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	D (coeficiente de distribución)	% Extracción
0.03	0	ND	∞	100
0.06	-0.001	ND	∞	100
0.08	0.002	0.60	17.15	94.49
0.12	-0.001	ND	∞	100
0.18	-0.002	ND	∞	100
0.27	0.002	0.60	17.17	94.49

Los valores para D y %E fueron calculados según las ecuaciones 4 y 5 respectivamente, la concentración de la solución madre de bismuto (III) fue de 10.91 mg L⁻¹.

La Figura 14 muestra claramente que el porcentaje de extracción se mantiene constante exceptuando los puntos de concentración 0.08 mol L⁻¹ y 0.27 mol L⁻¹ de Cyphos IL 104 donde presenta una caída leve a un porcentaje de extracción de 94.5%, sin embargo la variación que presenta no es significativa por lo que se decidió trabajar en la menor concentración posible con el motivo de economizar el gasto de reactivo para el proceso de extracción siendo así 0.025 mol L⁻¹ la concentración de Cyphos IL 104 la elegida para trabajar como condición óptima.

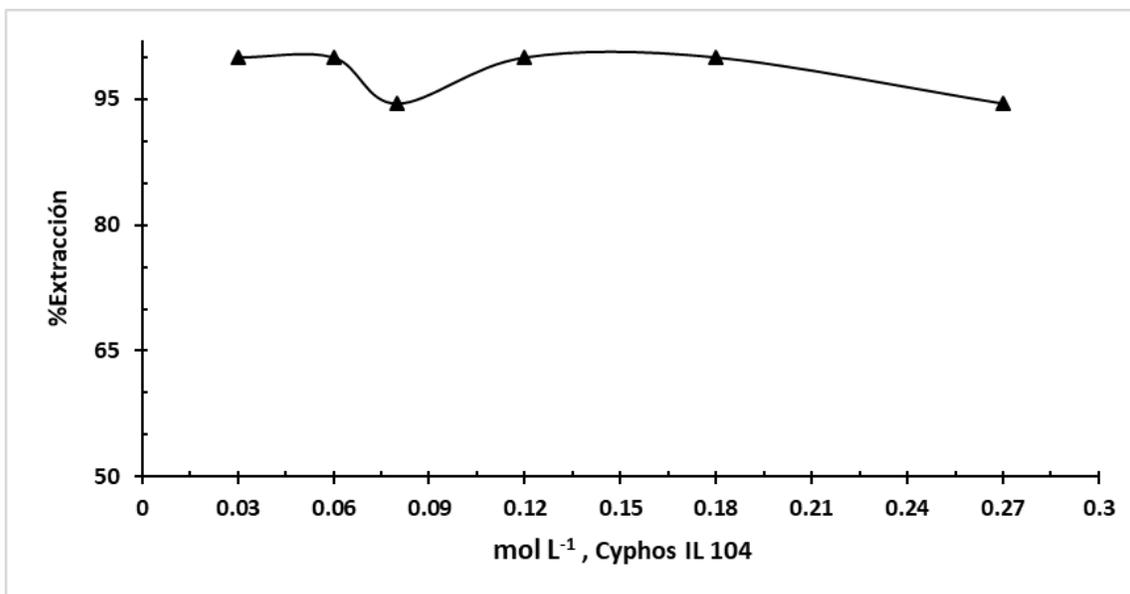


Figura 14. Curva %E vs [mol L⁻¹] de Cyphos 104; [Bi (III)]= 10.91 mg L⁻¹.

4.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica

Se evaluó el efecto de la concentración límite de Bi (III) definida como la capacidad máxima de acarreamiento del extractante a una cierta concentración de trabajo para el líquido iónico en medio de tolueno. Para tal efecto se hizo variar la concentración de la especie metálica que fue sometida al proceso de extracción. Los resultados de extracción para este punto se muestran en el Cuadro 9.

En la Figura 16 se observa que el porcentaje de extracción sigue una tendencia a disminuir a partir de concentraciones mayores a 20 mg L⁻¹ por lo que se tomó esta concentración como límite para las condiciones a las cuales se está llevando este proceso de extracción.

Cuadro 9. Valores para análisis de efecto de la variación de la especie metálica.

Bi (III) (mg L ⁻¹)	Absorbancia registrada	Concentración Bi (III) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	D (coeficiente de distribución)	%Extracción
1.23	-0.001	ND	∞	100
2.63	-0.002	ND	∞	100
9.82	-0.005	ND	∞	100
20.60	-0.005	ND	∞	100
41.73	0.001	2.99	12.94	93
73.42	0.005	10.04	6.32	86
98.06	0.017	31.6	2.15	68

[Cyphos 104]= 0.025 mol L⁻¹

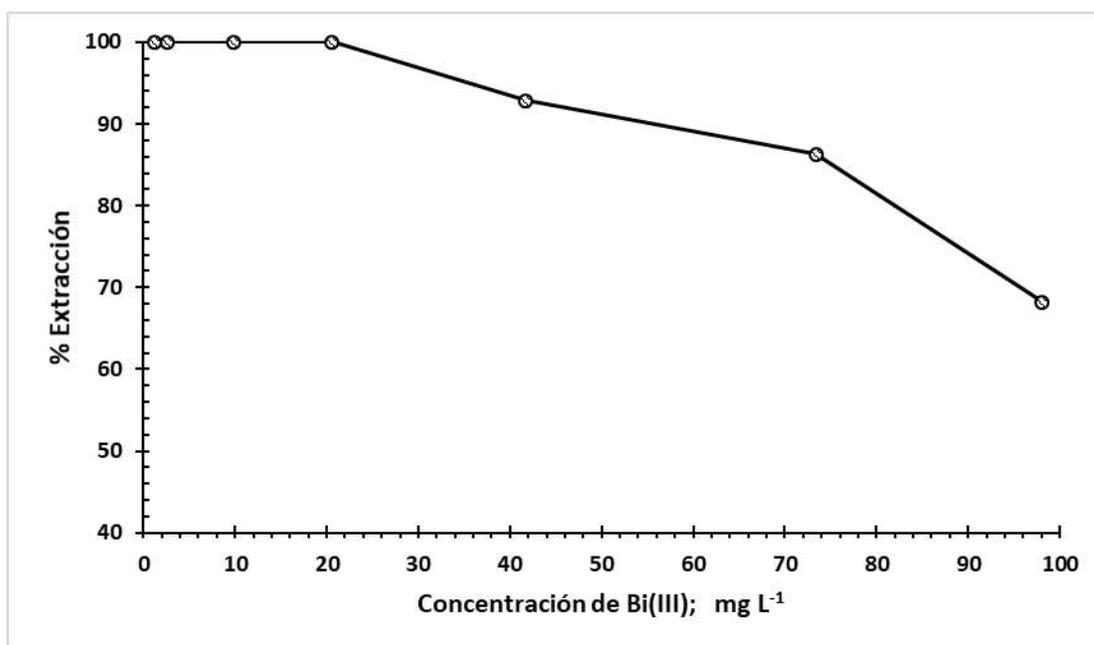


Figura 15. Curva %E vs [mg L⁻¹] de Bi (III); [Cyphos 104]=0.025 mol L⁻¹; pH 2.

4.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II)

Como se expuso en la parte de antecedentes, el bismuto, se obtiene principalmente como subproducto del refinado de metales como plomo, cobre, oro, plata y estaño. Por lo que en este estudio es importante evaluar el efecto que tienen estas especies metálicas para el proceso de extracción, debido al alcance del presente trabajo sólo se abordó el efecto de la presencia de la especie metálica Cu (II) cuyos resultados se exponen en los Cuadros 10 y 12 a continuación.

Cuadro 10. Valores para análisis de efecto de Cu (II) en el proceso de extracción, análisis de Bi (III).

Cu (II) (mg L ⁻¹) Inicial	Bi (III) (mg L ⁻¹) Inicial	Absorbancia registrada de Bi (III)	Concentración Bi (III) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	D (coeficiente de distribución)	%Extracción Bi (III)
0.94	18.10	0.017	2.14	7.44	88.16
5.21	15.00	-0.006	ND	∞	100.00
10.64	17.26	-0.005	ND	∞	100.00
21.18	17.38	-0.011	ND	∞	100.00
48.55	12.86	-0.004	ND	∞	100.00
76.93	21.67	-0.007	ND	∞	100.00
99.90	16.90	-0.007	ND	∞	100.00

[Cyphos 104] 0.028 mol L⁻¹

La concentración real de Bismuto en las soluciones preparadas se muestra en la segunda columna del cuadro 10 la cual fue determinada por espectroscopía de absorción atómica. La última columna del cuadro 10 corresponde al porcentaje de extracción del Bi (III) en la presencia de Cu (II) para cada respectiva concentración.

Para el análisis de Cu (II) se preparó una curva de calibración con 7 estándares en un intervalo de concentraciones de 0.5 mg L⁻¹ hasta 15 mg L⁻¹ según los valores del intervalo lineal reportados por el fabricante del equipo (ver Figura 17), así como una longitud de onda usada de 324.8 nm con un slit de 0.7 nm.

Cuadro 11. Valores de la curva de calibración Cu (II).

mg L ⁻¹ Cu (II)	Absorbancia
0	0
0.5	0.021
1	0.04
3	0.112
6	0.238
9	0.331
12	0.449
15	0.555

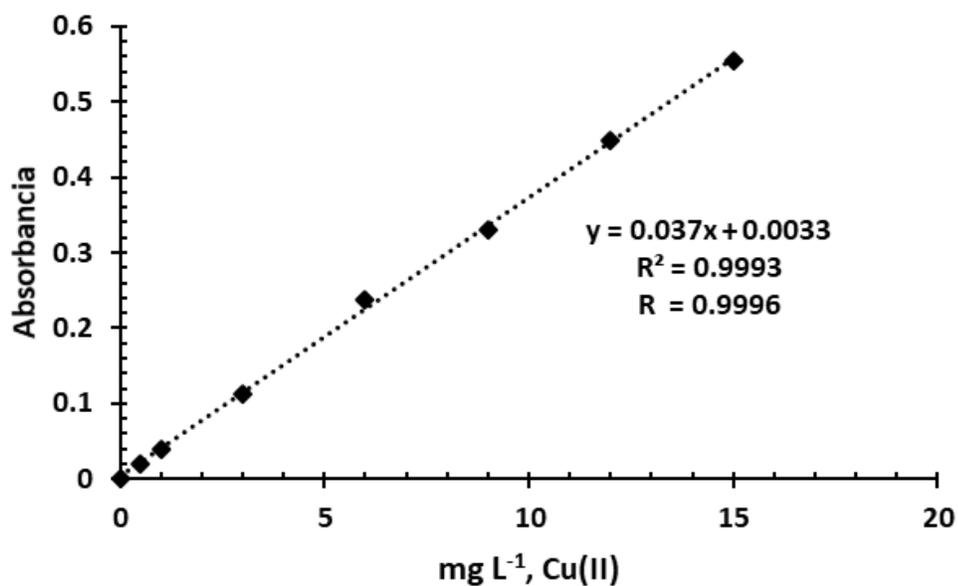


Figura 16. Curva de calibración para análisis de Cu (II) como contaminante.

