



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Ti(IV) EN MEDIO SULFATO USANDO LÍQUIDOS
IÓNICOS COMO EXTRACTANTES DILUIDOS EN QUEROSENO

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

IQ. MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ PONCE

Director de tesis

DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZÁLEZ

Co-director de tesis

DRA. NOEMÍ ORTIZ LARA

Morelia, Michoacán, febrero de 2019



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIM-ST-033-2019.

Morelia, Mich., Febrero 19 del 2019.

C. ING. MIGUEL ANGEL MARTINEZ PONCE
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **“EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO DE Ti(IV) EN MEDIO SULFATO USANDO LIQUIDOS IONICOS COMO EXTRACTANTES DILUIDOS EN QUEROSENO”**, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

15010077	DR. DIANA CHOLICO GONZALEZ	(Presidente)
15010073	DRA. NOEMI ORTIZ LARA	(Co-presidente)
99002370	DR. RAMIRO ESCUDERO GARCIA	(Vocal)
76005461	DR. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA	(Vocal)
02000334	DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(Vocal)
15010055	DR. FENG RAO WU	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

Dr. Alberto Ruiz Marín
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

U. M. S. N. H.



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

ARM/yatc

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1 . INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos	2
<i>1.1.1 Objetivo general.....</i>	<i>2</i>
<i>1.1.2 Objetivos específicos</i>	<i>2</i>
1.2 Justificación	2
1.3 Hipótesis.....	3
1.4 Metas científicas.....	3
CAPÍTULO 2 . REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Ocurrencia, importancia y procesos de obtención del titanio.....	4
2.2 Extracción Líquido-Líquido	8
<i>2.2.1 Aspectos generales</i>	<i>8</i>
<i>2.2.2 Parámetros de la extracción líquido-líquido. Relación de fases, eficiencia de extracción, coeficiente de distribución y factor de separación.....</i>	<i>10</i>
<i>2.2.3 Fase acuosa.....</i>	<i>12</i>
<i>2.2.4 Fase orgánica</i>	<i>16</i>
<i>2.2.4.1 Extractantes ácidos o de intercambio catiónico</i>	<i>17</i>
<i>2.2.4.2 Extractantes neutros o solvatantes</i>	<i>21</i>
<i>2.2.4.3 Extractantes básicos o de intercambio aniónico.....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.4.4 Líquidos iónicos como extractantes</i>	<i>25</i>
<i>2.2.4.4.1 Líquidos iónicos derivados de fosfonio.....</i>	<i>26</i>
CAPÍTULO 3 . DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
3.1 Soluciones y reactivos	29
3.2 Extracción de Ti(IV) a partir de soluciones sintéticas.....	29
<i>3.2.1 Evaluación del efecto del tiempo de extracción.....</i>	<i>29</i>
<i>3.2.2 Evaluación del efecto de la velocidad de agitación durante la extracción.....</i>	<i>30</i>
<i>3.2.3 Influencia de la concentración del medio</i>	<i>30</i>

3.2.4	<i>Influencia de la concentración del extractante</i>	30
3.2.5	<i>Isoterma de Extracción de Ti(IV)</i>	30
3.2.6	<i>Desextracción de Ti(IV)</i>	31
3.2.7	<i>Caracterización de las fases orgánicas</i>	31
3.2.8	<i>Métodos analíticos</i>	31
3.3	Extracción de Ti(IV) a partir de un lixiviado mineral	32
CAPÍTULO 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN		34
4.1	Extracción de Ti(IV) a partir de soluciones sintéticas	34
4.1.1	<i>Evaluación del efecto del tiempo de extracción</i>	34
4.1.2	<i>Evaluación del efecto de la velocidad de agitación durante la extracción</i>	36
4.1.3	<i>Influencia de la concentración del medio</i>	39
4.1.4	<i>Influencia de la concentración del extractante</i>	43
4.1.5	<i>Isotermas de extracción de Ti(IV)</i>	46
4.1.6	<i>Desextracción de Ti(IV)</i>	52
4.1.7	<i>Caracterización de las fases orgánicas</i>	54
4.1.8	<i>Mecanismo de extracción</i>	57
4.2	Extracción de Ti(IV) a partir de un lixiviado mineral	59
CAPÍTULO 5 . CONCLUSIONES		62
5.1	Recomendaciones	63
5.2	Trabajo futuro	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Proceso esquemático para la producción de titanio metálico y dióxido de titanio [2].	5
Figura 2.2. Diagrama de flujo para la producción de dióxido de titanio en medio sulfato [2].	6
Figura 2.3. Diagrama de flujo para la producción de dióxido de titanio en medio cloruro [2].	7
Figura 2.4. Esquema general de un proceso por lotes de extracción y desextracción.	9
Figura 2.5. Diagrama de Pourbaix para un sistema acuoso de titanio a 25 °C y [Ti(IV)]=0.2 M [7].	13
Figura 2.6. Diagrama de distribución de las especies de titanio en función de la concentración de sulfatos [7].	14
Figura 2.7. Distribución de las especies de titanio en función de la concentración de cloruros [9].	15
Figura 2.8. Extractantes ácidos más comunes. a) D2EHPA, b) EHEHPA, c) Cyanex 272, d) Cyanex 302, e) Cyanex 301 [13].	18
Figura 2.9. Efecto de la concentración de HCl en la extracción de Ti(IV), V(V), Fe(III) en concentraciones de 0.01 M, 0.001 M y 0.01 M respectivamente usando EHEHPA a 0.2 M [15].	20
Figura 2.10. Extracción de iones metálicos en función del pH por D2EHPA 20 %v/v disuelto en Kerosol 200 [16].	21
Figura 2.11. Efecto del tiempo de contacto sobre el rendimiento de extracción de titanio usando una mezcla de TOPO y decanol como extractante [9].	23
Figura 2.12. Cationes orgánicos en líquidos iónicos de: a) Imidazolio, b) Piridinio, c) Amonio, d) Fosfonio [21].	25
Figura 2.13. Estructuras de los líquidos iónicos de fosfonio. a) Cyphos IL 101, b) Cyphos IL 109, c) Cyphos IL 104, d) Cyphos IL 102 [36, 39].	27
Figura 3.1. Diagrama de flujo general del desarrollo experimental para el proceso de extracción.	28
Figura 4.1. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes tiempos de contacto usando R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (▲) como extractantes.	35
Figura 4.2. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes velocidades de agitación para R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (▲) como extractantes.	38

Figura 4.3. Tercera fase producida por el contacto de una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 10.7 M y una fase orgánica que contiene al extractante R3RP-Cl.....	39
Figura 4.4. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ usando R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (◇) como extractantes.....	41
Figura 4.5. Porcentajes de coextracción de ácido por el extractante R3RP-BTMPP en función de la concentración de H ₂ SO ₄	42
Figura 4.6. Porcentajes de coextracción de ácido por el extractante R3RP-Cl en función de la concentración de H ₂ SO ₄	43
Figura 4.7. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes concentraciones de extractante.....	45
Figura 4.8. Logaritmo del coeficiente de distribución de Ti(IV) en función del logaritmo de la concentración de R3RP-BTMPP.	46
Figura 4.9. Porcentajes de extracción a diferentes concentraciones de Ti(IV) usando R3RP-BTMPP 0.02 M como extractante en un medio de H ₂ SO ₄ 0.1 M.	47
Figura 4.10. Isoterma de extracción de Ti(IV) en H ₂ SO ₄ 0.1 M con R3RP-BTMPP 0.02 M.....	48
Figura 4.11. Efecto de la concentración de Ti(IV) inicial sobre el coeficiente de distribución (D).	49
Figura 4.12. Porcentajes de extracción a diferentes concentraciones de Ti(IV) usando R3RP-BTMPP 0.02 M como extractante en un medio de H ₂ SO ₄ 7.3 M.	50
Figura 4.13. Isoterma de extracción de Ti(IV) en H ₂ SO ₄ 7.3 M con R3RP-BTMPP 0.02 M.....	51
Figura 4.14. Porcentaje de despojo de Ti(IV) por diferentes agentes desextractantes.....	53
Figura 4.15. Espectros de FTIR para R3RP-BTMPP antes y después de la extracción de Ti(IV).	54
Figura 4.16. Espectros de FTIR para R3RP-Cl antes y después de la extracción de Ti(IV).....	55
Figura 4.17. Espectros de FTIR para R3RP-BTMPP de las fases orgánicas inicial y de desextracción.	57
Figura 4.18. Esquema de extracción propuesto para el lixiviado mineral.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Método de digestión de la muestra mineral.....	32
Tabla 4.1. Asignación de bandas IR de los extractantes R3RP-BTMPP y R3RP-Cl.....	55
Tabla 4.2. Análisis de Fluorescencia de Rayos X de la muestra mineral.....	60

AGRADECIMIENTOS

A mis padres que me trajeron a ser humano y que significan para mí el primigenio de mi desarrollo intelectual.

A mi familia y amigos, por el apoyo emocional y su estar incondicional.

A Dios, por la maravillosa experiencia de la vida y el saber.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca autorizada (820109/618669).

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por otorgarme la oportunidad de cursar el posgrado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por los recursos materiales y la infraestructura proporcionada para la realización del presente estudio.

A la Dra. Diana Fabiola Cholico González y a la Dra. Noemí Ortiz Lara por la atención oportuna y la excelente dirección del proyecto de investigación.

A la Mtra. María Remedios Cisneros Magaña por el apoyo total en el laboratorio de análisis químico.

RESUMEN

La separación de Ti(IV) de lixiviados de ilmenita es llevada a cabo por la reacción con un extractante. Sin embargo, durante esta etapa se han presentado algunos problemas con los extractantes convencionales, como la formación de terceras fases, cinética lenta y tiempos prolongados de separación de las fases. Una alternativa a los extractantes clásicos son los líquidos iónicos que poseen propiedades físicas y químicas completamente diferentes. En este trabajo se evaluó la extracción de Ti(IV) en H₂SO₄ por el cloruro de tri(hexil)tetradecilfosfonio (R3RP-Cl) y bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de tri(hexil)tetradecilfosfonio (R3RP-BTMPP) diluidos en 5 %v/v 1-decanol y queroseno. Para ambos extractantes se observó una cinética rápida de 2 minutos, requiriendo de 450 rpm de agitación. Para R3RP-BTMPP se observaron dos máximos de extracción en 0.1 y 7.3 M de H₂SO₄ con 60 y 49% respectivamente debido al comportamiento dual en el mecanismo de extracción por reacción de intercambio iónico. Para el R3RP-Cl el máximo fue a 11 M de H₂SO₄ con 30%, la extracción se lleva a cabo únicamente por intercambio aniónico. Al incrementar la concentración de R3RP-BTMPP se aumenta el rendimiento de extracción, siendo de 95.94% para 0.06 M. Para el R3RP-Cl, se obtuvo 30% de extracción en todo el rango evaluado por lo que el mejor extractante fue el R3RP-BTMPP. El extractante saturado tiene la capacidad de contener 1.27 g de Ti(IV) por cada 100 g de R3RP-BTMPP en un medio de H₂SO₄ 7.3 M. La coextracción de H₂SO₄ no se ve implicada en el proceso de extracción con ambos extractantes. La caracterización por espectroscopía de infrarrojo mostró que la interacción con el Ti(IV) es llevada a cabo por el anión de fosfinato y por el catión de fosfonio del R3RP-BTMPP y R3RP-Cl respectivamente. La digestión de un mineral de Ti(IV) utilizando una mezcla de H₂SO₄ y HF concentrados y su posterior cuantificación dio como resultado una ley de 2.98 %m/m de Ti(IV). En las etapas de extracción y desextracción a partir de este lixiviado con R3RP-BTMPP 0.02 M se obtienen rendimientos de 39.8% y 38.7% respectivamente.

Palabras clave: Extracción líquido-líquido, titanio, sales de fosfonio, medio sulfato, soluciones sintéticas.

ABSTRACT

The separation of Ti (IV) from the leach liquors of ilmenite is carried out by the reaction with an extractant. However, during this stage some issues with conventional extractants have been observed, such as the formation of third phases, slow kinetics and slow settling of the phases. Ionic liquids are an alternative to classic extractants due to their completely different physical and chemical properties. In this work the extraction of Ti(IV) from H₂SO₄ by trihexyltetradecylphosphonium chloride (R3RP-Cl) and trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (R3RP-BTMPP) was evaluated. Both extractants showed a rapid kinetics of 2 minutes, requiring 450 rpm of agitation. For R3RP-BTMPP two extraction maxima were observed at 0.1 and 7.3 M of H₂SO₄ with 60 and 49% respectively, due to the dual behavior of extractant by cationic exchange reactions. For R3RP-Cl the maximum was at 11 M of H₂SO₄ with an efficiency of 30%, in this case the extraction is carried out only by anion exchange. When increasing the concentration of R3RP-BTMPP, the extraction yield increases, being 95.94% for 0.06 M. For R3RP-Cl, 30% of extraction was obtained in the whole range evaluated, then the best extractant was R3RP-BTMPP. 100 g of the extractant R3RP-BTMPP has the capacity to contain 1.27 g of Ti(IV) in H₂SO₄ 7.3 M media. The coextraction of H₂SO₄ is not involved in the extraction process with both extractants. Characterization by infrared spectroscopy showed that the interaction with Ti(IV) is carried out by the phosphinate anion and phosphonium cation of R3RP-BTMPP and R3RP-Cl, respectively. Digestion of Ti ore using a mixture of concentrated H₂SO₄ and HF and further quantification resulted in a leaching solution with 2.98 %m/m of Ti(IV). The extraction and stripping stages using this solution and R3RP-BTMPP 0.02 M achieved an efficiency of 39.8% and 38.7% respectively.