En el Cuadro 12 se muestran las concentraciones de Cu (II) después de la extracción, así como su respectivo porcentaje de extracción.

Cuadro 12. Valores para análisis de efecto de Cu (II) en el proceso de extracción, análisis de Cu (II).

Cu (II) (mg L ⁻¹)	Absorbancia registrada	Concentración Cu (II) fase acuosa después de extracción (mg L ⁻¹)	D (coeficiente de distribución)	%Extracción Cu (II)
0.94	0.030	0.722	0.30	23.05
5.21	0.184	4.884	0.07	6.23
10.64	0.344	9.208	0.16	13.46
21.18	0.057	18.142	0.17	14.35
48.55	0.135	44.493	0.09	8.35
76.93	0.201	66.791	0.15	13.18
99.90	0.265	88.412	0.13	11.50

[Cyphos 104]= 0.028 mol L⁻¹

Los valores de concentración que se encontraban fuera del intervalo lineal, es decir, a partir de 15 mg L⁻¹ en adelante fueron diluidos y posteriormente se calculó la concentración real con la ayuda del factor de dilución. Las curvas del comportamiento de la coextracción de estas especies metálicas se muestran en la Figura 18.

Los resultados muestran que la presencia de la especie metálica de Cu (II) no produce una reducción considerable en la extracción del Bi (III) bajo las condiciones de trabajo seleccionadas. Y aunque existe una coextracción apreciable de Cu (II) por el líquido iónico, esto no muestra un efecto sobre la eficiencia de recuperación del Bi (III) como se determinó previamente.

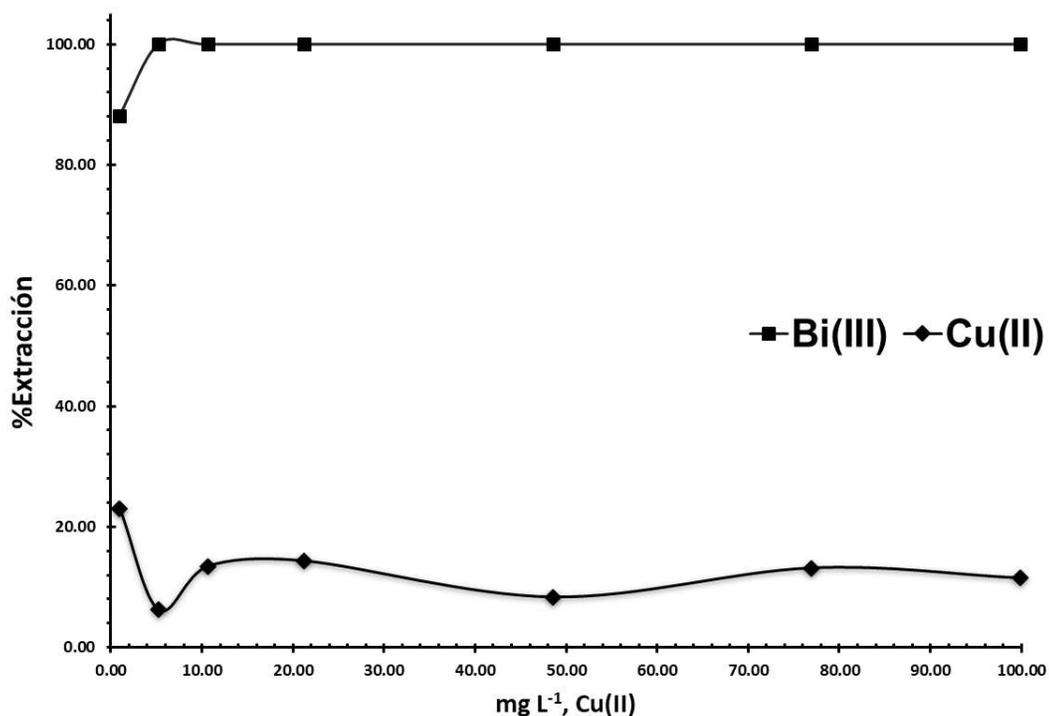
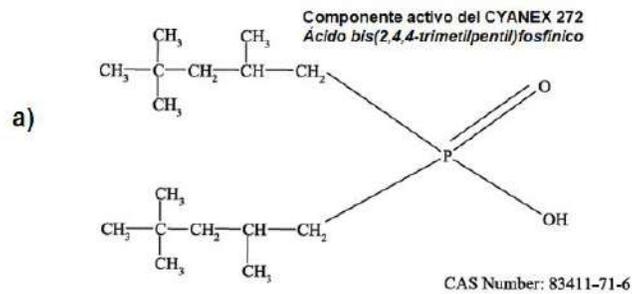


Figura 17. Curva %E de Bi (III) y Cu (II) vs [mg L⁻¹] de Cu (II); [Cyphos 104] 0.025 mol L⁻¹

El estándar de referencia en la literatura para la recuperación de Cu es el líquido iónico de nombre comercial Cyanex 272, este LI es de tipo aniónico en su recuperación y estructuralmente muy similar al LI utilizado en este trabajo pues se trata de la contraparte aniónica del Cyphos IL 104 como se muestra en la Figura 19.

Es en consecuencia necesario explicar porque en los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo, se encontró lo opuesto. Esto es, que el Cyphos IL 104 no tiene una recuperación significativa del ion metálico de Cu (II). La razón se haya en las condiciones experimentales que se utilizaron en la recuperación conjunta de Cu (II) y Bi (III). Como se reporta en literatura para un pH de 2 el porcentaje extracción para la especie en particular de Cu (II) con el agente extractante de CYANEX 272 es nula, como se muestra en la Figura 20 y el Cuadro 13.



CYPHOS IL 104

Trihexil(tetradecil)fosfonio bis-2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato

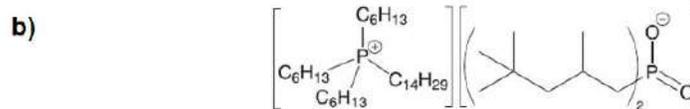


Figura 18. Estructura química de a) CYANEX 272 b) CYPHOS IL 104 (Cytec Industries Inc., 2013).

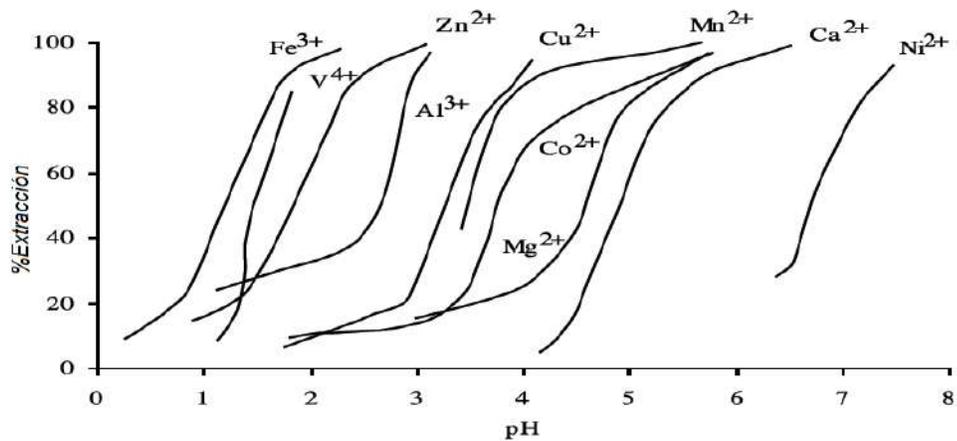


Figura 19. Extracción de metales mediante CYANEX 272 de soluciones de sulfato (Cytec Industries Inc., 2008).

Cuadro 13. Extracción de soluciones de sulfatos de un solo metal (Cytex Industries Inc., 2008)

Solvente: 0.6 M CYANEX 272 diluido en p-nonifenil en Kermac 470B Acuosa: 0.015 M de metal como sulfato Temperatura: 50°C Control de pH: NH ₄ OH ó H ₂ SO ₄ Tiempo de contacto: 5 minutos A/O: 1					
Metal	% Extracción	pH	Metal	% Extracción	pH
Fe³⁺	8.8	0.25	Ni²⁺	27.6	6.33
	23.6	0.85		36.0	6.59
	61.2	1.33		53.2	6.72
	88.1	1.75		84	7.22
	98.7	2.31		92.8	7.47
Zn²⁺	14.6	0.90	Mg²⁺	14.5	3.0
	24.2	1.42		29.7	4.20
	53.3	1.88		67.1	4.76
	87.7	2.40		82.0	4.99
	99.4	3.08		97.4	5.81
Cu²⁺	<u>6.4</u>	<u>1.73</u>	Al³⁺	23.9	1.11
	<u>17.7</u>	<u>2.64</u>		41.9	2.50
	<u>21.7</u>	<u>2.90</u>		87.5	2.92
	73.9	3.56		97.2	3.14
	85.7	3.84			
	94.8	4.08			
Co²⁺	9.2	4.15	Mn²⁺	42.3	3.40
	19.0	4.53		86.1	3.96
	70.8	5.38		99.8	5.66
	99.8	6.52			
Ca²⁺	3.4	4.15	V⁴⁺	7.9	1.11
	20.4	4.53		21.1	1.34
	81.7	5.38		46.5	1.44
	99.6	6.52		85.1	1.81

Es posible calcular con ayuda de la Ecuación número 3 la fuerza iónica para las especies involucradas en la extracción que son de interés en este estudio, se presenta un ejemplo del cálculo realizado para una solución en particular de cada especie.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Las especies presentes en la solución son las siguientes:

- CuSO_4 $3.76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $4.58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{PR}_3\text{R}]^+ [\text{PR}_2]^-$ 0.028 mol L^{-1}
- HNO_3 1.19 mol L^{-1}

Las concentraciones en el equilibrio se resumen en el Cuadro 14.