Keywords: Solvent Extraction, titanium, phosphonium salts, sulphate media, synthetic leach solution.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En años recientes los recursos minerales a nivel mundial se han visto disminuidos debido a su demanda y a la baja disponibilidad de ciertos elementos. Algunos han sido designados como estratégicos y otros como críticos buscando su obtención incluso de fuentes secundarias o bien materiales que permitan su reemplazo. Entre los primeros se enlistan principalmente metales de transición como el titanio. Su importancia radica en que este metal tiene una extensa aplicación en su forma metálica en la industria aeroespacial y automotriz ya que ofrece propiedades anticorrosivas, así como de alta resistencia. En forma de óxido es ampliamente usado como pigmento blanco en papel y pinturas, además, las partículas de éste óxido <100 nm presentan una alta interacción con la luz visible por lo que se convierte en un excelente candidato para ser aplicado como material foto-electroquímico [1]. Las dos fuentes minerales principales de titanio son ilmenita y rutilo, el primero suele ser un mineral de menor ley de Ti que el segundo, sin embargo, ambos traen consigo impurezas de otros metales como hierro, cromo, vanadio, aluminio, magnesio y calcio. Actualmente la producción de TiO_2 se puede llevar a cabo por dos procesos en los que se lixivia el mineral con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Ambos procesos representan un gran reto, debido a la necesidad de separar el titanio de los otros iones presentes en los lixiviados obtenidos. Para lograr esto, la extracción líquido-líquido es una técnica usada ampliamente para la recuperación de titanio, en presencia de otros iones. Sin embargo, debido a la complejidad del sistema, los extractantes actualmente usados para este propósito no han permitido contar con un sistema eficiente, ya que requieren principalmente de largos tiempos de proceso. Lo anterior abre una gran ventana de oportunidad para evaluar y proponer nuevas opciones de tratamiento en esta etapa que ofrezcan un sistema eficiente para la recuperación de Ti(IV). Los líquidos iónicos han sido utilizados en años recientes como solventes amigables con el medio ambiente y más recientemente como especies activas para la extracción y separación de metales no ferrosos. Estos compuestos presentan propiedades físicas y químicas únicas que les confiere baja toxicidad y un impacto poco significativo sobre el medio ambiente, teniendo así una cierta ventaja sobre los solventes y extractantes en los procesos convencionales de separación líquido-líquido. En el presente estudio se propone la utilización de dos líquidos iónicos, que no han sido probados para la extracción de titanio, pero que ofrecen ser buenos candidatos para llevar a cabo la extracción de este metal en medio sulfato.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Evaluar la extracción líquido-líquido de Ti(IV) de un medio de H₂SO₄ usando líquidos iónicos (sales de fosfonio) como extractantes diluidos en queroseno.

1.1.2 Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de extracción de Ti(IV) por el cloruro de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-Cl) diluido en queroseno en medio sulfato.
- Determinar la capacidad de extracción de Ti(IV) por el bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-BTMPP) diluido en queroseno en medio sulfato.
- Estudiar el efecto de los parámetros como: tiempo y velocidad de agitación, concentración inicial del ion metálico, concentración de H₂SO₄ en fase acuosa, y concentración de extractante en fase orgánica.
- Determinar la carga máxima de Ti(IV) para cada uno de los extractantes propuestos.
- Evaluar la etapa de desextracción de Ti(IV) de las fases orgánicas cargadas usando H₂SO₄, H₂SO₄-H₂O₂ y Na₂CO₃ como agentes.
- Caracterizar las fases orgánicas antes y después de la extracción de Ti(IV) así como después de la etapa de desextracción por espectroscopía de infrarrojo.
- Evaluar la extracción y desextracción de una muestra de lixiviado mineral bajo condiciones óptimas.

1.2 Justificación

La extracción líquido-líquido de Ti(IV) ha mostrado ciertas dificultades durante el proceso mismo de extracción y en la etapa de desextracción. En general, los extractantes ácidos a pesar de mostrar un buen rendimiento de extracción, presentan una cinética lenta requiriendo más de 30 minutos para alcanzar el equilibrio, tiempos extremadamente largos para la separación de las fases y una baja selectividad debido a la co-extracción de otros iones metálicos. Por su parte, los

extractantes solvatantes presentan bajos rendimientos en la extracción además de que se ha observado la formación de terceras fases provocada por la co-extracción de ácido y agua, causando una disminución de las moléculas disponibles de extractante para la extracción de titanio. Por otra parte, de los extractantes intercambiadores de aniones pocos son los empleados para la extracción de Ti(IV), por lo que es necesario explorar nuevas opciones de este tipo de compuestos. Una alternativa viable para este fin, es el uso de líquidos iónicos como extractantes intercambiadores de iones (catiónicos y aniónicos) que sean capaces de extraer de manera eficiente. Los líquidos iónicos presentan algunas ventajas sobre los extractantes convencionales como nula presión de vapor, son altamente estables térmicamente y pueden disolver compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Por lo anterior, es importante evaluar las propiedades extractivas de este tipo de compuestos que permitan ofrecer un sistema eficiente, así como evitar los problemas que conlleva el uso de otros extractantes.

1.3 Hipótesis

La naturaleza iónica de los extractantes cloruro de tri(hexil)tetradecil fosfonio y bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de tri(hexil)tetradecil fosfonio, permitirá la extracción de especies aniónicas y catiónicas de Ti(IV) de medio H_2SO_4 , mediante una reacción de intercambio iónico entre el extractante contenido en la fase orgánica y el metal disuelto en la fase acuosa. Las especies de Ti(IV) susceptibles a ser extraídas de este medio ácido son: $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, TiO^{2+} y $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$. El sistema propuesto contribuirá con una cinética de extracción rápida, separación de fases rápida y evitar la formación de terceras fases debido a las propiedades físicas y químicas únicas de estos compuestos.

1.4 Metas científicas

- Obtener un rendimiento de extracción de Ti(IV) $\geq 90\%$ para ambos extractantes.
- Alcanzar el equilibrio de extracción en menos de 30 minutos para todas las condiciones.
- Conseguir una carga de metal en el extractante ≥ 1 g de Ti(IV)/100 g de extractante.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ocurrencia, importancia y procesos de obtención del titanio

La abundancia del titanio es aproximadamente 5 veces menor que la del hierro y 100 veces más grande que la del cobre. El rutilo es la fuente principal para la obtención de Ti, sin embargo, sus reservas son cada vez más limitadas, por lo que se han buscado otras fuentes. La ilmenita (FeTiO_3), es otro recurso mineral que en la actualidad es el más importante de titanio y puede ser encontrada en las arenas de zonas costeras además de depósitos de rocas. Tiene reservas extensas, alrededor de 1300 millones de toneladas.

El titanio presenta propiedades muy interesantes que lo hacen útil para diversas aplicaciones. Su producto principal, el dióxido de titanio (TiO_2) es ampliamente utilizado para dar color a pinturas y pigmentos y más recientemente en las energías renovables. Los dispositivos que permiten la producción de energía renovable dependen en gran medida de los denominados metales estratégicos, entre ellos el titanio, que es codiciado por su baja densidad y su tenacidad en forma metálica. También ha sido empleado en aleaciones por su excelente resistencia a la corrosión, estabilidad térmica y resistencia mecánica.

La obtención de los productos de Ti se logra a partir del tratamiento de sus minerales (rutilo o ilmenita). En la Figura 2.1, se representan dos procesos para la obtención de productos de titanio, el termo-electroquímico para producir titanio metálico y el hidrometalúrgico para producir dióxido de titanio [2].

Para el proceso electroquímico se parte de rutilo sintético o natural con un contenido de TiO_2 >90%. Pasa por una etapa de cloruración donde es transformado en tetracloruro de titanio y posteriormente entra a una etapa de reducción electroquímica (usando Mg o Na) o electrólisis donde se produce titanio esponja o un cátodo de titanio respectivamente para su posterior fundición y producción de titanio metálico. Se puede partir también de escoria de titanio que pasa por una reducción directa del óxido en cloruro de calcio fundido para obtener titanio metálico.

Por otro lado, en el proceso hidrometalúrgico, el material de partida es ilmenita con un contenido de TiO_2 de 40-65%. El mineral es lixiviado con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Una vez recuperado el lixiviado, es tratado por una etapa de extracción por solventes para lograr la separación de Ti de otros iones presentes. Posteriormente, se lleva a cabo la etapa de desextracción y precipitación para la obtención del óxido.

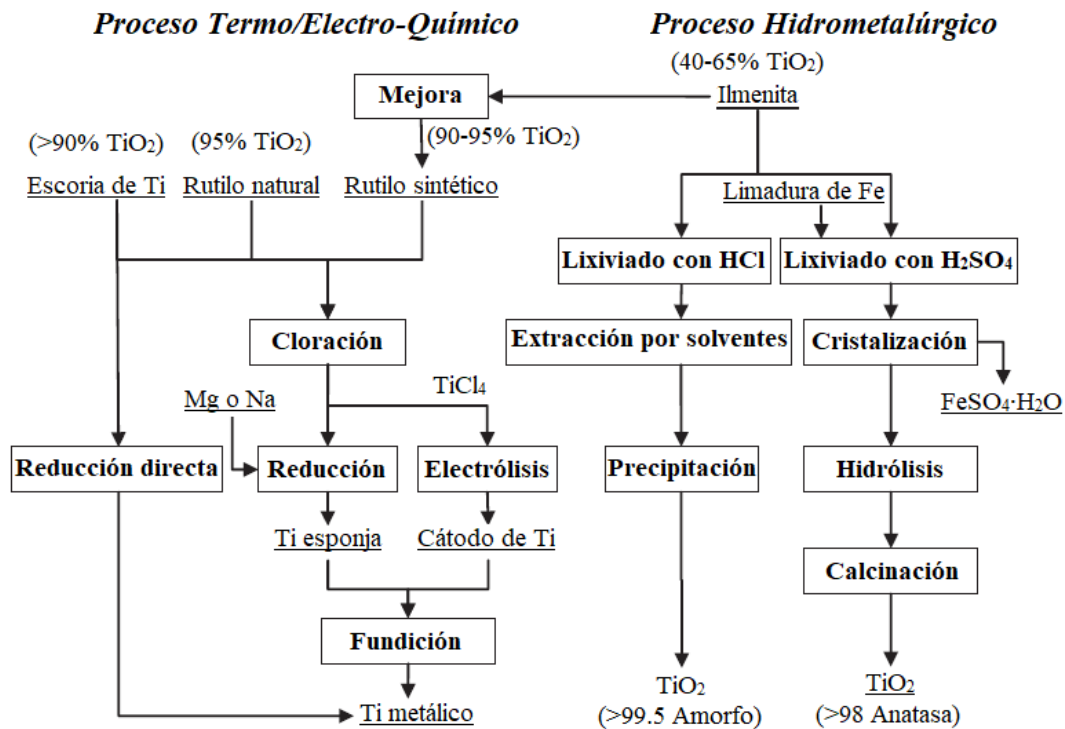


Figura 2.1. Proceso esquemático para la producción de titanio metálico y dióxido de titanio [2].

El proceso varía un poco dependiendo del origen del licor, es decir, si se ha lixiviado el mineral con ácido sulfúrico o clorhídrico. La lixiviación de ilmenita con ácido sulfúrico produce sulfato de hierro, titanil sulfato y agua. El licor de las dos etapas lixiviantes se somete a un proceso de cristalización para precipitar cristales de hierro en forma de FeSO_4 . Después de eliminar el hierro, la solución pasa por la etapa de extracción con solventes donde es separado de otros iones metálicos disueltos en la solución acuosa de origen, quedando el titanio en la fase orgánica, el refinado es dirigido a la segunda etapa de lixiviación para recuperar el ácido y usarlo nuevamente en la lixiviación. La desextracción se realiza con agua, en este proceso el titanio es obtenido en

forma de titanil sulfato ($TiOSO_4$). Después de la separación, la sal de titanio entra en un proceso de hidrólisis para obtener $TiO(OH)_2$ que posteriormente se calcina para obtener el producto final, dióxido de titanio. En la Figura 2.2, se expone el diagrama de flujo general del proceso con H_2SO_4 .

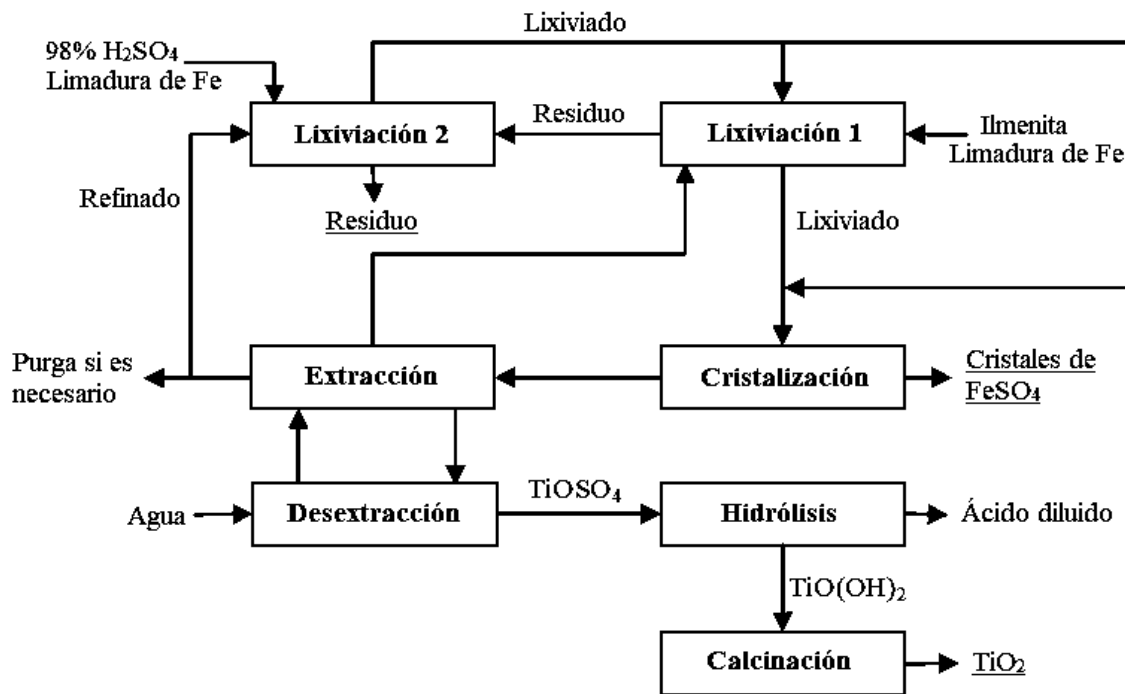
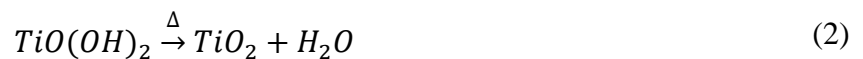
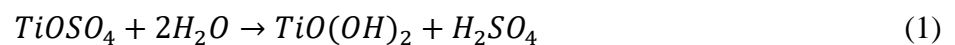


Figura 2.2. Diagrama de flujo para la producción de dióxido de titanio en medio sulfato [2].

El proceso de hidrólisis y calcinación ocurren respectivamente según las reacciones (1) y (2) [2]:



Otra alternativa para la producción de dióxido de titanio que se presenta en forma de diagrama de flujo en la Figura 2.3, es partiendo de ilmenita lixiviada en ácido clorhídrico.

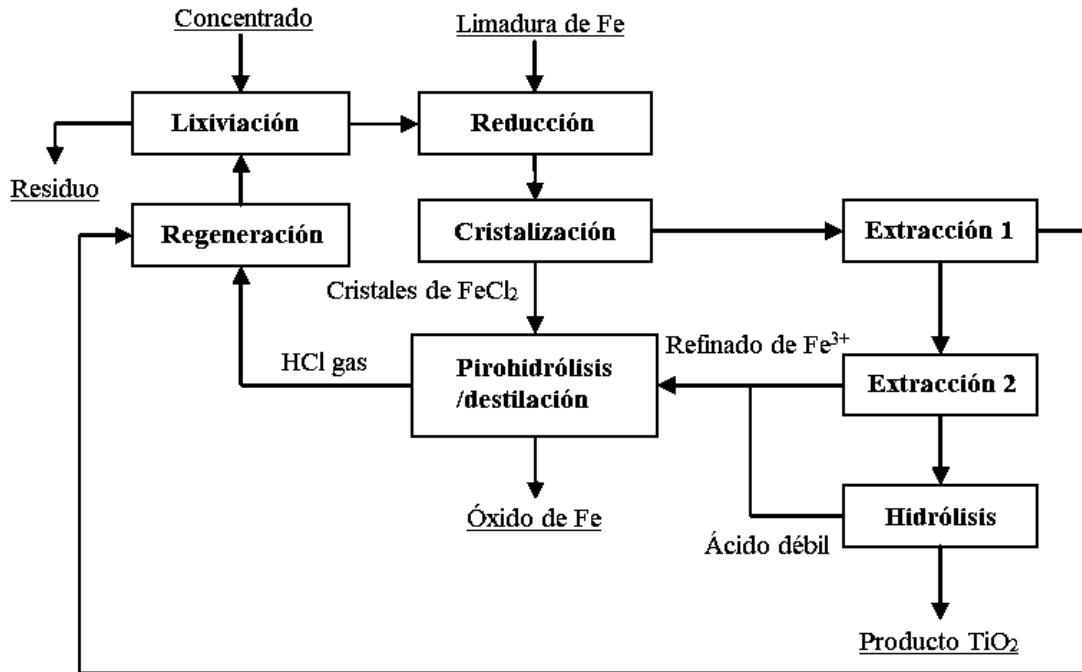
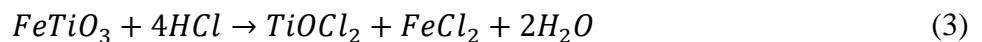


Figura 2.3. Diagrama de flujo para la producción de dióxido de titanio en medio cloruro [2].

Primeramente, se alimenta el mineral a la etapa de lixiviación con ácido clorhídrico para producir un licor que contiene oxiclорuro de titanio y cloruro de hierro que interfiere en la extracción de titanio requiriendo un proceso selectivo para su separación. La lixiviación ocurre según la reacción (3) [2]:



El licor es sometido a una etapa de reducción con limadura de hierro y luego a un proceso de cristalización donde se enfría la solución para precipitar cristales de $FeCl_2$ que son separados para producir óxido de hierro por piro hidrólisis. Se realiza una destilación para recuperar el ácido clorhídrico usado para la etapa de lixiviación. La solución con titanio aún contiene iones de Fe^{3+} que son co-extraídos en conjunto con el titanio en una primera etapa de extracción con óxidos de fosfina como extractantes. En la segunda etapa de extracción, del licor proveniente de la primera etapa se separa el hierro y el titanio con un extractante de tipo amina, quedando el hierro en el

refinado que va a al proceso de piro hidrólisis y destilación con los iones de Fe^{2+} . $TiOCl_2$ se hace reaccionar con agua en un proceso de hidrólisis para producir el dióxido de titanio, este proceso ocurre de acuerdo a la reacción (4) [2]:



El ácido clorhídrico producido en esta reacción como consecuencia de la hidrólisis de la sal de titanio es recirculado a la línea que lleva el refinado con Fe^{3+} para posteriormente ser regenerado y aprovechado nuevamente en la etapa de lixiviación.

En este proceso, la etapa más importante es la de extracción líquido-líquido ya que es mediante la cual se logra la separación efectiva del Ti de otros iones presentes para asegurar un producto de elevada pureza.

2.2 Extracción Líquido-Líquido

2.2.1 Aspectos generales

Un sistema de extracción líquido-líquido consta de dos fases que no son miscibles entre sí, una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa contiene el soluto a extraer (ion metálico) así como ácidos, bases o sales que permiten que el ion metálico permanezca disuelto. La fase orgánica está compuesta por el agente activo que es el extractante, un diluyente que contiene al extractante y puede o no incluir un modificador que mejore la solubilidad del extractante en el diluyente orgánico o bien aumentar la inmiscibilidad de las fases. En la Figura 2.4, se describe un proceso batch de extracción y desextracción.

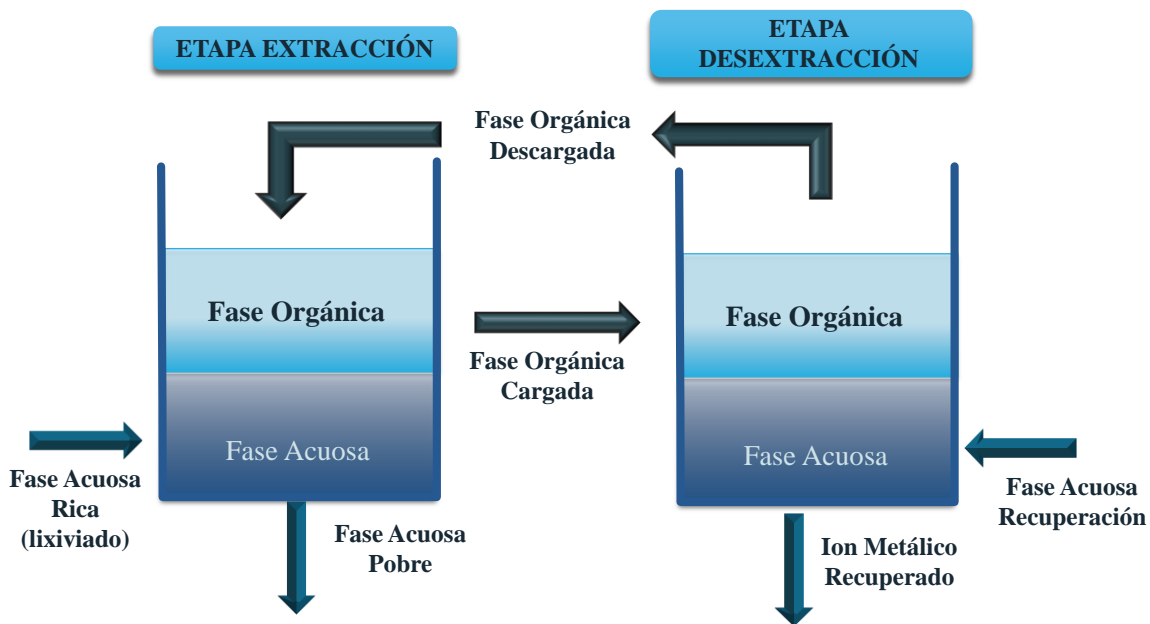


Figura 2.4. Esquema general de un proceso por lotes de extracción y desextracción.

Las dos fases son agitadas por un determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio y posteriormente se permite que las fases se separen completamente produciendo un refinado y una fase orgánica cargada. El refinado es la fase acuosa, generalmente pobre en el ion metálico de interés y la fase orgánica cargada contiene al ion metálico extraído. La fase orgánica cargada se somete a un proceso de desextracción en la que, de manera inversa a la extracción, se transfiere el ion metálico de la fase orgánica a la fase acuosa, la fase orgánica descargada es regenerada permitiendo su reutilización.

La extracción líquido-líquido fue descubierta por Péligré en 1842 al observar que el nitrato de uranilo disuelto en agua estando en contacto con dietil éter fue transferido a la fase orgánica. En 1942 se implementa por primera vez a escala industrial un proceso de extracción líquido-líquido para la recuperación de uranio en el denominado proyecto Manhattan [3, 4]. Para 1951, casi 10 años después, la extracción por solventes es utilizada a gran escala para la obtención de hafnio y zirconio. El cobre empezó a ser recuperado de manera industrial por esta técnica alrededor de 1969 [5]. Esto permitió que el sistema fuera aplicable para diversos procesos de interés metalúrgico, así como en otras áreas para la recuperación de otras especies [6].

2.2.2 Parámetros de la extracción líquido-líquido. Relación de fases, eficiencia de extracción, coeficiente de distribución y factor de separación

Un parámetro importante en la extracción líquido-líquido es la relación de fases, ésta corresponde al cociente del volumen de la fase orgánica y el volumen de la fase acuosa, se puede expresar como en la ecuación (5):

$$r = \frac{V_{org}}{V_{ac}} \quad (5)$$

Donde r es la relación de fases, V_{org} es el volumen total de la fase orgánica, V_{ac} es el volumen total de la fase acuosa.

Otro parámetro importante es el coeficiente de distribución, que se puede expresar de la siguiente manera según la ecuación (6):

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{eq}} \quad (6)$$

Donde D es el coeficiente de distribución que relaciona la cantidad del ion metálico que se ha transferido a la fase orgánica respecto a la cantidad del ion metálico que permaneció en la fase acuosa. $[M]_{org}$ es la concentración del ion metálico en fase orgánica y $[M]_{eq}$ es la concentración del ion metálico en la fase acuosa en el equilibrio.

La eficiencia de extracción o porcentaje de extracción (%E) resulta de gran importancia para conocer la proporción de metal que se ha logrado recuperar durante la extracción, este porcentaje se puede calcular de acuerdo a la expresión (7):

$$\%E = \frac{\text{masa de metal en fase orgánica}}{\text{masa de metal inicial en fase acuosa}} \cdot 100 \quad (7)$$

Haciendo un balance de masa para el metal en el sistema:

$$\text{masa de metal}_{ac} = \text{masa de metal}_{org} + \text{masa de metal}_{eq} \quad (8)$$

Donde los subíndices *ac*, *org* y *eq* hacen referencia a la fase acuosa (antes de la extracción), fase orgánica y fase acuosa en el equilibrio (después de la extracción) respectivamente.

Expresando la ecuación (8) en términos de concentración y volumen, se tiene:

$$[M]_o V_{o\ ac} = [M]_{org} V_{org} + [M]_{eq} V_{eq} \quad (9)$$

Donde $[M]_o$ es la concentración inicial de metal en la fase acuosa, $[M]_{org}$ es la concentración de metal transferido a la fase orgánica y $[M]_{eq}$ es la concentración de metal en el equilibrio. V es el volumen de las fases. Sustituyendo los términos del balance de masa (9) en la ecuación (7), se obtiene:

$$\%E = \frac{[M]_{org} V_{org}}{[M]_{org} V_{org} + [M]_{eq} V_{eq}} \cdot 100 \quad (10)$$

Multiplicando por $1/[M]_{eq} V_{eq}$ en el numerador y denominador de la ecuación (10) se tiene que:

$$\%E = \frac{\frac{[M]_{org}}{[M]_{eq}} \cdot \frac{V_{org}}{V_{eq}}}{\frac{[M]_{org}}{[M]_{eq}} \cdot \frac{V_{org}}{V_{eq}} + \frac{[M]_{eq}}{[M]_{eq}} \cdot \frac{V_{eq}}{V_{eq}}} \cdot 100 \quad (11)$$

Sustituyendo r y D de las ecuaciones (5) y (6) respectivamente en la anterior, se obtiene una expresión que relaciona el porcentaje de extracción con el coeficiente de distribución y la relación de fases:

$$\%E = \frac{Dr}{Dr + 1} \cdot 100 \quad (12)$$

Cuando se tienen varios iones metálicos disueltos resulta de gran ayuda saber en qué medida se están separando los metales durante el proceso de extracción, es decir, este dato proporciona una idea de la selectividad del extractante. El factor de separación se puede valorar según la relación (13):

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (13)$$

Donde $S_{A/B}$ es el factor de separación de A respecto a B , D_A es el coeficiente de distribución de la especie A (ion metálico de interés) y D_B es el coeficiente de distribución de otro ion presente. Es deseable que el valor de $S_{A/B}$ sea diferente de uno para lograr una separación. Si están presentes más de dos iones, la ecuación anterior puede usarse para relacionar D_A con el de cualquier otro ion (D_C , D_D , D_E), para obtener el factor de separación en cada caso.

En todos los casos, es importante asegurarse de que todas las especies presentes en el medio acuoso sean solubles, evitando la formación de precipitados. Para el caso particular del titanio, éste existe en una diversidad de especies químicas que dependen de la naturaleza y concentración del medio ácido (HCl o H₂SO₄). En el siguiente apartado se discute la formación de diversas especies en base a diagramas de especiación que son de gran ayuda para determinar qué especies podrían estar presentes bajo ciertas condiciones de concentraciones de sulfatos o cloruros.

2.2.3 Fase acuosa

En la Figura 2.5, se puede apreciar un gráfico de potencial (V) contra pH de equilibrio (Diagrama de Pourbaix) representando las zonas de predominio y estabilidad del titanio en agua. Como se observa, a un pH ácido menor a 1.3, el titanio está presente en solución acuosa en forma de cationes divalentes monoméricos, TiO²⁺ [7]. Si el pH es superior a 1.6 se dará paso a la formación de la especie insoluble de TiO₂·H₂O. Por lo que, el Ti(IV) presente en un lixiviado deberá ser mantenido en un pH ácido para mantenerlo disuelto. Al incrementar el valor del potencial, se puede promover la formación de especies como TiO₂²⁺, mientras que, al

disminuirlo, se favorece la reducción del Ti(IV) para dar lugar a especies de Ti^{3+} , Ti^{2+} y Ti en su forma metálica.

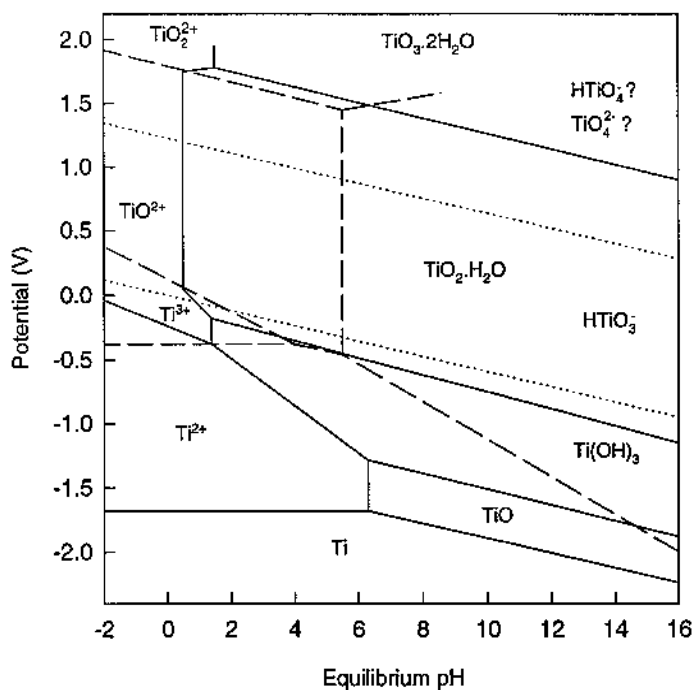


Figura 2.5. Diagrama de Pourbaix para un sistema acuoso de titanio a 25 °C y $[\text{Ti(IV)}]=0.2 \text{ M}$ [7].