Cuadro 14. Concentraciones en el equilibrio de las especies en la extracción.

	CuSO_4	→	Cu^{2+}	+	SO_4^{2-}
INICIO	$3.76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$		0		0
EQUILIBRIO	0		$3.76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$		$3.76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	→	Bi^{3+}	+	3NO_3^-
INICIO	$4.58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$		0		0
EQUILIBRIO	0		$4.58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$		$1.374 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
	$[\text{PR}_3\text{R}][\text{PR}_2]$	→	$[\text{PR}_3\text{R}]^+$	+	$[\text{PR}_2]^-$
INICIO	0.028 mol L^{-1}		0		0
EQUILIBRIO	0		0.028 mol L^{-1}		0.028 mol L^{-1}
	HNO_3	→	H^+	+	NO_3^-
INICIO	1.19 mol L^{-1}		0		0
EQUILIBRIO	0		1.19 mol L^{-1}		1.19 mol L^{-1}

En el Cuadro 15 se presentan las concentraciones de Cu (II) en las soluciones y la respectiva fuerza iónica. Estas fuerzas fueron empleadas en la sección 4.5.

Cuadro 15. Efecto de la variación del Cu (II) en la fuerza iónica de las soluciones.

mg L ⁻¹ , Cu (II)	Fuerza iónica, mol L ⁻¹
0.94	1.2183
5.21	1.2183
10.64	1.2184
21.18	1.2186
48.55	1.2190
76.93	1.2195
99.90	1.2199

4.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la velocidad de agitación

Se evaluó el efecto de la variación de la velocidad de agitación sobre el rendimiento de extracción. Se pusieron en contacto ambas fases a las condiciones óptimas ya determinadas, (5 mL de solución de Bi (III) de concentración 20 mg L⁻¹ con 5 mL de la solución de Cyphos 104 de concentración 0.025 mol L⁻¹ durante 25 minutos). Terminado el proceso de agitación y separadas las fases, se recuperó la fase acuosa para la determinación de la concentración de Bi (III) por absorción atómica. Las velocidades de agitación utilizadas (en rpm) fueron: 300, 450, 600, 750, 900, 1050, 1200, 1350 y 1500.

Para todas las velocidades probadas, la señal de Bi (III) en la fase acuosa se ubicó por debajo del límite de detección, lo que se traduce como una extracción cercana al 100%. Para estas condiciones y especies, la velocidad de agitación no es un factor que afecte de manera significativa el porcentaje de extracción de la especie metálica de interés.

Para la desextracción del Bi (III) se empleó en primer lugar HNO₃ como agente desextractante en distintas concentraciones. Se determinó la concentración de Bi (III) que fue recuperada en las soluciones de HNO₃ para de esta forma determinar el porcentaje de desextracción obteniendo los resultados mostrados en el Cuadro 16. En la Figura 21 se muestra el porcentaje de desextracción de Bi (III) como función de la concentración de ácido nítrico.

Cuadro 16. Tabla de porcentaje de desextracción.

HNO ₃ mol L ⁻¹	Abs en fase acuosa después de desextracción	Bi (III) [mg L ⁻¹] recuperado en la fase acuosa	Coefficiente de distribución D	%Desextracción DE
0.1	-0.007	0.00	0	0
0.5	-0.005	0.00	0	0
1	0.008	0.91	0.045	4.33
1.5	0.042	3.56	0.178	15.12
2	0.062	5.13	0.256	20.40
3	0.050	4.19	0.209	17.31

De igual manera que en la sección 4.5 se calculó la fuerza de las diferentes soluciones que se emplazaron en esta parte experimental, los resultados se muestran a continuación en Cuadro 17.

Como segunda prueba se utilizó como agente extractante ácido clorhídrico en las mismas concentraciones que se trabajó con el ácido nítrico, al ser cuantificado mediante absorción atómica se encontró que bajo en ninguna de las concentraciones utilizadas el ácido clorhídrico fue capaz de desextraer Bi (III) por lo que no puede emplearse para este proceso.

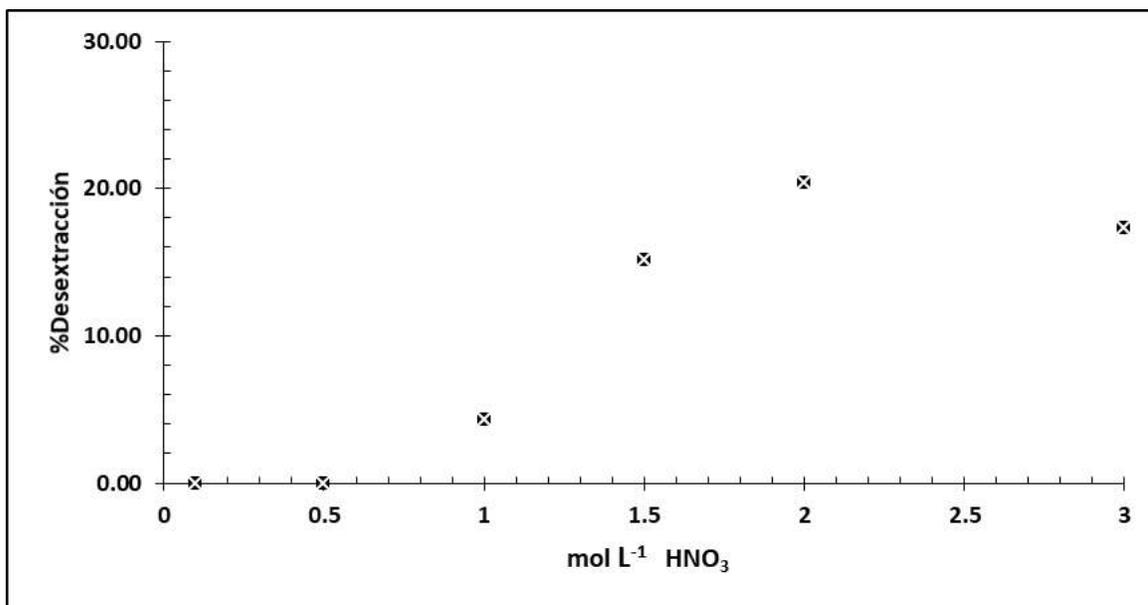


Figura 20. Curva % de desextracción de Bi (III) vs [HNO₃] mol L⁻¹ [Cyphos 104] 0.025 mol L⁻¹ [Bi (III)] 19.4 mg L⁻¹.

Cuadro 17. Fuerza iónica para las soluciones empleadas de HNO₃.

Fuerza iónica HNO ₃ (mol L ⁻¹)	
Concentración de la solución (mol L ⁻¹)	Fuerza iónica (mol L ⁻¹)
0.1	0.1252
0.5	0.5252
1	1.0252
1.5	1.5252
2	2.0252
3	3.0252

5. Discusión

5.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH

Los resultados de extracción para los dos líquidos iónicos utilizados como extractantes en los diferentes valores de pH se muestran en el cuadro 4. Para el agente extractante Cyphos IL 104 no existe una diferencia notable en la eficiencia de la extracción cuando se da la variación del pH ya que, en los distintos valores en que se trabajó, la concentración residual de Bi (III) en la fase acuosa quedó por debajo del límite de detección. Se establece por tanto que se obtuvo una extracción cuantitativa del ion de interés. Por otro lado, para el agente extractante Cyanex 302 se detectaron valores de concentración de Bi (III) residual en la fase acuosa por arriba del límite de cuantificación. Esto indica que la eficiencia del proceso con este agente extractante es menor que la encontrada con el Cyphos IL 104. La diferencia en el comportamiento de ambos líquidos iónicos, en términos estructurales, solo puede originarse en la sustitución del oxígeno (Cyphos 104) por el azufre (Cyanex 302) en el carbonilo. Es posible que la mayor densidad de carga del oxígeno permita que la carga del anión desprotonado quede localizada de forma más puntual que en el azufre y que así pueda extraer de mejor manera a la especie de Bi (III). Los valores de pH cuando se trabajó con Cyanex 302 donde el porcentaje de extracción bajó en comparación con el Cyphos IL 104 fueron a los más altos que se trabajaron, es decir, valores de pH 4 y 5, así como a pH 1.

El progresivo descenso en el porcentaje de extracción de la especie Bi (III) a valores bajos de pH, puede ser debido a una competencia del ion hidrógeno con la especie de interés (en este caso Bi (III)) para reaccionar con el Cyanex 302, lo mismo se esperaría que pudiera suceder a valores de pH altos, pero ahora la competencia sería con el ion hidróxido. Debido a estos resultados se decidió trabajar en un valor de pH igual a 2 puesto que, además, es un valor de fácil control a nivel experimental y es un pH común de desperdicios en la industria donde se suele encontrar presente el Bi (III).

5.2 Cinética de reacción

Generalmente, concentraciones de especies metálicas altas requieren periodos mayores de extracción, para este punto del trabajo experimental fueron evaluados 5 tiempos de extracción (10, 20, 35, 45, y 50 minutos) bajo las mismas condiciones: solución de alimentación de 10.22 mg L^{-1} Bi (III), concentración inicial de Cyphos 104 de $0.1225 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=2$ controlado por adiciones medidas de HCl y NaOH, volúmenes de 10 mL de la fase que contiene a la especie metálica Bi (III) y 10 mL de fase extractante Cyphos IL 104. El gráfico mostrado en la figura 11 permite observar que, por encima de los 25 minutos, la eficiencia de extracción permanece constante por lo que puede decirse que el equilibrio de extracción se alcanzó entre las dos fases. Se encontró el tiempo mínimo de contacto entre las fases en el cual tenemos el mejor porcentaje de extracción y se definió como 25 minutos, valor que fue empleado para cada experimento subsecuente. Este valor de tiempo de contacto se ve sin embargo afectado por la velocidad de agitación a la cual fue sometido el medio durante el proceso de agitación. Se encontró que dicha variable. La optimización del tiempo de agitación es de especial importancia, ya que va a definir el gasto energético del proceso, mismo que se verá reflejado en términos económicos cuando se habla del uso de cualquier equipo en general.