El Ti(IV) disuelto en medio ácido existe en una variedad de especies cargadas (positiva y negativamente) y especies neutras que dependen del medio lixivante. Sole [7] evaluó la especiación en un lixiviado de titanomagnetita con ácido sulfúrico. En la Figura 2.6 se puede apreciar un diagrama de distribución de especies en fracción molar en función del logaritmo negativo de la concentración de sulfatos ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]$).

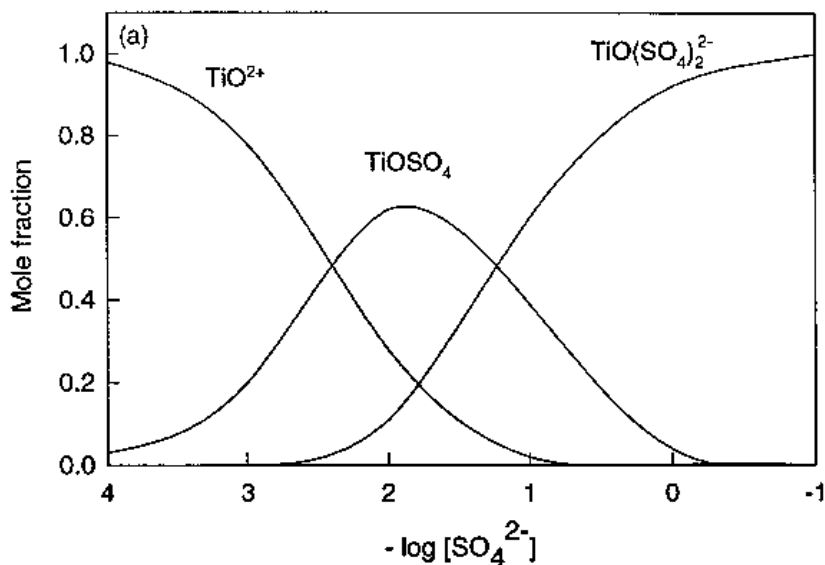


Figura 2.6. Diagrama de distribución de las especies de titanio en función de la concentración de sulfatos [7].

En el diagrama se aprecian tres líneas cada una de ellas correspondiente a una especie de Ti(IV). A una concentración 1×10^{-4} M de sulfatos ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]=4$), la especie TiO^{2+} predomina en la solución acuosa mientras que la especie neutra TiOSO_4 presenta una fracción molar muy baja. Conforme la concentración de sulfatos aumenta hasta llegar a 0.01 M ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]=2$) la especie neutra ha alcanzado en su punto máximo aproximadamente 0.6 fracción mol, mientras que la especie cargada positivamente ha decaído hasta alcanzar aproximadamente 0.3 fracción mol. A estas condiciones también co-existe la especie aniónica $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ en 0.1 fracción mol. Al incrementar la concentración de sulfatos a 1 M ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]=0$), la especie TiO^{2+} ya no existe y solo está presente una pequeña porción de la especie neutra, siendo $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ la que predomina en solución acuosa. A 10 M ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]=-1$) de sulfatos existe solamente la especie cargada negativamente.

La concentración de sulfatos en el medio puede ser modificada por la adición de Na_2SO_4 o bien H_2SO_4 con lo que es posible formar las especies mencionadas anteriormente sin la necesidad de un medio extremadamente ácido.

A continuación, se muestran las reacciones consecutivas (14) y (15) para la formación de las especies en medio de ácido sulfúrico:



Navibanets [8] reportó las constantes de equilibrio para estas dos reacciones siendo de $\log K_1=2.396$ y $\log K_2=1.197$.

Otro medio para Ti(IV) es el de cloruros. Allal y col. [9] reportaron un diagrama de especiación de titanio del porcentaje de especie en función de la concentración molar de cloruros (Cl^-), mostrado en la Figura 2.7.

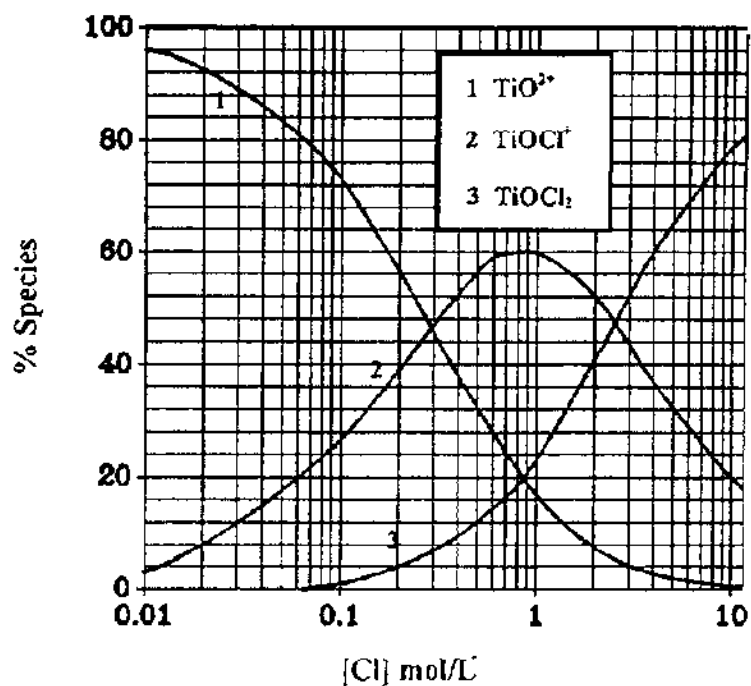


Figura 2.7. Distribución de las especies de titanio en función de la concentración de cloruros [9].

De manera similar al anterior, se aprecian tres líneas, una para cada especie. A bajas concentraciones de cloruros (0.01 M) existe TiO^{2+} al igual que en el caso de medio sulfato y una pequeña proporción de otra especie cargada positivamente, $TiOCl^+$. Conforme aumenta la

concentración de cloruros hasta llegar a aproximadamente 0.87 M $TiOCl^+$ ha alcanzado su máximo punto de predominancia con 60%, mientras que la proporción de TiO^{2+} ha disminuido hasta 20% y es comparable con la especie $TiOCl_2$. A 10 M de cloruros la especie neutra predomina en un 80% aproximadamente, el otro 20% corresponde a la especie $TiOCl^+$. Estos cambios ocurren de acuerdo a las reacciones (16) y (17):



Donde $\log \beta_1=0.55$ y $\log \beta_2=0.15$ [10].

De acuerdo a Filiz y Sayar [11], el Ti(IV) a elevadas concentraciones de cloruros, forma un complejo aniónico adicional a los mostrados en la Figura 7. La reacción (18) describe el proceso de formación de esta especie:



Como se ha observado, el Ti(IV) puede formar diversas especies que dependerán del medio y concentración empleado durante la lixiviación. Dependiendo de la especie o especies presentes, se deberá seleccionar el tipo de extractante a emplear. Por lo que el conocimiento del comportamiento de Ti(IV) en fase acuosa es de gran importancia [12]. A continuación, se discuten los mecanismos de extracción y se analizan los extractantes más usados para el caso particular de Ti(IV).

2.2.4 Fase orgánica

La extracción por solventes de un ion metálico se puede llevar a cabo por varios mecanismos dependiendo del tipo de extractante y de las especies presentes en la solución acuosa. El mecanismo más sencillo para distribuir un ion metálico entre dos fases sin la necesidad de un extractante es la **partición simple**. Este mecanismo consiste en que el ion metálico es más soluble en fase orgánica que en fase acuosa. El proceso es meramente físico y no conlleva ninguna

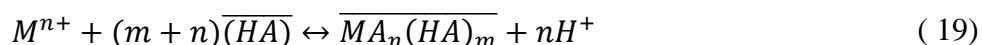
reacción química. Las especies propensas a ser extraídas por este mecanismo de extracción deben ser neutras y estar solubles en fase acuosa. Es un mecanismo poco eficiente debido a que la cantidad de especies que cumplen con estos requisitos son pocas por lo que el uso de un extractante incrementa la efectividad y selectividad del proceso.

El extractante se encuentra disuelto en diluyentes orgánicos ya sea aromáticos (benceno, tolueno, xileno entre otros) o alifáticos (queroseno). Generalmente el diluyente no participa durante la extracción y se prefieren diluyentes alifáticos ya que su presión de vapor es inferior a los aromáticos.

El extractante es la especie que va a reaccionar con el ion metálico para hacerlo insoluble en fase acuosa, formando especies neutras. La extracción de titanio ha sido evaluada usando diferentes extractantes categorizados de acuerdo al mecanismo de interacción con el ion metálico. Éstos se dividen en extractantes ácidos (intercambio catiónico), solvatantes y de intercambio aniónico. A continuación, se hace una descripción de cada uno de ellos.

2.2.4.1 Extractantes ácidos o de intercambio catiónico

Los extractantes ácidos reaccionan con el ion metálico por un ***mecanismo de intercambio catiónico***, para lo cual el extractante se desprotona para reaccionar con la forma catiónica del ion metálico y generar una especie neutra en fase orgánica que es llamado quelato o complejo. En la reacción (19) se estructura de manera general este mecanismo:



Donde M^{n+} es el ion metálico de valencia $n+$ disuelto en la fase acuosa, (HA) está referido al extractante en fase orgánica que libera un ion H^+ al medio para formar el complejo con el metal. Las especies testadas representan a aquellas que se encuentran en la fase orgánica.

En este proceso de extracción deben evitarse las reacciones de hidrólisis con el ion metálico. Debido a que el extractante libera iones H^+ en el proceso de extracción, estos deben ser

neutralizados para tener control en el pH o $[H^+]$ del medio y asegurar la predominancia de la especie metálica catiónica evitando cambios en la eficiencia.

Los extractantes como el ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (EHEHPA), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico (Cyanex 301) y ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) tiofosfínico (Cyanex 302) son los principales de este tipo y se encuentran mostrados en la Figura 2.8 [13].

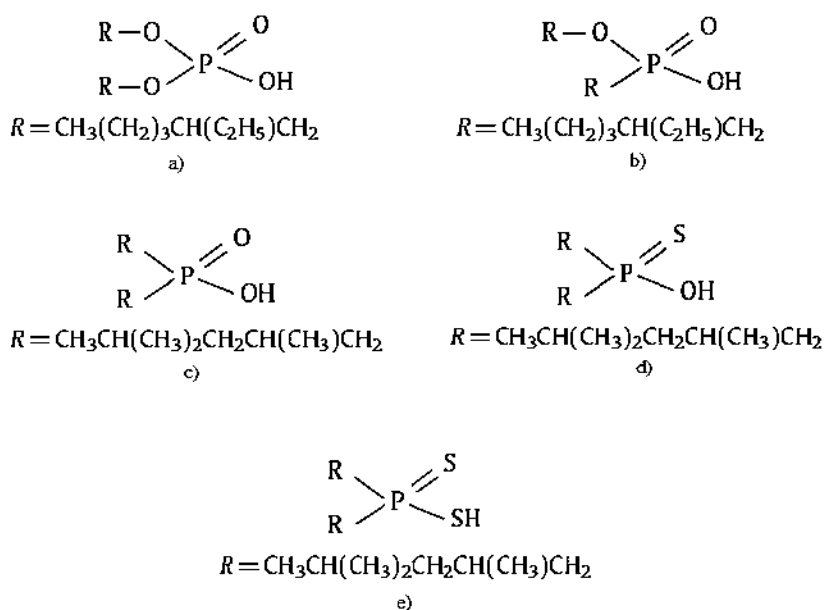
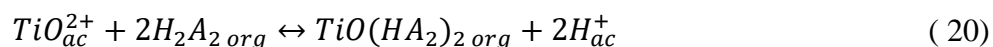


Figura 2.8. Extractantes ácidos más comunes. a) D2EHPA, b) EHEHPA, c) Cyanex 272, d) Cyanex 302, e) Cyanex 301 [13].

Se puede observar la similitud entre las moléculas mostradas y como característica estos extractantes contienen un grupo funcional ácido y elementos con pares de electrones sin compartir como O y S. Si bien son moléculas parecidas, presentan una afinidad diferente por los iones metálicos. Por ejemplo, el extractante D2EHPA (a) es muy similar a EHEHPA (b) en su molécula, la diferencia radica en que la cadena alquílica R está unida directamente al fósforo y no al oxígeno como en el D2EHPA. Si se observa la estructura de la molécula de Cyanex 272 (c) se puede notar también cierta similitud con los dos anteriores, diferenciándose en que las dos

cadena alquílicas están directamente enlazadas con el fósforo. Cyanex 302 (d) y Cyanex 301 (e) son homólogos al Cyanex 272 (c) y solo tiene sustituidos uno o dos átomos de oxígeno por átomos de azufre.

Algunos de estos compuestos han sido evaluados para la extracción de Ti(IV) como el extractante D2EHPA que ha sido estudiado por Biswas y Begum [14] en un medio de ácido clorhídrico usando queroseno como diluyente. Estos autores reportaron una cinética lenta para el proceso de extracción de titanio llegando a requerir más de 100 minutos para llegar al equilibrio de extracción. La especie de Ti(IV) existe como TiO^{2+} en la solución de ácido clorhídrico ajustada a la concentración de cloruros adecuada para asegurar la existencia de la especie. Los resultados de estos autores sugieren que la extracción de titanio por D2EHPA ocurre de acuerdo a la reacción (20):



Dos moléculas diméricas de extractante (HA) en la fase orgánica interactúan con el ion metálico para formar un complejo neutro de titanio, intercambiando dos protones H^+ por un catión TiO^{2+} .

En el trabajo de Saji y Reddy [15] el mismo mecanismo de extracción por intercambio catiónico ha sido observado con el extractante EHEHPA para Ti(IV) en medio de ácido clorhídrico. Para este extractante, se alcanza el equilibrio en 30 min lo que es inferior a lo obtenido para el D2EHPA. Los autores, además investigaron el efecto que tiene el diluyente encontrando que la eficiencia de extracción varía en el siguiente orden: cloroformo < benceno ~ tolueno < xileno < queroseno. El queroseno fue el diluyente que mostró la eficiencia de extracción más alta. Los autores reportan también el efecto de la concentración de ácido en la extracción de Ti(IV) además de V(V) y Fe (III) mostrada en la Figura 2.9.