5.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico

Cabe resaltar la importancia de realizar este tipo de pruebas donde su finalidad es determinar las menores concentraciones posibles de líquido iónico (o agentes extractantes en general) a las cuales se mantienen los máximos niveles de extracción, esto ligado a cuestiones de rendimiento y económicas, ya que nos permite disminuir el consumo de reactivo, y cuestiones ambientales ya que así se reduce el impacto que los desechos puedan generar al final del proceso.

La Figura 11 permite observar que para los valores de concentración de líquidos iónicos con los que se trabajó, el porcentaje de extracción permaneció cercano al 100% a excepción del tercer punto de la curva correspondiente a 0.08 mol L^{-1} . Se

puede considerar esta disminución en el porcentaje de extracción a factores ajenos a la concentración del líquido iónico como algún error en la lectura de la muestra en el momento de la cuantificación o algún contaminante de la especie que pudo aumentar la concentración. Al no existir una diferencia en la eficiencia de extracción con soluciones de mayor concentración de líquido iónico se definió como concentración de trabajo del Cyphos IL 104 la más baja empleada en el experimento y con la cual se había obtenido el mayor porcentaje de extracción, es decir, a partir de este punto la concentración de las soluciones de Cyphos IL 104 fue de 0.025 mol L^{-1} .

5.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica

En este punto del experimento se evaluó la capacidad de acarreamiento del líquido iónico en función de la concentración de la especie metálica Bi (III). Se trabajó con los parámetros ya establecidos, concentración de Cyphos IL 104 de 0.025 mol L^{-1} , $\text{pH}=2$ y 25 minutos de tiempo de extracción. El intervalo de concentraciones probadas de Bi (III) abarcó desde 1 hasta 100 mg L^{-1} , los valores de concentraciones exactas, así como los porcentajes de extracción asociados a cada una se muestran en el cuadro 9. Con base en los resultados mostrados en dicho cuadro y en la Figura 14, se aprecia que a partir de una concentración de 20 mg L^{-1} de Bi (III) el porcentaje de extracción comienza a disminuir del 100% que presentaba para concentraciones menores. En este punto se propone una posible saturación de la especie metálica de tal forma que el líquido iónico no puede seguir extrayendo una mayor concentración del Bi (III) en la concentración utilizada de extractante. Se define 20 mg L^{-1} como la concentración óptima de trabajo que se utilizó para el resto de los estudios. De igual manera el diagrama de la Figura 22 muestra las especies presentes en solución a las condiciones de trabajo. Se observa que el punto de 40 mg L^{-1} (0.1025 mM) en el cual comienza a decaer la eficiencia de extracción coincide con la aparición de un complejo metálico sólido el cual si bien no es posible detectar a simple vista su formación limita la cantidad de Bi (III) o complejos disponibles para su extracción. Este punto coincide con la disminución en la concentración del complejo metálico

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$. Dicha especie se propone como la especie realmente extraíble por el líquido iónico pues solo deja una carga positiva con la cual el fosfato del anión puede interactuar en proporción directa. Otra posible alternativa que puede explicar esta disminución del porcentaje de extracción es que cierta cantidad del anión del LI se esté protonando debido al medio ácido donde en el que se encontraba la solución, por lo que una parte del LI se protona y el resto queda libre para extraer a la especie metálica. Al elevarse la concentración de especies metálicas en el medio y con la constante protonación de la contraparte aniónica, deberá existir un punto en el cual sea insuficiente la cantidad de LI para mantener la eficiencia de extracción constante en sus máximos niveles como se representa en la Figura 23.

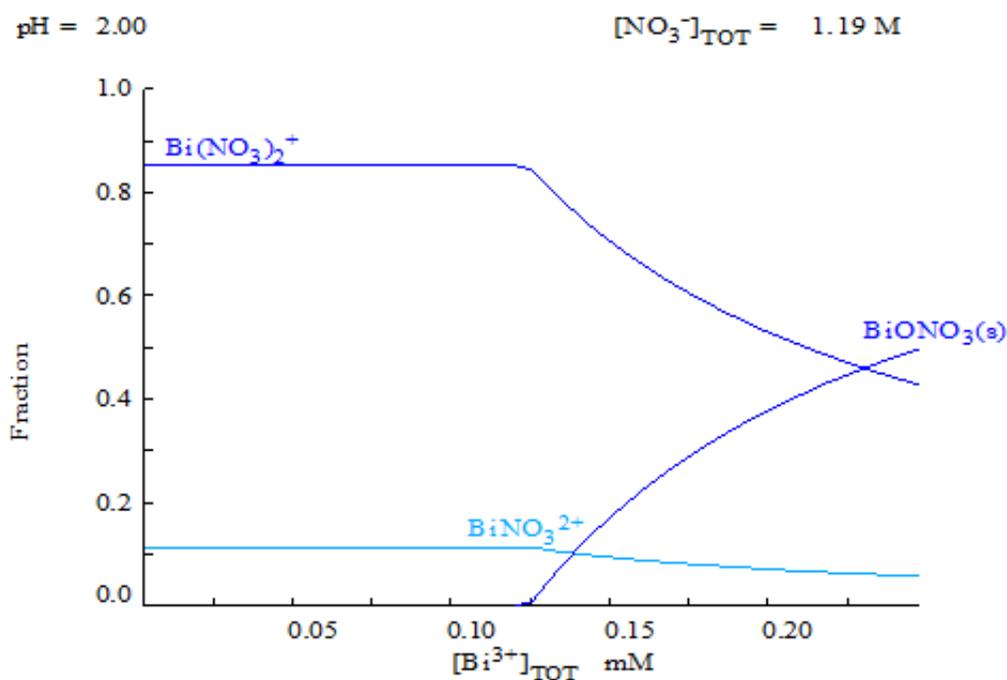


Figura 21. Diagrama de distribución de especies para Bi (III) bajo las condiciones del punto 4.4 (Software HYDRA/MEDUSA, 2016).

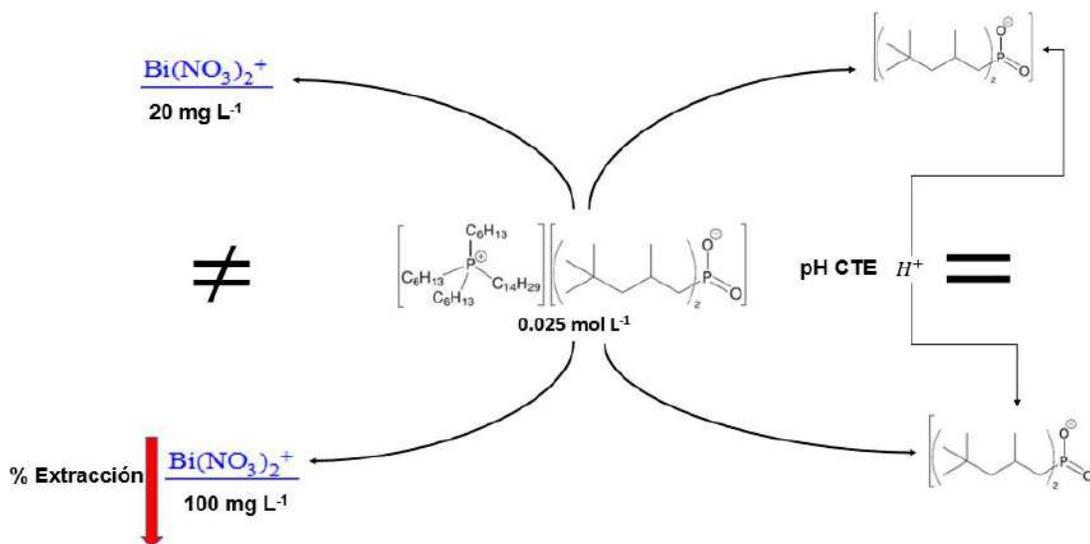


Figura 22. Diagrama del mecanismo de reacción propuesto para la extracción de Bi (III) con Cyphos IL 104.

Para tratar de explicar lo expuesto en el último párrafo se hizo un análisis de la cantidad real de moles de cada especie de interés que hay en el medio con las distintas mezclas que se trabajó, así como la proporción en moles que guardan el agente extractante (Cyphos IL 104) y la especie metálica a extraer (Bi (III) en las formas presentes). El Cuadro 18 mostrado abajo nos permite observar esta relación.

Tomando en consideración la relación de moles de Cyphos IL 104-Bi (III) que se tiene en la solución podría resultar extraño un decaimiento en el porcentaje de extracción ya que todo el tiempo se tiene una relación mucho mayor de incluso varios ordenes de magnitud por parte del agente extractante, sin embargo, debemos retomar lo que se representó en la Figura 23 sobre el mecanismo de reacción ya que parte del Cyphos IL 104 se va a encontrar en forma protonada. En los 4 primeros puntos de la curva mostrada en la Figura 15 se tiene un 100% de eficiencia de extracción, lo que indica que, aunque el líquido iónico se está protonando, el restante es suficiente para extraer las demás especies del Bi (III).

Cuadro 18. Relación cantidad de moles presentes agente extractante y especie de interés para el punto 4.4.

Moles de Bi(III) (sin diferenciar como se encuentran complejados)	Moles de Cyphos IL 104 utilizados para extraer	Relación mol Cyphos IL 104-mol Bi(III)
3.11×10^{-8}	2.4×10^{-4}	8038 a 1
6.65×10^{-8}	2.4×10^{-4}	3759 a 1
2.48×10^{-7}	2.4×10^{-4}	1008 a 1
5.21×10^{-7}	2.4×10^{-4}	479 a 1
1.05×10^{-6}	2.4×10^{-4}	238 a 1
1.85×10^{-6}	2.4×10^{-4}	135 a 1
2.48×10^{-6}	2.4×10^{-4}	100 a 1

Sin embargo, a partir del punto 5 en adelante comienza a decaer el porcentaje de extracción, lo que indica que para estas cantidades de Bi (III) ya no es suficiente el líquido iónico sin protonar. Basados en esto, y suponiendo que la cantidad de líquido iónico que se protona es constante, podemos por diferencia calcular la cantidad de moles de Cyphos IL 104 que se están protonando, restando a la concentración de Cyphos IL 104 donde comenzó a existir un cambio en el porcentaje de extracción menos la concentración de Bi (III) que reaccionó realmente (que es la resta de la concentración de Bi (III) original menos lo que no reaccionó y detectamos en la solución acuosa después de la extracción). Esto arroja que la cantidad promedio de Cyphos IL 104 protonado en cada punto a estas condiciones de trabajo es de 2.48×10^{-4} moles lo que significa que la cantidad real de líquido iónico que reacciona para extraer Bi (III) es de tan sólo 2×10^{-6} moles tomando en cuenta estas consideraciones el Cuadro 18 se modificarían las relaciones mol-mol como se muestra en el Cuadro 19.

Cuadro 19. Relación cantidad de moles reales presentes agente extractante y especie de interés para el punto 4.4.

Moles de Bi(III) (sin diferenciar como se encuentran complejados)	Moles reales de Cyphos IL 104 utilizados para extraer	Relación mol Cyphos IL 104-mol Bi(III)
3.11×10^{-8}	2×10^{-6}	64 a 1
6.65×10^{-8}	2×10^{-6}	30 a 1
2.48×10^{-7}	2×10^{-6}	8 a 1
5.21×10^{-7}	2×10^{-6}	4 a 1
1.05×10^{-6}	2×10^{-6}	2 a 1
1.85×10^{-6}	2×10^{-6}	1 a 1
2.48×10^{-6}	2×10^{-6}	1 a 1

Con los resultados del Cuadro 19 es posible observar la relación real entre nuestras dos especies de interés y es posible sustentar lo expuesto en párrafos anteriores. Se puede observar que cuando la relación de 2 moles de Cyphos por 1 mol de Bi (III) se comienza a dar coincide con el decaimiento del porcentaje de extracción lo que habla de que debe de existir al menos una relación 3 a 1. Esto tiene relación con las especies que están presentes en estas condiciones como las mostradas en la Figura 22; existe la presencia de la especie BiNO_3^{2+} y de la especie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$, dichas especies con carga +2 y +1 respectivamente son las que se espera que reaccione el anión del Cyphos IL 104 con carga más +1 lo que hace lógico pensar que para una extracción del 100% necesitamos conservar una relación 3 a 1. Al perderse esta relación, al líquido iónico sólo le es posible llevarse a una especie, ya sea que dos aniones se enlacen a la especie BiNO_3^{2+} , un anión se enlace a la especie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$ o una combinación de ambas.

5.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II)

Los resultados de la Figura 17 muestran que la presencia de la especie metálica de Cu (II) no tiene un efecto considerable en la extracción del Bi (III) a las condiciones de trabajo seleccionadas. Existe una coextracción de Cu (II) por el líquido iónico aunque esto no influye en la eficiencia de recuperación del Bi (III). En este punto es necesario señalar que el estándar de referencia en la literatura para la recuperación de Cu es el líquido iónico de nombre comercial Cyanex 272, que estructuralmente es la parte aniónica del Cyphos IL 104 como se muestra en la Figura 19. En consecuencia, se podría esperar que con el Cyphos 104 se tuviera un porcentaje de coextracción elevado para ambas especies metálicas. Sin embargo, se consultaron estudios anteriores para la extracción de Cu (II) en el mismo medio que las del presente trabajo y, como se se muestra en el Cuadro 14 y la Figura 18, se reporta un bajo coeficiente de extracción para la especie Cu (II) en un intervalo de pH de 0 a 2 donde prácticamente es despreciable o nula la cantidad de Cu (II) que se puede extraer con el líquido iónico lo que coincide con las observaciones halladas en la presente experimentación. Por otro lado, en un pH por encima de 2 y hasta 4 se pueden llegar a tener porcentajes de extracción de Cu (II) por encima del 90% según lo reportado (Cytec Industries Inc., 2008), lo que indica que el proceso puede hacerse selectivo para este estudio en particular de las especies Bi (III) y Cu (II) con un control adecuado del pH de trabajo.

Los diagramas de distribución para cada una de estas especies metálicas se muestran en las Figuras 24 y 25 y se puede apreciar que para ambos casos permanecen constantes las especies metálicas en la solución en todo el intervalo de concentraciones a las cuales se trabajó, coincidiendo, así como lo observado en la Figura 17. Se tiene la presencia de dos complejos metálicos adicionales bajos estas condiciones para el Cu (II) se forma el complejo CuNO_3^+ con una fracción molar de aproximadamente 0.7 mientras que para el Bi (III) se tiene la formación del complejo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$ con una fracción molar de aproximadamente 0.85 y son dichas especies las que se esperaba competirían por el LI ya que poseen la carga +1 que

compensaría la carga de la contraparte aniónica del LI suponiendo una reacción 1:1. Esto explica el comportamiento constante de la coextracción de ambas especies pero siempre con rendimiento mayor para las especies de Bi (III) ya que se encuentra en mayor proporción el complejo resultante. En el mismo diagrama se puede observar que el catión Cu^{2+} , a las condiciones de pH utilizadas, se encuentra presente en cantidades muy bajas por lo que se puede explicar los porcentajes de extracción tan bajos a este pH y con esta familia de LI.

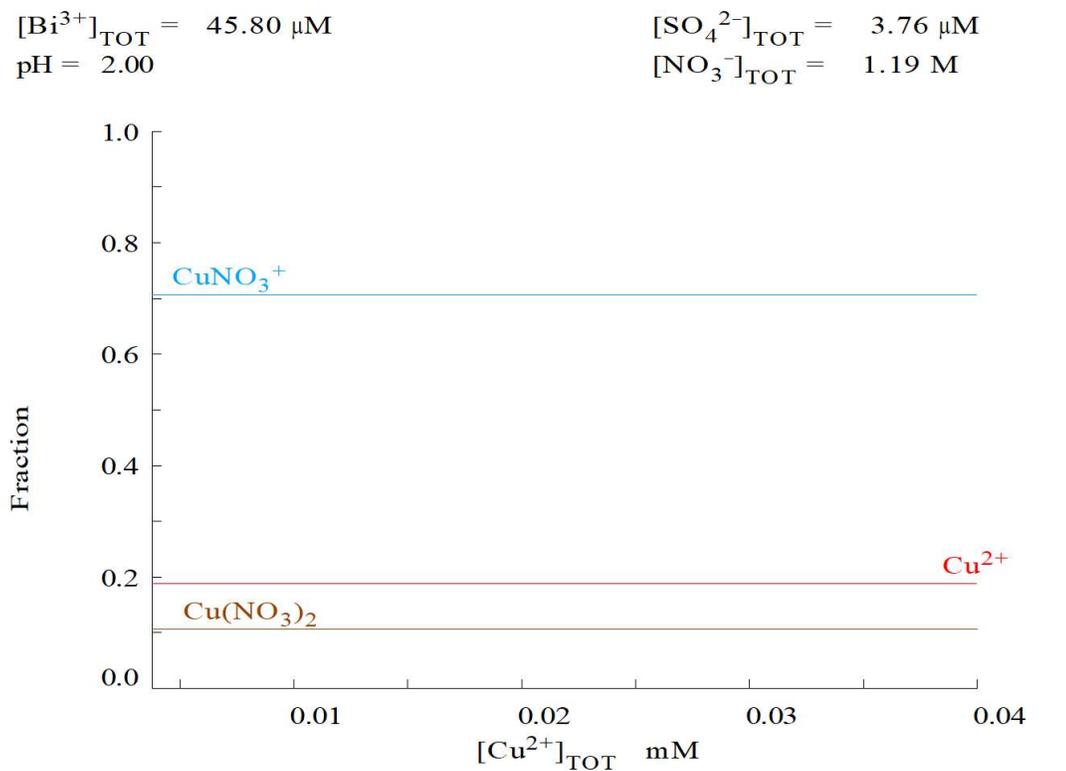


Figura 23. Diagrama de distribución de especies para Cu (II) a las condiciones de trabajo. Cyphos IL 104: 0.028 mg L^{-1} ; $\text{pH}=2$ (Software HYDRA/MEDUSA, 2016).

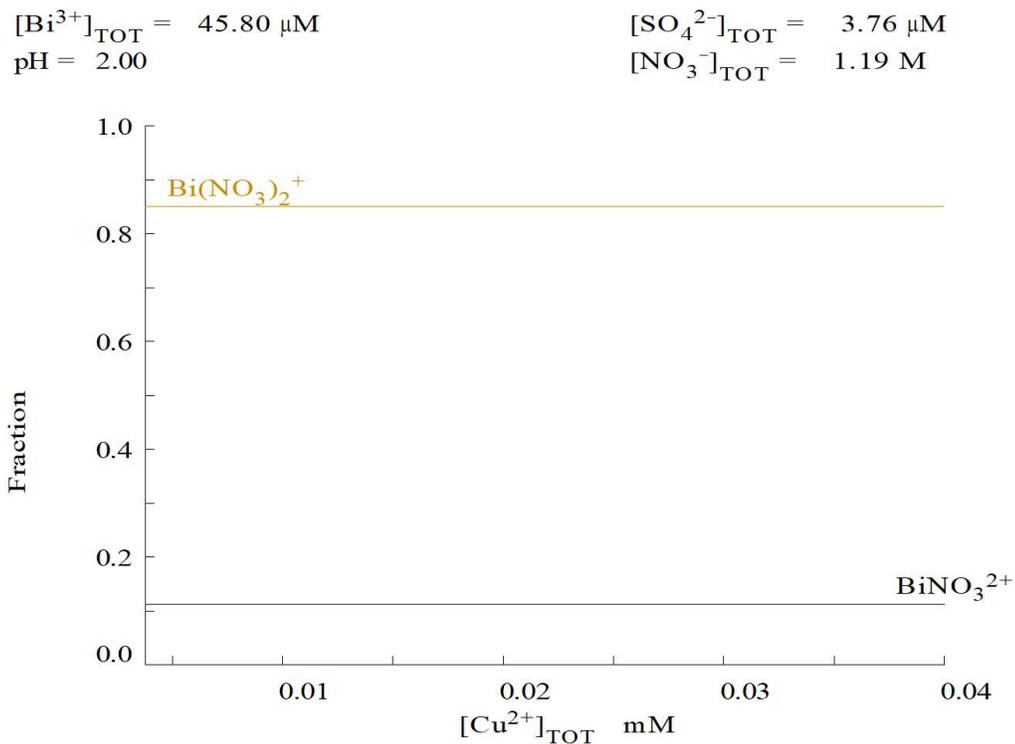


Figura 24. Diagrama de distribución de especies para Bi (III) a las condiciones de trabajo (Software HYDRA/MEDUSA, 2016).