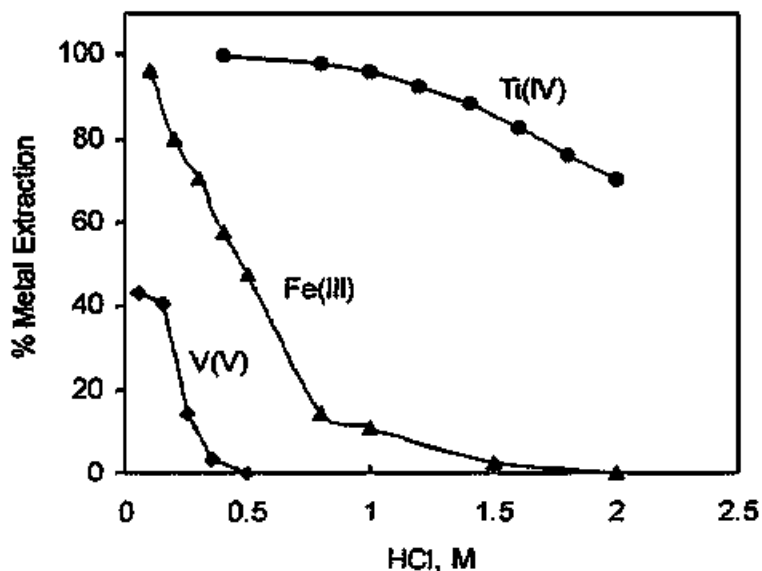


Figura 2.9. Efecto de la concentración de HCl en la extracción de Ti(IV), V(V), Fe(III) en concentraciones de 0.01 M, 0.001 M y 0.01 M respectivamente usando EHEHPA a 0.2 M [15].

Como se aprecia, en todos los casos la eficiencia de extracción se ve disminuida al incrementar la concentración de HCl en el medio. A 0.5 M de HCl, el V(V) presenta una extracción casi nula, mientras que a esta misma condición el Ti(IV) es extraído completamente. Sin embargo, la separación de Ti(IV) de Fe(III) no es efectiva ya que a esta concentración se extrae el 60% de Fe(III). Cuando la concentración de HCl es del orden de 2 M, se logra una separación completa de Ti(IV) de V(V) y Fe(III), sin embargo, a esta condición se requieren varias etapas para lograr una buena eficiencia en la extracción de Ti(IV).

En general, este tipo de extractantes poseen una cinética de extracción lenta, por lo que para implementarlos a una escala industrial es necesaria la construcción de grandes reactores que permitan un tiempo de residencia muy grande.

Además de la cinética lenta, se ha reportado también una selectividad pobre sobre otros iones metálicos como V, Fe, Pb, Zn, Al, Cr, Mg y Ca en la extracción con D2EHPA (20% vol.). Este extractante ha sido evaluado por Sole [16] para la extracción de Ti(IV) de un lixiviado de titanomagnetita en ácido sulfúrico usando Kerosol 200 como diluyente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.10.

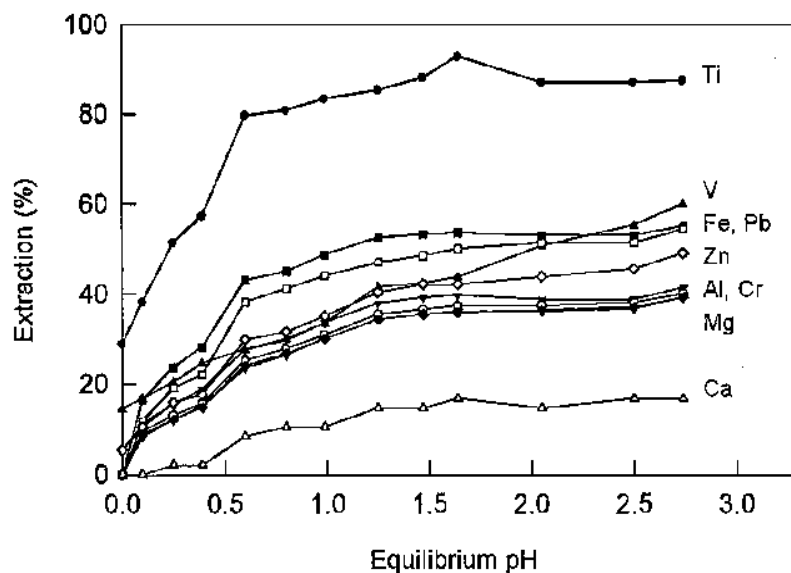


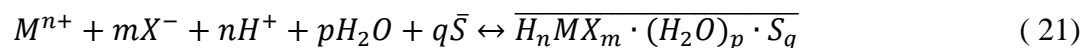
Figura 2.10. Extracción de iones metálicos en función del pH por D2EHPA 20 %v/v disuelto en Kerosol 200 [16].

Como se puede notar, la eficiencia de extracción incrementa con el pH de equilibrio en el sistema. Se aprecia que la extracción de Ti(IV) puede lograrse con una eficiencia superior al 80%, no obstante, la co-extracción de otros iones metálicos a las mismas condiciones dificultan la separación. A pH de 1.6, la extracción de Ti(IV) es máxima, la de Fe(III) es de aproximadamente 50%, mientras que la de los demás es cercana al 30% de extracción excepto el calcio con un 15% aproximadamente. Por lo anterior, el extractante no presenta la selectividad necesaria para lograr la separación.

2.2.4.2 Extractantes neutros o solvatantes

En el *mecanismo por solvatación* o de pares iónicos se ven involucradas las fuerzas electrostáticas de las moléculas que rodean al ion metálico (esfera de solvatación). La energía de solvatación en fase orgánica debe ser menor que en fase acuosa para que se lleve a cabo la extracción. Los extractantes llevan a cabo la co-extracción de ácidos minerales y agua que son necesarios para la formación de los pares iónicos neutros con el ion metálico que podrán ser transferidos a la fase orgánica. En este mecanismo, se reemplazan de manera total o parcial las

moléculas solvatantes, debido a que el extractante contiene átomos con pares de electrones sin compartir. Este mecanismo se puede expresar con la reacción general (21):



Donde M^{n+} corresponde al ion metálico a extraer, X^{-} a los aniones en el medio, \bar{S} al extractante y H^{+} a los protones del medio ácido necesarios para la formación del par iónico. Los enlaces no son altamente específicos, por lo que la estequiometría de la reacción, así como la cantidad co-extraída de agua no están definidas. Las especies testadas, representan las que están en fase orgánica. Los extractantes más comunes de este tipo son: Tributyl fosfato (TBP), óxido de trioctilfosfina (TOPO) y una mezcla de óxidos de trialquilfosfina (TRPO).

Se ha observado que estos extractantes solvatantes presentan ciertas dificultades en el proceso de extracción de Ti(IV) como la formación de terceras fases. Esto se presenta cuando parte de las fases orgánica y acuosa dejan de ser inmiscibles formando una emulsión estable entre ambas (tercera fase) repercutiendo de manera directa en la eficiencia. Esto ha sido documentado en el trabajo de Seyfi y Abdi [17] para todas las condiciones estudiadas usando TBP disuelto en queroseno para un medio de ácido sulfúrico y nítrico. Los autores también reportan problemas en la desextracción con una cinética muy lenta cuando se usa sólo ácido sulfúrico como agente desextractante.

Con TBP disuelto en dodecano para medio cloruro también se ha reportado la formación de terceras fases a concentraciones de ácido clorhídrico mayores a 7 M, mientras que con xileno como diluyente no hay formación de otra fase. Esto puede explicarse por la extracción de ácido por el extractante que forma un complejo TBP-HCl que es insoluble en dodecano, produciendo la tercera fase, mientras que este complejo si es soluble en xileno, manteniéndolo en la fase orgánica. El mismo problema de formación de terceras fases por la extracción de ácido se presenta para TOPO, sin embargo, se ha preferido su uso debido a que posee cinética rápida [9]. En la Figura 2.11, se puede observar un gráfico del tiempo contra el porcentaje de extracción usando una mezcla de TOPO y decanol como extractante.

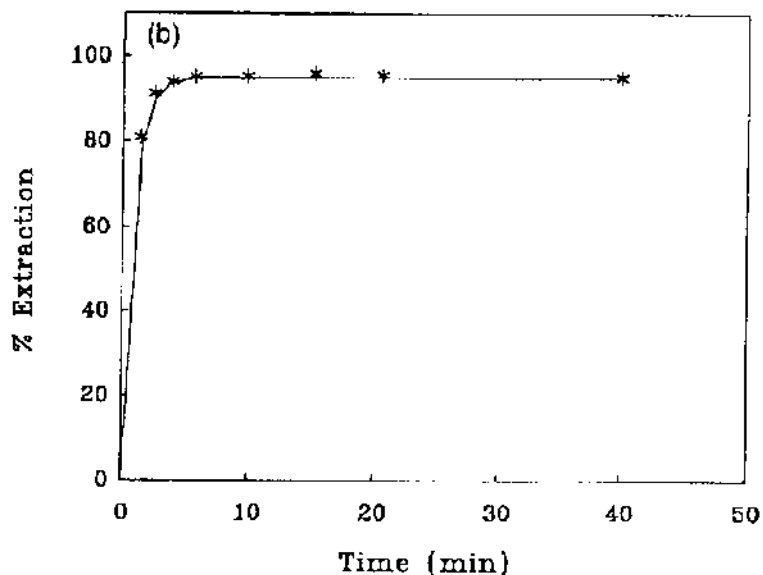
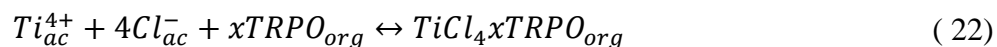


Figura 2.11. Efecto del tiempo de contacto sobre el rendimiento de extracción de titanio usando una mezcla de TOPO y decanol como extractante [9].

Las ventajas que ofrece son significativas, requiriendo solo 3 minutos para alcanzar el equilibrio y obteniendo un alto rendimiento de extracción de hasta 95%, lo que es muy inferior en comparación a lo reportado para extractantes de naturaleza ácida. Sin embargo, para obtener estos resultados se han realizado los experimentos a una condición de concentración de ácido clorhídrico de 10 M, lo que no es muy adecuado para implementarlo a gran escala. Además de esto se ha mostrado también que en un sistema de extracción de titanio en medio sulfato usando TRPO como extractante el tiempo de separación de las fases después del agitado es muy largo, llegando a requerir más de 30 minutos lo que hace a este sistema inapropiado para implementarse de un modo continuo [18].

El equilibrio de extracción del titanio con TRPO cuando es extraído de soluciones de ácido clorhídrico puede ser expresado como en la reacción (22) [19]:



Donde x tiene el valor de 1 o 2 por lo que se requieren 1 o 2 moléculas de extractante para formar el complejo de Ti(IV) en la fase orgánica además de 4 iones cloruro.

2.2.4.3 Extractantes básicos o de intercambio aniónico

Los extractantes básicos tienen un mecanismo de transferencia del ion metálico a la fase orgánica por *intercambio aniónico*. En este proceso debe existir una especie con carga negativa disuelta en la fase acuosa para que pueda reaccionar con el extractante. Estos extractantes son generalmente aminas terciarias o sales de aminas. La eficiencia de extracción de las aminas decrece en el siguiente orden: cuaternaria > ternaria > secundaria > primaria. Este mecanismo se lleva a cabo de acuerdo a la reacción (23) [11]:



Donde $R_3NH^+A^-$ es la sal de amina que va a intercambiar su anión A^- por el complejo aniónico del metal formado en la fase acuosa, MA_{n+1}^- .

Existen pocos extractantes básicos empleados y solo han destacado el Alamine 336 (mezcla de trioctil/decil amina) o Aliquat 336 (mezcla de cloruro de trioctil/decil amonio). Para estos extractantes es importante controlar el pH para evitar la protonación de las aminas.

En la extracción de Ti(IV) solo se ha reportado el uso de Alamine 336 disuelto en queroseno, mostrando que en un medio de ácido clorhídrico la cinética de reacción es rápida requiriendo de 5 a 10 minutos [11] sin la formación de terceras fases. El mecanismo de extracción de Ti(IV) por el Alamine 336 es el mostrado en la reacción (24) [11]:



Al igual que los otros tipos de extractantes, las aminas cuaternarias han mostrado dificultades durante la etapa de desextracción debido a la fuerte interacción de la amina con el ion metálico que forma un complejo difícil de romper [11]. Generalmente, se recurre a agentes de

desextracción con H_2SO_4 , HCl o sus combinaciones con H_2O_2 para lograr la recuperación completa de Ti(IV) .

2.2.4.4 Líquidos iónicos como extractantes

Los líquidos iónicos, también son llamados líquidos iónicos a temperatura ambiente o sales fundidas a temperatura ambiente. Están compuestos de un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Poseen propiedades físicas muy interesantes que han atraído la atención de investigadores puesto que la termodinámica y la cinética de estos compuestos es diferente a la de los solventes convencionales. La química de los líquidos iónicos es diferente e impredecible en el estado actual de conocimiento [20]. En la Figura 2.12, se muestran los cationes orgánicos más comunes usados para la síntesis de este tipo de compuestos.

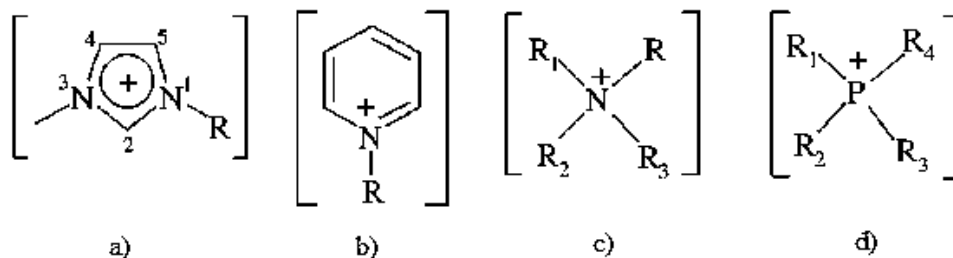


Figura 2.12. Cationes orgánicos en líquidos iónicos de: a) Imidazolio, b) Piridinio, c) Amonio, d) Fosfonio [21].

Las cadenas alquílicas R , R_1 , R_2 y R_3 más comunes en los líquidos iónicos son: etil, butil, hexil, octil y decil que indican cadenas lineales orgánicas. Los aniones inorgánicos que frecuentemente componen los líquidos iónicos pueden ser: PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , I^- , Al_2Cl_7^- , AlCl_4^- [21].

Algunas características de los líquidos iónicos para aplicación son las siguientes [21]:

- No poseen inflamabilidad y una presión de vapor muy pequeña o despreciable.
- Pueden disolver compuestos orgánicos e inorgánicos.
- Estabilidad térmica y un amplio rango de permanecer en estado líquido.

- Bajo punto de fusión. Estabilidad en aire y agua.
- Alta estabilidad electroquímica y conductividad iónica.

Si bien los líquidos iónicos han sido usados como solventes amigables con el medio ambiente [22] también han sido aplicados para la extracción y separación de metales no ferrosos [23, 24]. Los líquidos iónicos se consideran potenciales candidatos para ser usados en los procesos hidrometalúrgicos debido a su baja toxicidad y al impacto poco significativo sobre el ambiente [20].