5.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación

Se evaluó el porcentaje de extracción variando la agitación del proceso trabajándose a 300 450, 600, 750, 900, 1050, 1200, 1350 y 1500 rpm con las condiciones ya establecidas anteriormente (pH 2; tiempo de agitación de 25 minutos; Cyphos IL 104: 0.025 mg L⁻¹; Bi (III) 20 mg L⁻¹; tiempo desextracción= 25 minutos). Para todos los puntos evaluados no se detectó la especie metálica Bi (III) en la fase acuosa después del proceso de extracción por lo que se obtuvo un rendimiento de extracción del 100% en todo el intervalo de trabajo lo que indica que bajo estas condiciones no existe una dependencia entre el porcentaje de extracción de Bi (III) y la velocidad de agitación axial.

Para el proceso de desextracción se trabajó con dos ácidos como agentes desextractantes; ácido clorhídrico y ácido nítrico puesto que ambos han sido reportados en la literatura para estos propósitos y al tiempo que son de bajo costo y amplia utilización.

Se trabajó con ácido nítrico en concentraciones de 0.1 hasta 3 mol L⁻¹ y los valores de los porcentajes de desextracción obtenidos se encuentran reportados en el Cuadro 15. En segundo lugar se empleó ácido clorhídrico obteniéndose resultados negativos ya que se trabajó con las mismas concentraciones usadas para el ácido nítrico pero para este desextractante no se logró recuperar especie metálica en ningún punto, no se obtuvo presencia de Bi (III) en la fase acuosa después del proceso de desextracción por lo que se descarta al ácido clorhídrico como posible agente desextractante para esta especie metálica.

La Figura 20 permite observar que es hasta concentraciones elevadas de 1 mol L⁻¹ que el ácido nítrico tiene la capacidad de desextraer al bismuto. También es posible observar que hay una tendencia directamente proporcional entre el porcentaje de desextracción y la concentración del ácido nítrico hasta 2 mol L⁻¹ punto en el cual se alcanzó el máximo de desextracción que fue de 20.40% a partir de 2 mol L⁻¹. En tal punto se rompe la tendencia proporcional y, aunque la concentración de ácido nítrico continúa aumentando, el porcentaje de extracción cae a niveles más bajos. A pesar de que sí es posible desextraer al ion de interés con ácido nítrico el porcentaje de rendimiento es bajo por lo que se necesitaría evaluar si el uso de un mayor número de ciclos de desextracción es útil para recuperar al metal o, si, por el contrario, es necesario evaluar otras alternativas como agentes desextractantes que brinden un porcentaje de extracción cuantitativamente aceptable.

6. Conclusiones

De los dos líquidos iónicos empleados para la extracción, de nombre comercial Cyanex 302 y Cyphos IL 104, aquel que presentó los mejores resultados de extracción en el intervalo de pH de trabajo fue el Cyphos 104 por lo que se le empleó como principal agente extractante para la recuperación del catión de Bi (III).

Las condiciones ideales para obtener el máximo porcentaje de extracción de la especie metálica Bi (III) empleando el líquido iónico Cyphos IL 104 se describen a continuación.

El pH de trabajo en el cual se obtienen los mejores porcentajes de extracción quedó definido como un valor de 2, ya que a pesar de que se obtuvieron eficiencias de extracción del 100% en todos los pH evaluados (del 1 al 5), el pH 2 representa un valor fácil de controlar en el proceso, para el Cyanex 302 el progresivo descenso en el porcentaje de extracción de la especie Bi (III) a valores bajos de pH, puede ser debido a una competencia del ion hidrógeno con la especie de interés (en este caso Bi (III)) para reaccionar con el Cyanex 302, lo mismo se esperaría que pudiera suceder a valores de pH altos pero ahora la competencia sería con el ion hidróxido.

El tiempo mínimo para alcanzar el equilibrio de recuperación se estableció en 25 minutos, a partir de este tiempo de contacto entre las fases acuosa y orgánica los valores obtenidos fueron del 100% en el porcentaje de eficiencia.

La concentración de trabajo del Cyphos IL 104 en esta experimentación se estableció como 0.025 mol L^{-1} al ser la menor concentración a la cual se obtuvieron los mejores resultados de extracción, por encima de esta concentración los valores de extracción permanecen constantes en 100% por lo que se optó por trabajar en el valor de menor concentración buscando hacer el proceso de extracción más económico.

Se determinó que es posible extraer hasta 20 mg L^{-1} de la especie metálica Bi (III) obteniendo una eficiencia de extracción del 100%. Concentraciones mayores a 20 mg L^{-1} presentan una disminución en el porcentaje de extracción y en base al

análisis de los resultados se concluye que para mantener el 100% de eficiencia a estas condiciones debe de existir al menos una relación molar 3 a 1 (Cyphos 104 – Bi (III)). Esto tiene relación con las especies que están presentes en estas condiciones ya que como se expuso en la Figura 22; existe la presencia de la especie BiNO_3^{2+} y de la especie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$, dichas especies con carga +2 y +1 respectivamente son las que se espera que reaccione el anión del Cyphos IL 104 con carga más +1 lo que hace lógico pensar que para una extracción del 100% necesitamos conservar una relación 3 a 1. Al perderse esta relación, al líquido iónico sólo le es posible llevarse a una especie, ya sea que dos aniones se enlacen a la especie BiNO_3^{2+} , un anión se enlace a la especie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2^+$ o una combinación de ambas; además sumado a que en el punto de 40 mg L^{-1} (0.1025 mM) en el cual comienza a decaer la eficiencia de extracción coincide con la aparición de un complejo metálico sólido, BiONO_3 , el cual si bien no es posible detectar a simple vista su formación limita la cantidad de Bi(III) o complejos disponibles para su extracción. No presentó efectos significativos la presencia de la especie metálica Cu (II) en el porcentaje de recuperación de la especie metálica Bi (III) ya que a pesar de existir una coextracción de ambas especies para el Cu (II) esto no representa un valor significativo debido a los complejos formados a estas condiciones.

No existe una relación entre el porcentaje de extracción y la velocidad de agitación axial para las condiciones en la cuales fueron llevados a cabo los distintos experimentos por lo que el fenómeno de difusión no es el que está afectando directamente el porcentaje de extracción es más bien las cantidades molares de cada especie como ya se mencionó.

Para el proceso de desextracción las especies utilizadas como posibles candidatos de agentes desextractantes no arrojaron resultados positivos ya que por un lado el ácido clorhídrico no posee capacidad desextractante en ninguna de las concentraciones utilizadas y el ácido nítrico presenta un bajo rendimiento en la recuperación y hasta concentraciones elevadas de 2 mol L^{-1} por lo que es necesario continuar evaluando el este proceso como el alcance para un trabajo posterior.

7. REFERENCIAS

Aydin F, Yabuz Ö. Recovery of Copper, Cobalt, Nickel, Cadmium, Zinc and Bismuth from Electrolytic Copper Solution. Tr. J. of Chemistry. **1998**; 22: 149-154.

Baboudjian V, Stafiej J. Selective Bismuth and antimony removal from copper electrolyte. Unites States Patent. **1996**; 5573739.

Berthod A, Ruiz M, Broch C. Ionic liquids in separation techniques. **2008**; 1184: 6-18.

Branco L, Carrera G, Sousa J, López I, Frade R, Afonso C. Physico-Chemical Properties of Task-Specific Ionic Liquids. **2011**:61.

Cabildo M, Ramírez P, León C, Santos S, Torralba M, Morales M. Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde. Madrid: editorial UNED. **2012**: 203-205.

Carlson J, Wysoczanski A, Voitgman E. Limits of quantitation. Spectrochimica Acta part B. **2014**; 96: 69-73.

Chandrashckhar M, Mansing A. Studies on Liquid-Liquid Extraction and Recovery of Bismuth(III) from Succinate Media Using 2-Octylaminopyridine in Chloroform. Journal of the Chinese Chemical Society. **2008**; 55: 807-817

Chen Y, Wang H, Pei Y, Ren J, Wang J. pH-Controlled Selective Separation of Neodymium (III) and Samarium (III) from Transition Metals with Carboxyl-Functionalized Ionic Liquids. ACS Sustainable Chem. Eng. **2015**; 3(12): 3167–3174.

Clare B, Sirwardana A, MacFarlane D. Synthesis, purification and characterization of ionic liquids. En Kirchber, B. Topics in current chemistry: ionic liquids. **2009**: 1-39.

Cytec Industries Inc. Phosphine Specialties CYPHOS Ionic liquids. **2013**.

Cytec Industries Inc. CYANEX 272 Extractant. **2008**.

De los ríos A, Hernández F, Lozano L, Sánchez S, Moreno J, Godínez C. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. J.Chem. Eng. **2010**; 55: 605-608.

Dreisinger D, Xie F, Zhang T. TA critical review on solvent extraction from rare earths of aqueous solutions. Mineral Engineering. **2014**; 56: 10-28.

Earle M, Seddon K. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**; 72 No. 7: 1391–1398.

Gennaro A. The science and practice of pharmacy. 20a edición. Madrid: editorial panamericana, **2003**: 268.

Harris D. Análisis químico cuantitativo. 2da edición. España: editorial Reverté, **2001**: 174.

Hwang J, Bull S. Bismuth. *Journal of the Chinese Chemical Society.* **2001**; 78: 1.

Hydra-Medusa chemical equilibrium software for Windows (Visual Basic). **2016**.

Kokorin A. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. USA: editorial InTech, **2011**:3-4.

Messali M, Moussa Z, Alzahrani A. Synthesis, characterization and the antimicrobial activity of new eco-friendly ionic liquids. *Chemosphere.* **2013**; 91: 1627-1634.

Reyes J, Gonzalez M, Navarro R, Saucedo T, Avila M. Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* **2008**; 310: 13–19.

Ríos R, Plénet J, Gaillon L, Rizzi C, Rodríguez M, Cote G, Chagnes A. Physicochemical properties of novel cholinium ionic liquids for the recovery of silver from nitrate media. *Royal Society of Chemistry.* **2015**; 5: 78268.

Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin G. Solvent extraction principles and practice New York: editorial Marcel Dekker, **1992**: 140-180.

Seddon K, Stark A, Torres M. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. **2000**; 72: 2275-2282.

Shriver D, Atkins P. Inorganic Chemistry. 5ta edición. New York: editorial Freeman and Company, **2010**: 375-380.

Ventura S, Marques C, Rosatella A, Alfonso C, Goncalves F, Coutinho J. Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* **2012**; 76: 162-168.

Wang, C., Jiang, K., Liu, D., Wang, H. Purification of Copper Electrolyte with Cyanex923. International Solvent Extraction Conference, Cape Town. **2002**: 1039–1044.

Yang-Jian G, Yang-Jian J, Mo-Tang T, Chao-Bo T, Liu w. The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate. *Hydrometallurgy*.**2009**; 96:342–348.

8. ANEXOS

Anexo A.

Curva de Calibración para 4.1 Evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH.

Cuadro A.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.1.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
0.5	0.003
1	0.009
3	0.032
6	0.068
9	0.108
12	0.141
15	0.175

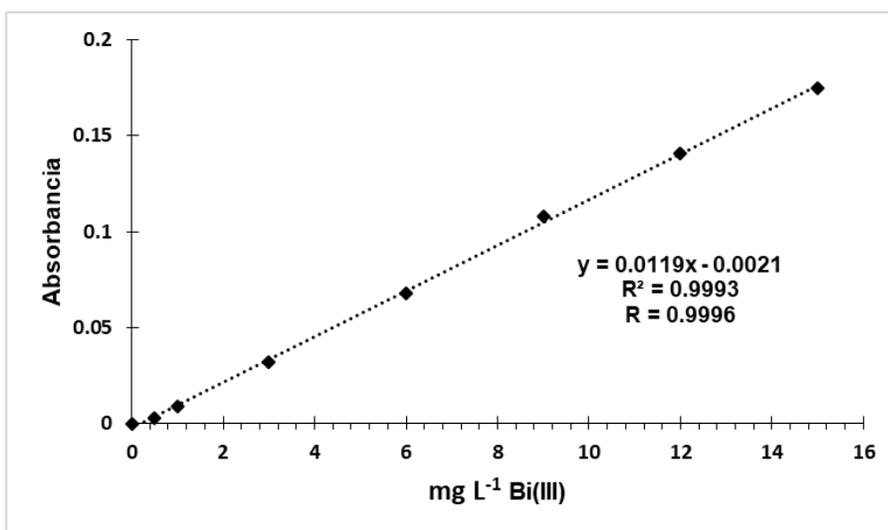


Figura A.1 Curva de Calibración para la evaluación de la eficiencia de extracción de Bi (III) con LI derivados de fosfina en diferentes valores de pH.

Anexo B

Curva de calibración para 4.2 Cinética de reacción.

Cuadro B.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.2.

mg L ⁻¹ Bi(III)	Absorbancia
0	0
0.5	0.001
1	0.009
3	0.022
6	0.035
9	0.084
12	0.121
15	0.15

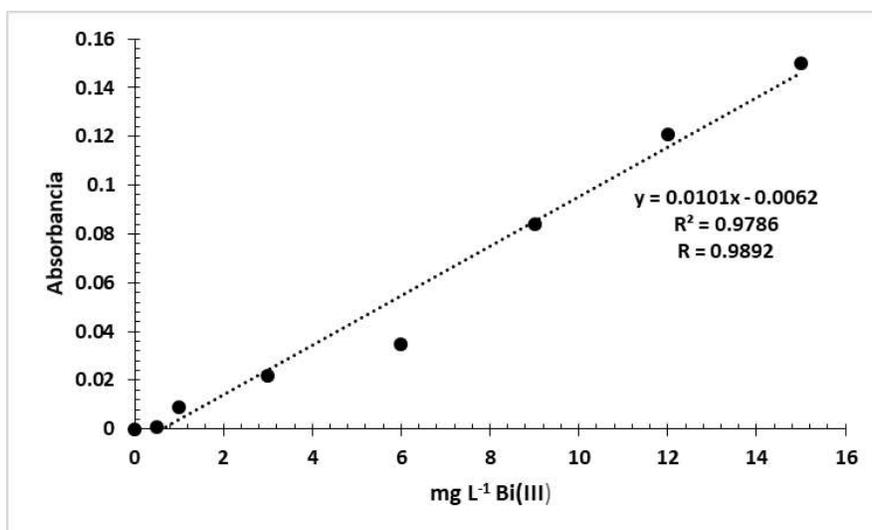


Figura B.1 Curva de Calibración para Cinética de reacción.

Anexo C

Curva de Calibración para 4.3 Efecto de la variación en la concentración del líquido iónico.

Cuadro C.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.3.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
1	0.003
3	0.017
6	0.036
9	0.058
12	0.077
15	0.095

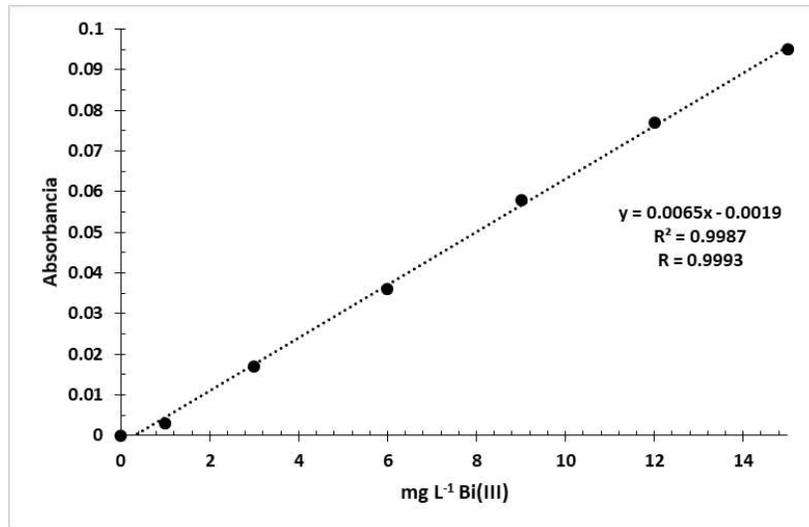


Figura C.1 Curva de Calibración para efecto de la variación en la concentración del líquido iónico.

Anexo D

Curva de Calibración para 4.4 Efecto de la variación en la concentración de la especie metálica.

Cuadro D.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.4.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
0.5	0.001
1	0.007
3	0.019
6	0.045
9	0.064
12	0.085
15	0.105

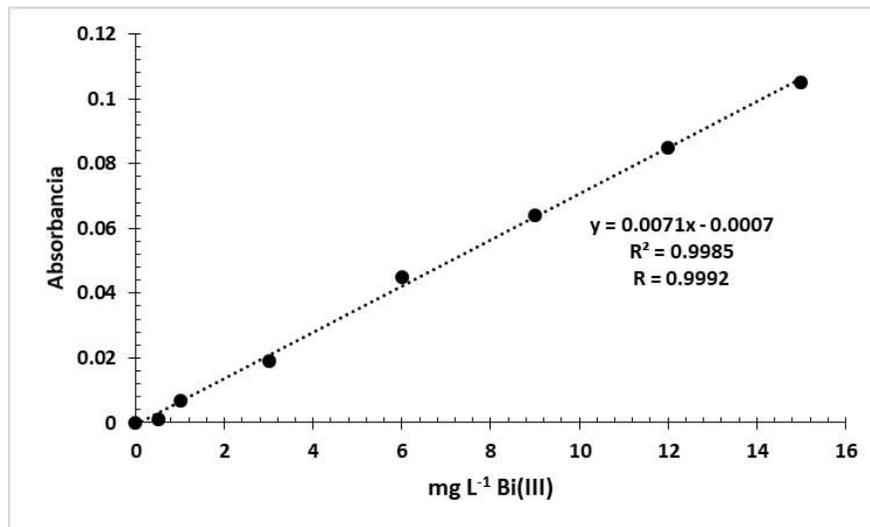


Figura D.1 Curva de Calibración para efecto de la variación en la concentración de la especie metálica.

Anexo E

Curva de Calibración para 4.5 Efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II).

Cuadro E.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.5.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
0.5	0.001
1	0.008
3	0.025
6	0.047
9	0.075
12	0.103
15	0.122

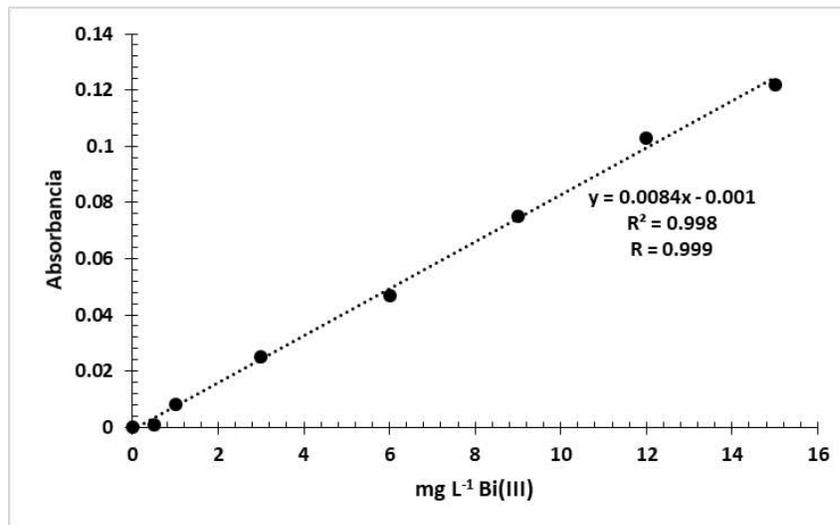


Figura E.1 Curva de Calibración para efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II).

Cuadro E.2. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.5.

mg L ⁻¹ Cu (II)	Absorbancia
0	0
0.5	0.021
1	0.04
3	0.112
6	0.238
9	0.331
12	0.449
15	0.555

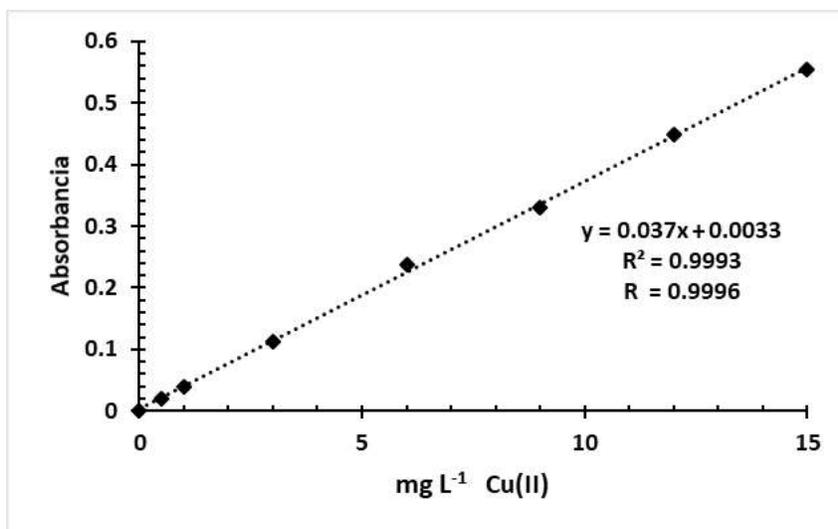


Figura E.2 Curva de Calibración para efecto de la variación de la especie contaminante de Cu (II).