2.2.4.4.1 Líquidos iónicos derivados de fosfonio

Los líquidos iónicos derivados de fosfonio han mostrado mejor estabilidad química y térmica que sus homólogos de imidazolio o piridinio por lo que podrían ser excelentes candidatos para usarse como extractantes [25, 26]. Al contener un catión orgánico, su funcionamiento como extractantes permite un mecanismo de extracción por intercambio aniónico [27, 28] similar al de las aminas. Los líquidos iónicos de fosfonio fueron desarrollados por Cytec, Inc. (Canadá) y han sido identificados con el nombre Cyphos IL. Algunos de ellos se presentan en la Figura 2.13, donde la diferencia entre ellos es el anión, siendo: cloruro (Cyphos IL 101), bromuro (Cyphos IL 102), bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinato (Cyphos IL 104) o bis(trisfluorometilsulfonil)imida (Cyphos IL 109).

Los más comunes son el cloruro de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-Cl) y bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-BTMPP), indicados como Cyphos IL 101 y 104, respectivamente (Figura 2.13 a) y c)). Ambos han sido evaluados como diluyentes en sistemas de extracción para iones metálicos como Co(II) y Ni(II) [29]. Sin embargo, su potencial como extractantes ha sido recientemente extendido a iones metálicos como Mo(VI) [30, 31], V(V) [31], Pd(II) [32-36], Cu(II) [37], Zn(II) [38], Cd(II) [26, 38], Pt(IV), Rh(III) y Ru(III) [36], Au(III) [39], Li(I) [40], Nd(III) [41] y Lu(III) [42]. En todos los casos, se han reportado mecanismos de intercambio iónico debido al fosfonio o bien al anión de este tipo de compuestos.

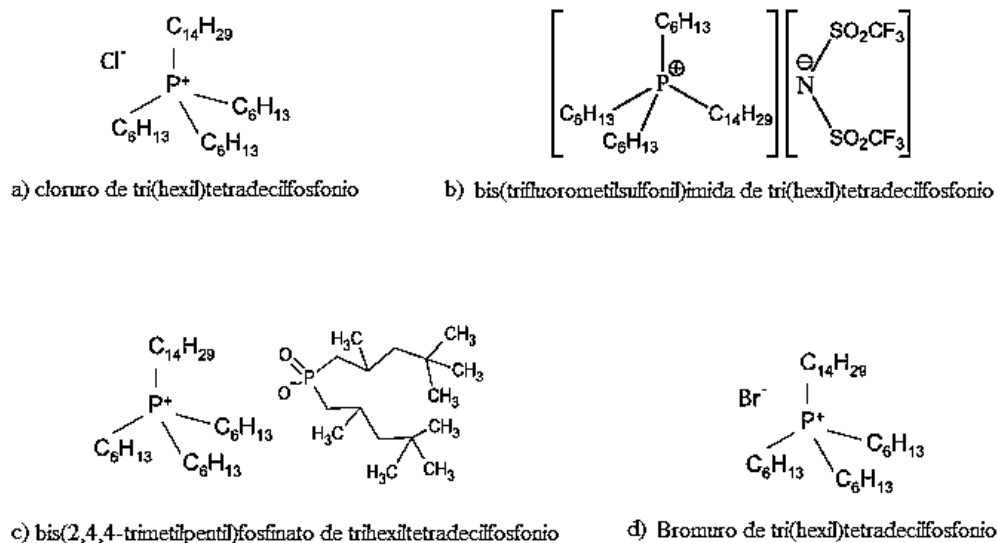


Figura 2.13. Estructuras de los líquidos iónicos de fosfonio. a) Cyphos IL 101, b) Cyphos IL 109, c) Cyphos IL 104, d) Cyphos IL 102 [36, 39].

Particularmente en el caso de Ti(IV) su aplicación no ha sido estudiada. Por lo que es importante conocer sus capacidades extractivas y evaluar si el uso de estos compuestos representa una solución a los problemas anteriormente planteados en el sistema de extracción de Ti(IV) en medio sulfato.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 3.1, se presenta un diagrama de flujo describiendo de manera general como se prosiguió con el trabajo de investigación.

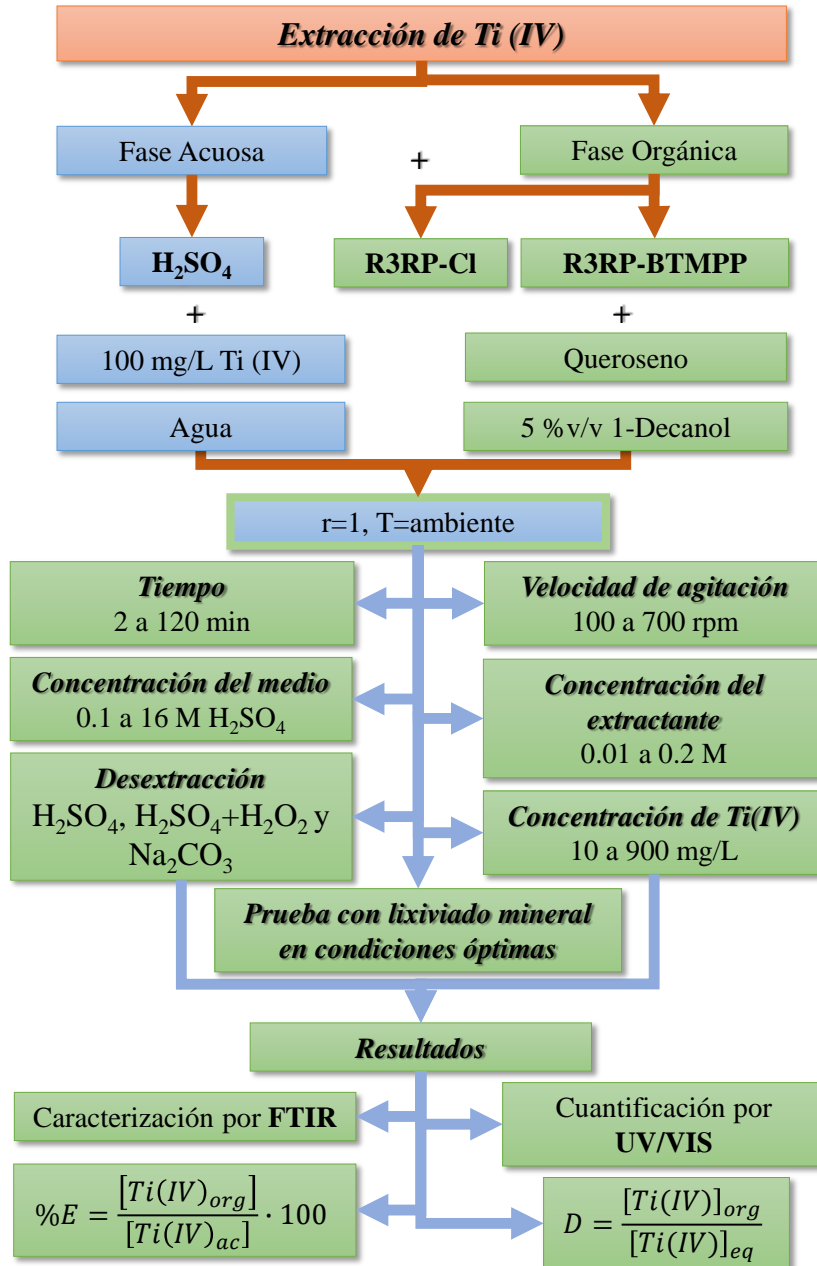


Figura 3.1. Diagrama de flujo general del desarrollo experimental para el proceso de extracción.

En la siguiente sección se presentan también los detalles experimentales del trabajo de investigación.

3.1 Soluciones y reactivos

Para la extracción de Ti(IV) se evaluaron dos líquidos iónicos derivados de fosfonio: cloruro de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-Cl) y bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-BTMPP). Ambos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y tienen una pureza $\geq 95\%$. El diluyente utilizado fue el queroseno de bajo olor de Química Meyer con 5 %v/v 1-decanol de Sigma-Aldrich. Las fases acuosas conteniendo Ti(IV) se prepararon en laboratorio a partir de un estándar de absorción atómica de 1000 mg/L de titanio. La concentración del ion metálico se ajustó a 100 mg/L por dilución y se adicionó H₂SO₄ de Química Meyer según se requirió. Todas las especies químicas son de grado reactivo.

3.2 Extracción de Ti(IV) a partir de soluciones sintéticas

Para evaluar la capacidad extractiva de los líquidos iónicos diluidos en 5 %v/v de 1-decanol y queroseno se evaluaron diferentes parámetros que influyen en el sistema. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

3.2.1 Evaluación del efecto del tiempo de extracción

Para conocer el tiempo en el cual es alcanzado el equilibrio entre las fases durante la extracción de Ti(IV) por cada uno de los extractantes, se llevaron a cabo experimentos poniendo en contacto volúmenes iguales de fase acuosa y fase orgánica (10 mL) en una parrilla de agitación variando el tiempo de contacto entre las fases de 2 a 120 min. La concentración de los extractantes en fase orgánica fue de 0.01 M en cada caso. En fase acuosa se empleó H₂SO₄ de 0.1 M y 10.7 M para el R3RP-BTMPP y R3RP-Cl respectivamente. La velocidad de agitación empleada para estos experimentos fue de 450 rpm.

3.2.2 Evaluación del efecto de la velocidad de agitación durante la extracción

Se evaluó el efecto de la velocidad de agitación en el sistema para encontrar el valor óptimo. Para lo cual, se realizaron diferentes experimentos poniendo en contacto volúmenes iguales de fases en una parrilla de agitación manteniendo la concentración de los extractantes en 0.01 M así como también la concentración de H₂SO₄ en 0.1 M y 10.7 M. Se utilizó un tiempo de agitación de 10 minutos. La velocidad de agitación se evaluó entre 100 y 700 rpm.

3.2.3 Influencia de la concentración del medio

Para evaluar el comportamiento del sistema de extracción de Ti(IV) se empleó un medio de sulfatos para cada extractante. Para ello, se mantuvo constante el tiempo de 10 minutos, velocidad de agitación de 450 rpm, relación de fases de 1 ($V_{org}=V_{ac}$) y concentración de los extractantes de 0.01 M. Se estudió el efecto que tiene la concentración de H₂SO₄ en un rango de 0.1-16 M.

3.2.4 Influencia de la concentración del extractante

El efecto de la concentración del extractante de medio sulfato fue estudiado en un rango de 0.001 a 0.2 M de cada líquido iónico, además de evaluar la extracción en ausencia de extractante (5 %v/v 1-decanol/queroseno). Para ello se prepararon diferentes fases orgánicas que fueron usadas para la extracción de Ti(IV) con 0.1, 7.3 y 10.7 M de H₂SO₄. Se utilizó un tiempo de contacto entre las fases de 10 minutos y una velocidad de agitación de 450 rpm.

3.2.5 Isoterma de Extracción de Ti(IV)

Para conocer la capacidad de carga de Ti(IV) en el extractante, se seleccionaron las mejores condiciones de extracción encontradas en los experimentos realizados. La concentración de Ti(IV) se estudió entre 100 y 900 mg/L para lograr la saturación del extractante, usando una velocidad de agitación de 450 rpm y tiempo de contacto de 10 minutos, concentración de H₂SO₄ de 0.1 M y 7.3 M y concentración de R3RP-BTMPP de 0.02 M.

3.2.6 Desextracción de Ti(IV)

Para evaluar la desextracción del Ti(IV) se utilizó una fase orgánica cargada con una concentración de metal de 63 mg/L. Se emplearon tres soluciones de desextracción: H₂SO₄ 2 M, H₂SO₄ 2 M + 2 %v/v de H₂O₂ y Na₂CO₃ 2 M. Para estos experimentos se utilizó una relación de fases de 0.5 ($2V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$) y un tiempo de 30 minutos a una velocidad de 450 rpm.

3.2.7 Caracterización de las fases orgánicas

Las fases orgánicas fueron caracterizadas antes y después de la extracción, así como después de la desextracción por Espectroscopía de Infrarrojo. El espectro de las muestras se obtuvo usando un equipo Tensor 27 de Bruker en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. Esta caracterización permitió conocer la interacción de los extractantes con el Ti(IV) y la evaluación de la degradación de la fase orgánica.

3.2.8 Métodos analíticos

La cuantificación de Ti(IV) en las fases acuosas al inicio y después de la extracción fue realizada por Espectroscopía de UV-Vis usando un equipo Lambda 25 de Perkin Elmer mediante la formación del complejo con H₂O₂ [43]. La cantidad de Ti(IV) en fase orgánica se determinó por balance de materia a partir de la concentración de titanio en el equilibrio (después de la extracción). Para la cuantificación de H₂SO₄, fue usada la titulación ácido-base mediante la adición de una solución valorada de NaOH en una concentración de 0.1, 0.5 o 1 M según fue requerido. Como indicador fue empleada una solución etanólica de fenolftaleína (Merk) al 1%. Para la preparación de la solución titulante fue empleado hidróxido de sodio con una pureza >99% (Química Meyer). El agua destilada fue previamente hervida para la eliminación de CO₂ presente y evitar la formación de Na₂CO₃. Una vez preparada la solución titulante, fue valorada usando una solución volumétrica de HCl (0.1 o 1 M) obtenida de Karal. Las muestras fueron tituladas por triplicado.

En todos los casos, el efecto de cada parámetro evaluado se discutió en términos de eficiencia de extracción de Ti(IV) así como del coeficiente de distribución de acuerdo a las ecuaciones (6) y (7) descritas en la sección 2.2.2.

3.3 Extracción de Ti(IV) a partir de un lixiviado mineral

Para evaluar el sistema de extracción propuesto se empleó un lixiviado que contiene Ti. La muestra mineral proveniente del municipio de Aquila, Michoacán fue caracterizada por Fluorescencia de Rayos X en un equipo S8 Tiger de Bruker.

Posteriormente, la muestra fue procesada para su digestión y cuantificación del contenido de Ti. Para ello, se pesaron 0.25032 g del mineral seco y previamente homogenizado. La muestra fue digerida en un horno de microondas Titan MPS de Perkin Elmer con una mezcla de ácidos concentrados usando 10 mL de H₂SO₄ y 4 mL de HF. El método de digestión programado en el equipo se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Método de digestión de la muestra mineral.

Paso	T (°C)	p (bar)	Rampa (min)	Sostén (min)	Potencia (%)
1	150	20	10	10	25
2	190	30	10	10	50
3	150	25	5	10	30
4	50	0	5	0	0
5	50	0	0	0	0

Una vez realizado el método de digestión, se dejó enfriar el recipiente conteniendo la mezcla ácida y el mineral parcialmente digerido para después agregar 24 mL de una solución saturada de cristales de H₃BO₃ con el objeto de complejar los iones fluoruros libres. La cuantificación de Ti(IV) fue realizada como previamente se describió por espectroscopía de UV-vis.