Anexo F

Curva de Calibración para 4.6 Desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación.

Cuadro F.1. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.6 para HNO₃ como agente desextractante.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0	0
3	0.032
6	0.07
12	0.152
15	0.188

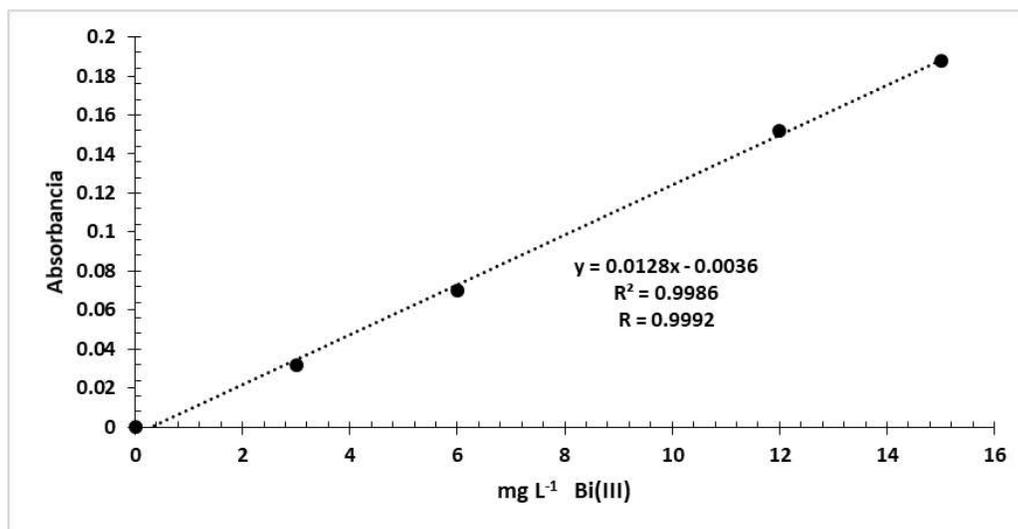


Figura F.1 Curva de Calibración para desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación para HNO₃ como agente desextractante.

Cuadro F.2. Valores de la concentración de los estándares contra absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de la sección 4.6 para HCl como agente desextractante.

mg L ⁻¹ Bi (III)	Absorbancia
0.5	0.002
1	0.005
3	0.011
6	0.026
9	0.042
12	0.059
15	0.074

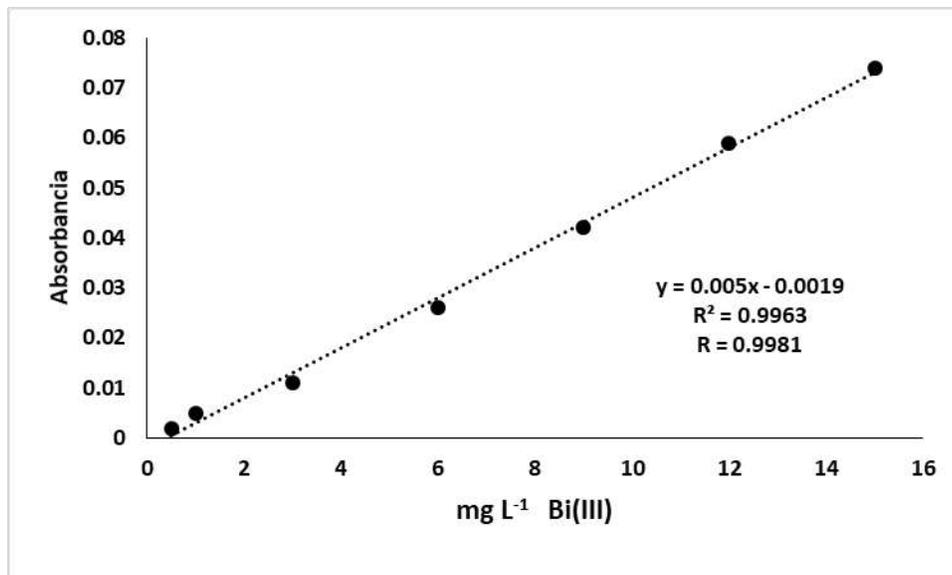


Figura F.2 Curva de Calibración para desextracción de la especie metálica y efecto de la variación de la agitación para HCl como agente desextractante.

Anexo G

Certificado de trazabilidad del estándar de Bismuto (III) utilizado para la preparación de todas las soluciones empleadas.



Object of certification: **Bismuth standard for AAS**
 Product No.: 76668
 Lot: BCBP4638V
 Composition: Bismuth metal (pure material) in 5% HNO₃ (prepared with HNO₃ suitable for trace analysis and high-purity water, 18.2 MΩ·cm, 0.22 μm filtered).
 Density at 20°C: $\rho = 1027 \text{ kg m}^{-3}$ $u_c(\rho) = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$
 Intended use: Calibration of AAS, ICP, spectrophotometry or any other analytical technique.
 Storing and handling: This reference material shall be stored between 5°C and 30°C. Before every use of the material the bottle must be shaken well and its temperature has to be 20°C. If storage of a partially used bottle is necessary, the cap should be tightly sealed and the bottle should be stored at reduced temperature (e.g. refrigerator) to minimize transpiration rate.
 Expiry date: FEB 2018
 Certificate issue date: 30 MAR 2015
 Bottle opening date:

Certified value traceable to SI unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 ^[1] and Eurachem/CITAC Guide ^[2]		
Constituent	Certified value at 20°C and expanded uncertainty [$U = k \cdot u_c$; $k = 2$]	
Bismuth	973 mg kg ⁻¹ ± 4 mg kg ⁻¹	1'000 mg L ⁻¹ ± 4 mg L ⁻¹

1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee top reliability of the values for this TraceCERT[®] certified reference material three independent procedures were followed. The values have to agree in the range of their uncertainties, but the impurity corrected value from the gravimetric preparation has been chosen as certified value^[3].

1. Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of masses and mole fraction to mass fraction^[4]. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties. The certified value of TraceCERT[®] reference materials is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram.

Therefore comprehensively characterized materials of highest purity are used (see paragraph 2). All balances are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights. The bulk solution was homogenized by overhead tumbling in a PVDF container for at least 6 hours. A peristaltic pump with perfluorinated polymer tubings was used for bottling.

2. The starting material is measured against a certified reference material (e.g. NIST or BAM) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.
3. Whenever applicable the bottled TraceCERT[®] calibration solution is compared to a second reference which is independent from the first reference.

2. PURITY OF STARTING MATERIALS

For high purity materials ($P > 99.9\%$) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities (w_i) and to subtract the sum from 100%. Impurities below the detection limit are considered with a contribution of half of the detection limit (DL_i).

$$P = 100\% - \sum w_i - \sum \left(\frac{DL_i}{2} \right)$$

Water containing materials were dried to absolute dryness by individual drying conditions (up to 600°C). When drying is impossible due to decomposition water was determined by high-precision KF-titration.

High-purity water (18.2 MΩ·cm; 0.22 μm filtered, all metallic traces at ng kg⁻¹-level) and high-purity acid for trace analysis were used for preparation.

3. TRACEABILITY MEASUREMENTS

Only internationally accepted reference materials e.g. from NIST (USA) or BAM (Germany) have been carefully selected to provide the basis for traceability to the SI unit mole. When no such reference is available, an elemental metal or an adequate salt of highest available purity is used to confirm traceability to this pure material (and therefore to the SI unit kg).

To underpin the certified gravimetric value all traceability measurements are performed with the most accurate and precise analytical technique available. Therefore titrimetric measurement series are applied whenever possible (corrected for trace impurities). When no titrimetric technique is available, the traceability measurements are performed with another analytical technique, e.g. ICP-OES or AAS.

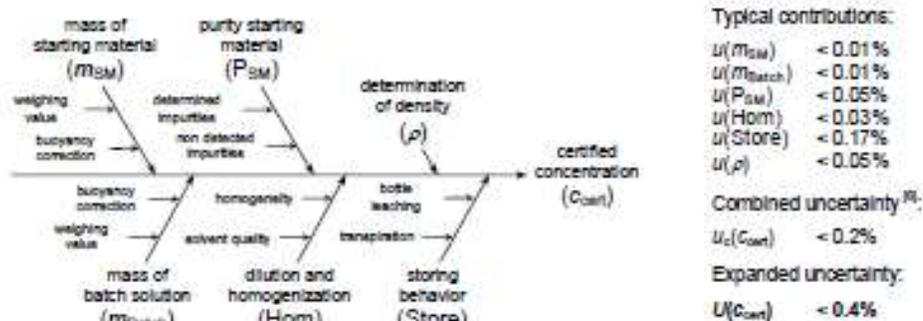
Reference and applied technique used for traceability measurements of the

starting material: NIST SRM 728 / complexometric titration

bottled solution: BAM 365 / complexometric titration

4. UNCERTAINTY EVALUATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide^[1] and reported as combined expanded uncertainties at the 95% confidence level. For gravimetric preparation the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram^[2]:



CRM operations:	<i>S. Matt</i>			
	S. Matt			
Certification body:	<i>K-D. Schmidt</i>			
	K-D. Schmidt, Ph.D.			

- [1] ISO Guide 31:2000, "Reference materials - Contents of certificates and labels"
- [2] ISO Guide 95:2006, "Reference materials - General and statistical principles for certification"
- [3] Eurachem/CITAC Guide, 3rd Ed. (2012), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"
- [4] Eurachem/CITAC Guide, 1st Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"
- [5] Reichmuth, A., Wunderli, S., Weber, M., Meyer, V. R. (2004), "The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances", *Microchimica Acta* 148: 133-141.
- [6] Calculated by combination of the squared contribution values