Para determinar la concentración de H_2SO_4 presente en el lixiviado mineral, se realizó titulación ácido-base con NaOH 1.11 M utilizando fenolftaleína como indicador. Esta solución se ajustó a una concentración de 7.3 M añadiendo H_2SO_4 concentrado, buscando obtener la condición óptima para la extracción con R3RP-BTMPP.

La extracción de Ti(IV) a partir del lixiviado se realizó poniéndolo en contacto con una fase orgánica de R3RP-BTMPP 0.02 M con 5 %v/v de 1-decanol y queroseno. El volumen de ambas fases fue de 10 mL, a una velocidad de agitación de 600 rpm y un tiempo de extracción de 10 minutos. La cuantificación de Ti(IV) fue realizada en la fase acuosa inicial y de extracción. Posteriormente, se evaluó la desextracción de la fase orgánica cargada con 113 mg/L de Ti(IV) utilizando una solución de H_2SO_4 2 M, siendo esta la que ofrece un elevado porcentaje de desextracción en soluciones sintéticas. Los volúmenes empleados de fase orgánica y fase acuosa fueron de 5 y 10 mL respectivamente. Se aplicó una velocidad de agitación de 600 rpm y un tiempo de desextracción de 30 minutos. De igual manera, se determinó la concentración de Ti(IV) en la fase de desextracción y fue calculado el porcentaje en esta etapa.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de los parámetros que afectan la eficiencia de extracción como son: concentración del medio ácido y de titanio en la fase acuosa, concentración del extractante en fase orgánica y velocidad de agitación de las fases inmiscibles, así como del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. Estos parámetros fueron evaluados en un medio ácido de H_2SO_4 , con dos extractantes de intercambio iónico, cloruro de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-Cl) y fosfinato de tri(hexil)tetradecil fosfonio (R3RP-BTMPP). Se construyeron dos isotermas de extracción para determinar la carga máxima del extractante R3RP-BTMPP y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización por FTIR de las fases orgánicas iniciales y cargadas con titanio. Finalmente, se evaluaron las mejores condiciones de extracción y desextracción usando un lixiviado mineral que contiene Ti(IV).

4.1 Extracción de Ti(IV) a partir de soluciones sintéticas

Uno de los medios ácidos que más ha sido estudiado para la extracción de Ti(IV) es el medio de H_2SO_4 . A continuación se detallan los resultados de extracción para los dos extractantes propuestos y se discuten en términos del porcentaje de extracción y del coeficiente de distribución en función de los diferentes parámetros evaluados.

4.1.1 Evaluación del efecto del tiempo de extracción

Para determinar el equilibrio en la extracción se realizaron experimentos para cada extractante a diferentes tiempos de contacto usando una concentración de extractante de 0.01 M. La concentración del medio H_2SO_4 fue de 0.1 M para R3RP-BTMPP, mientras que para R3RP-Cl la concentración de ácido fue de 10.7 M.

En la Figura 4.1, se observa un gráfico que muestra los porcentajes de extracción a diferentes tiempos de contacto. Como se puede notar, desde los primeros 2 minutos de extracción se alcanzan rendimientos cercanos al máximo. La tendencia es prácticamente constante en el rango de tiempo estudiado y la cinética de extracción demuestra ser bastante rápida, alcanzando el

equilibrio en menos de 5 minutos para ambos extractantes. Con el extractante R3RP-BTMPP se alcanza una extracción de 45% de Ti(IV), mientras que cuando el R3RP-Cl es utilizado como extractante se obtiene un rendimiento máximo de 29%. Mejores rendimientos de extracción pueden obtenerse si se utiliza una concentración de extractante más elevada. Para los experimentos posteriores el tiempo de contacto entre las fases se estableció en 10 minutos para asegurar que se ha alcanzado el equilibrio.

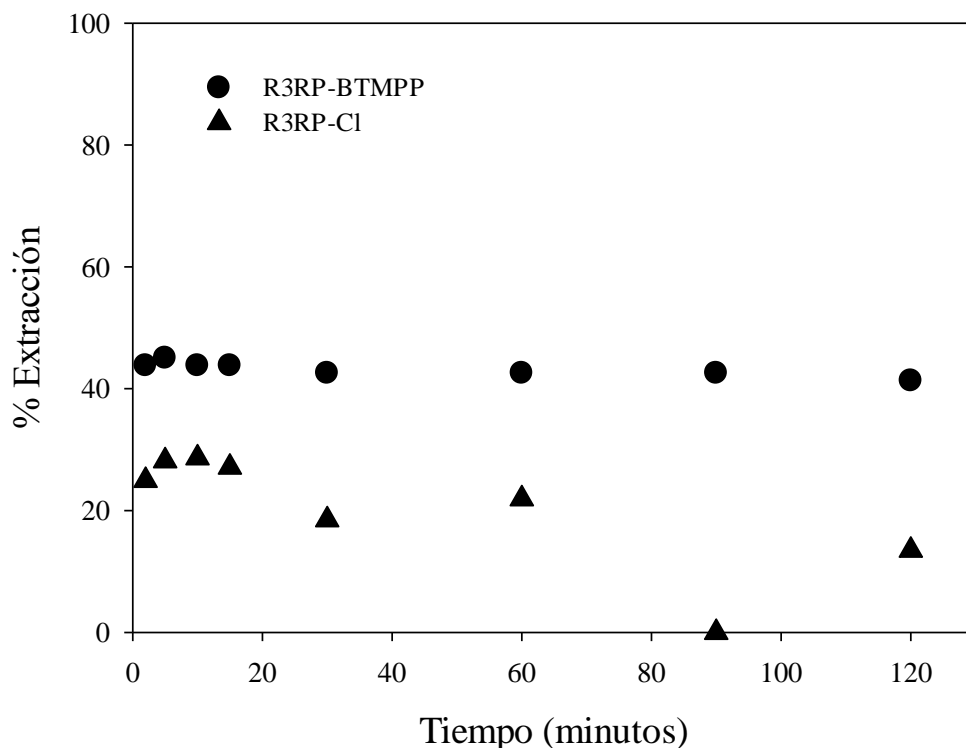


Figura 4.1. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes tiempos de contacto usando R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (▲) como extractantes.

En contraste con lo reportado por Islam y col. [44], el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de extracción de Ti(IV) poniendo en contacto el extractante de intercambio catiónico D2EHPA con una solución de H_2SO_4 0.3 M es superior a los 100 minutos utilizando una concentración de extractante de 0.2 M, veinte veces superior a la concentración de R3RP-BTMPP y R3RP-Cl usada en este trabajo. Sato y Nakamura [45] demuestran que el tiempo necesario de contacto entre las fases es de 15 minutos para obtener el equilibrio aplicando la extracción con D2EHPA,

con una concentración de extractante de 0.05 M y una concentración de H_2SO_4 de 0.005 M. Por otro lado Fontana y col. [46] reportan que con el extractante ácido EHEHPA a una concentración de 0.2 M en un medio de H_2SO_4 0.5 M, el tiempo para alcanzar el equilibrio de extracción es de 120 minutos, mientras que cuando se usa una concentración de EHEHPA de 0.5 M el equilibrio es logrado en 60 minutos.

Hao y col. [18] reportan tiempos de contacto del orden de 40 minutos para lograr el equilibrio en la extracción de Ti(IV) utilizando el extractante solvatante TRPO al 25 %v/v y una solución de H_2SO_4 de 90 g/L, menos de la mitad del tiempo requerido para alcanzar el equilibrio con el sistema propuesto por Islam y col. [44], sin embargo la cantidad de TRPO a utilizar para lograr esta cinética es demasiado grande.

Filiz y Sayar [11] demuestran que la cinética de extracción con Alamine 336 en concentraciones ≥ 20 %v/v, una amina ternaria que interactúa con Ti(IV) por un mecanismo de intercambio aniónico, es bastante rápida, requiriendo 5 minutos para establecer el equilibrio, tiempo comparable al obtenido con R3RP-Cl.

El principal inconveniente de los extractantes que presentan cinética lenta es que su proyección a escala industrial se hace poco probable, pues requieren de grandes reactores que permitan un tiempo de residencia muy largo [7, 47]. No obstante, los extractantes propuestos ofrecen la ventaja de realizar la extracción de Ti(IV) en tiempos cortos.

4.1.2 Evaluación del efecto de la velocidad de agitación durante la extracción

Para evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre la proporción de Ti(IV) extraído se realizaron pruebas con cada extractante variando la velocidad en una parrilla de agitación. La concentración de Ti(IV) en la fase acuosa se mantuvo en 100 mg/L, así como también la concentración de los dos extractantes en 0.01 M. Se agitaron las fases por un tiempo de 10 minutos usando una concentración de H_2SO_4 de 0.1 y 10.7 M para R3RP-BTMPP y R3RP-Cl respectivamente.

En la Figura 4.2 se muestra un gráfico que describe la variación del porcentaje de extracción con respecto a la velocidad de agitación para ambos extractantes en un rango de 100 a 700 rpm.

La extracción de Ti(IV) puede ocurrir mediante dos mecanismos que determinan la cinética: bajo un régimen de difusión de la especie metálica en los límites interfaciales o bajo un régimen por reacción química con el extractante [3]. El estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre el rendimiento de extracción, muestra que a velocidades elevadas la extracción se lleva a cabo mediante un régimen dominado por una reacción química entre la especie de Ti(IV) en la fase acuosa y el extractante en la fase orgánica. En la Figura 4.2, se puede observar que con el incremento de la velocidad de agitación se mejora la distribución de Ti(IV) hacia la fase orgánica, la agitación promueve el contacto entre las fases a través de la disminución del espesor de las capas límite de los líquidos inmiscibles, permitiendo así la reacción química [48]. La distribución de Ti(IV) a bajas velocidades de agitación está dominada por un régimen de difusión, donde la afinidad del metal por el medio juega un papel clave. El contacto entre la fase acuosa conteniendo Ti(IV) y la fase orgánica con queroseno y 5 %v/v de 1-decanol (sin extractante) no mostraron distribución de Ti(IV). Además, de acuerdo con las investigaciones de Kadyrova e Ivanova [49] y Comba y Merbach [50], el Ti(IV) puede estar presente en la disolución en forma polimerizada [51], es decir en un arreglo en donde los átomos de titanio están unidos por átomos de oxígeno. Según Islam y col. [44] y Hao y col. [18], estas cadenas poliméricas pueden romperse por efecto de la agitación mecánica produciendo cadenas más cortas que facilitan la reacción con el extractante.

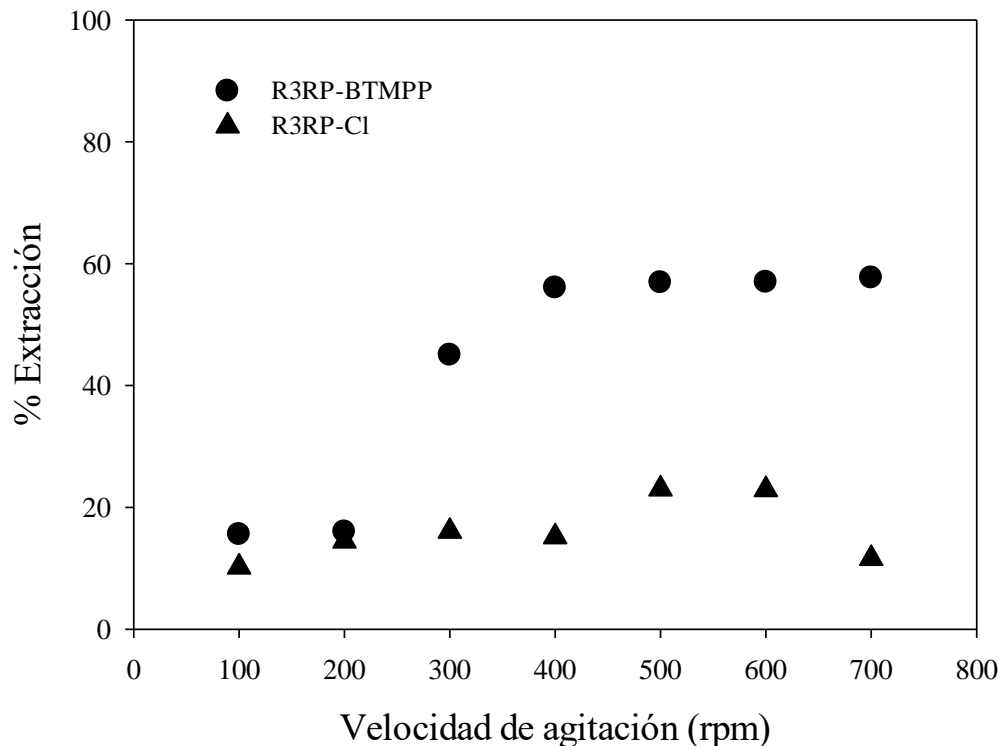


Figura 4.2. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes velocidades de agitación para R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (▲) como extractantes.

Con el incremento en la velocidad de agitación se observó la formación de una tercera fase con R3RP-Cl en H_2SO_4 10.7 M a velocidades ≥ 500 rpm. Por lo que se debe seleccionar una velocidad de agitación moderada, la mínima que permita el máximo porcentaje de extracción sin comprometer la separación de las fases. Además, se observó también que, al aumentar la velocidad de agitación, el tiempo de separación de fases también se incrementa, debido a la formación de emulsiones inestables que requieren de 15 minutos para lograr su separación completa. El aumento de la velocidad de agitación promueve el adelgazamiento de las capas no agitadas de las fases acuosa y orgánica, esto permite un contacto más íntimo entre los líquidos inmiscibles haciendo que estos se mezclen y formen una tercera fase estable de densidad intermedia compuesta de ambas fases, como se muestra en la Figura 4.3. Para el extractante R3RP-BTMPP la separación de las fases es prácticamente instantánea a cualquier velocidad de agitación.

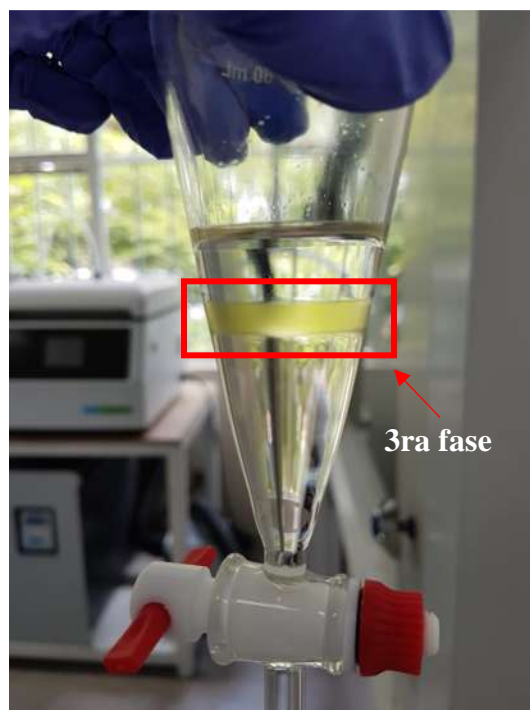


Figura 4.3. Tercera fase producida por el contacto de una solución acuosa de H_2SO_4 10.7 M y una fase orgánica que contiene al extractante R3RP-Cl.

El máximo porcentaje de extracción obtenido fue de 57 y 23% para R3RP-BTMPP y R3RP-Cl, respectivamente. Por lo que la condición óptima se estableció en 450 rpm donde se asegura el contacto entre las fases sin comprometer la inmiscibilidad.

4.1.3 Influencia de la concentración del medio

Para investigar cómo afecta la variación en la concentración de H_2SO_4 sobre el rendimiento de la extracción de Ti(IV), se realizaron ensayos para R3RP-BTMPP y R3RP-Cl prosiguiendo con la misma concentración de extractante de 0.01 M. Se utilizaron las condiciones óptimas encontradas de tiempo y velocidad de agitación, 10 minutos y 450 rpm respectivamente.

En la Figura 4.4 se pueden apreciar los porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes concentraciones de H_2SO_4 para ambos extractantes. Cuando se usa R3RP-BTMPP para la

extracción de Ti(IV) se observa en el gráfico que inicialmente la eficiencia de extracción disminuye con el aumento de la concentración de H₂SO₄. En el rango de 2 a 4 M de H₂SO₄ la extracción es prácticamente nula, después de este punto se empieza a incrementar el porcentaje de extracción con el aumento de la concentración de H₂SO₄ hasta 7.3 M para después volver a decaer. Por lo que se pueden definir dos máximos en el gráfico, 0.12 y 7.3 M de H₂SO₄ alcanzando 60 y 49% de extracción respectivamente. Esto se debe a que a bajas concentraciones de H₂SO₄ la especie de Ti(IV) formada en el medio ácido corresponde a TiO²⁺ mientras que a altas concentraciones de H₂SO₄ la especie predominante en la disolución es TiO(SO₄)₂²⁻ [52]. El complejo aniónico se produce por la presencia de cantidades importantes del ion sulfato (SO₄²⁻) y del ion sulfato ácido (HSO₄⁻) [7]. Baillon y col. [53] demuestran que otras especies de Ti(IV) pueden obtenerse en solución acuosa de H₂SO₄, como la especie catiónica [Ti(OH)₂HSO₄(H₂O)₃]⁺ que es también susceptible a ser extraída por el líquido iónico R3RP-BTMPP.

La especiación de Ti(IV) en fase acuosa es importante porque permite aproximar condiciones de concentración del medio para llevar a cabo la extracción, sabiendo que tipo de especies son susceptibles a reaccionar con el extractante a utilizar. No es viable, por ejemplo, seleccionar una condición de extracción donde la concentración de sulfatos permita la predominancia de una especie con carga neutra.

A bajas concentraciones de H₂SO₄ el mecanismo de extracción se lleva a cabo mediante un intercambio catiónico. Así, la especie predominante TiO²⁺ desplaza al ion fosfonio (carga positiva) del extractante para formar un complejo con el ion fosfinato (carga negativa). Conforme la concentración del ion sulfato aumenta, la predominancia de la especie catiónica de Ti(IV) se ve disminuida y toman presencia las especies TiOSO₄ y TiO(SO₄)₂²⁻ de acuerdo al diagrama de especiación expuesto por Sole [7] y mostrado en la Figura 2.6. Cuando la concentración de sulfatos supera 1 M predomina casi totalmente la especie aniónica de Ti(IV), en este punto el mecanismo de extracción cambia, llevándose a cabo una reacción de intercambio aniónico. Para lo cual, la especie TiO(SO₄)₂²⁻ desplaza al ion fosfinato (carga negativa) del extractante para interactuar con el ion fosfonio (carga positiva). Kislik y Eyal [54], Sato y Nakamura [45] y Jayachandran y Dhadke [55] refieren en sus investigaciones un doble comportamiento de

extracción para la mayoría de los extractantes de intercambio catiónico mostrando dos máximos en función de la concentración de ácido empleada. Los anterior se encuentra relacionado con la especiación de Ti(IV) en medio acuoso.

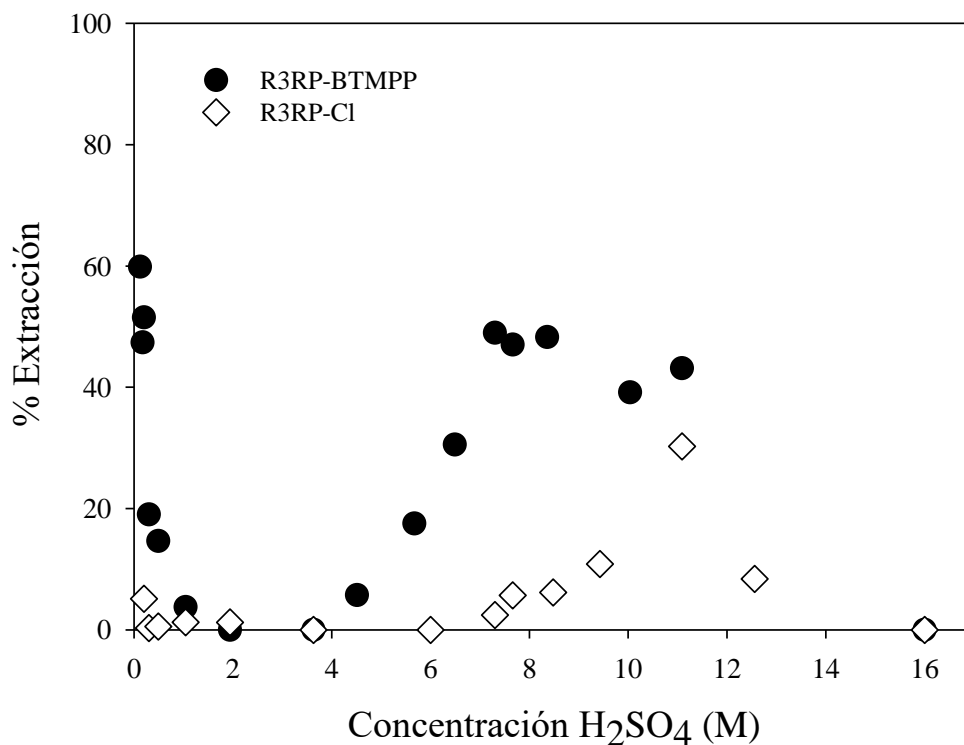


Figura 4.4. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes concentraciones de H₂SO₄ usando R3RP-BTMPP (●) y R3RP-Cl (◇) como extractantes.

Cuando se usa R3RP-Cl para la extracción de Ti(IV) se observa que en el rango de 0.2 a 6 M de H₂SO₄ la extracción es prácticamente nula. El rendimiento de extracción mejora con el incremento en la concentración de H₂SO₄ hasta alcanzar un máximo de extracción en concentraciones cercanas a 11 M con 30% de extracción de Ti(IV). Para concentraciones superiores de H₂SO₄ el rendimiento de extracción disminuye.

Las extracciones a concentraciones de H₂SO₄ superiores a 10 M mostraron un tiempo de separación de las fases cercano a 15 min en ambos extractantes. Se determinó que las

concentraciones óptimas de H_2SO_4 para la extracción de Ti(IV) con R3RP-BTMPP son de 0.1 y 7.3 M, mientras que cuando se usa R3RP-Cl, la concentración del medio es 11 M.

De acuerdo a lo reportado por Kumari y col. [56] la extracción de ácidos minerales puede ser llevada a cabo por el extractante R3RP-BTMPP, entre ellos H_2SO_4 . Por lo cual, fue evaluada la coextracción de H_2SO_4 en presencia de Ti(IV) . En la Figura 4.5, se observa un gráfico de los porcentajes de coextracción de H_2SO_4 en función su concentración por el extractante R3RP-BTMPP. Como se puede observar en el gráfico, el porcentaje de extracción de ácido no es significativo en el rango de estudio propuesto, es decir, la concentración de protones no varía significativamente de la fase acuosa inicial a la fase acuosa de extracción, presentando prácticamente la misma concentración. Por lo que se puede indicar que no hay extracción de H_2SO_4 a estas condiciones.

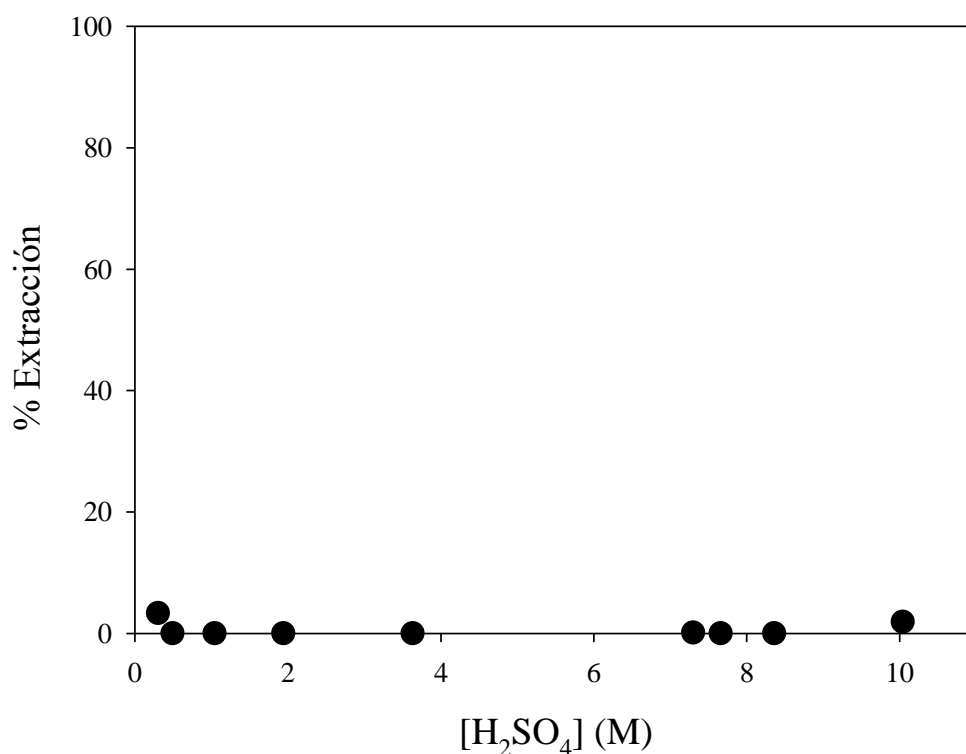


Figura 4.5. Porcentajes de coextracción de ácido por el extractante R3RP-BTMPP en función de la concentración de H_2SO_4 .

En la Figura 4.6, se aprecia un gráfico que describe como varía el porcentaje de extracción de H_2SO_4 en función de su concentración por el extractante R3RP-Cl.

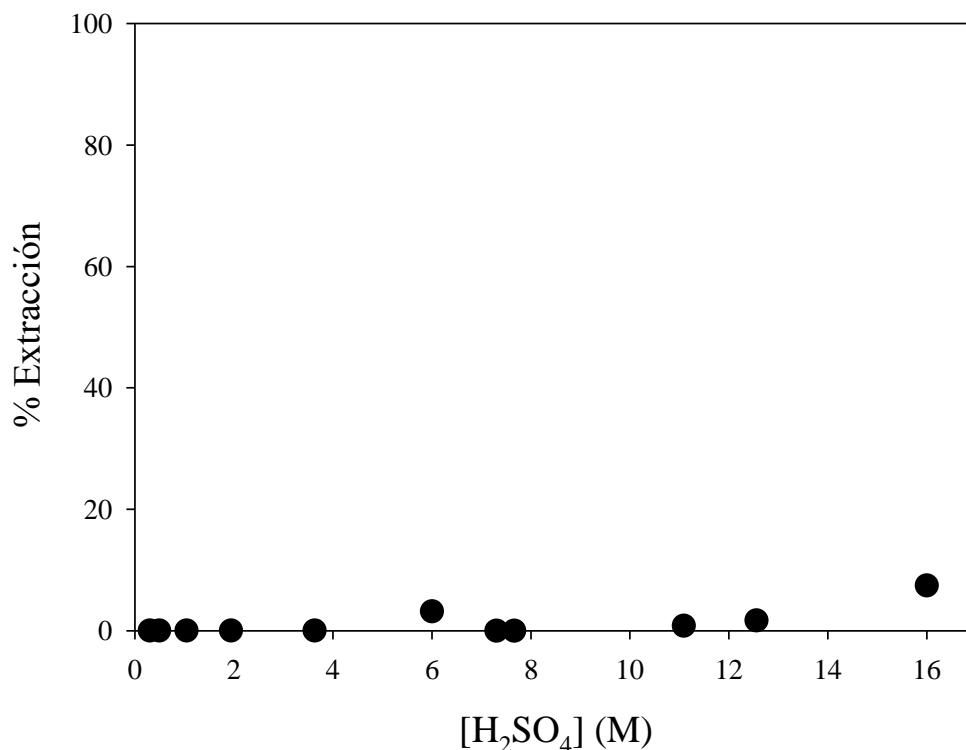


Figura 4.6. Porcentajes de coextracción de ácido por el extractante R3RP-Cl en función de la concentración de H_2SO_4 .

Como se puede notar, al igual que para el extractante R3RP-BTMPP, el porcentaje de extracción de ácido es prácticamente nulo. Para concentraciones superiores a 12 M, se observa un ligero incremento en la extracción de H_2SO_4 para ambos extractantes. A diferencia del trabajo realizado por Kumari y col. [56], la concentración del extractante usada en este trabajo es inferior (0.01 M), motivo por el cual, la extracción de H_2SO_4 es limitada.

4.1.4 Influencia de la concentración del extractante

Para determinar de qué modo afecta la concentración de extractante en fase orgánica sobre la eficiencia en la extracción de Ti(IV), se realizaron experimentos con R3RP-Cl y R3RP-BTMPP.

Para este último, se evaluaron dos condiciones de acuerdo al mecanismo doble de extracción encontrado en el estudio previo. Así, se construyeron dos curvas a condiciones de H_2SO_4 de 0.1 y 7.3 M con R3RP-BTMPP, mientras que con R3RP-Cl se empleó una concentración de H_2SO_4 de 10.7 M. Se mantuvo constante el tiempo y la velocidad de agitación en 10 minutos y 450 rpm, respectivamente.

La relación entre la concentración del extractante en fase orgánica y el porcentaje de extracción de Ti(IV) se presenta en la Figura 4.7. Se puede observar que el rendimiento de extracción mejora con el incremento de la concentración de R3RP-BTMPP llegando a una extracción de 98.8% con una concentración de extractante de 0.06 M y H_2SO_4 de 0.1 M. Sin embargo, desde una concentración de 0.04 M se alcanza un rendimiento de 95.94% por lo que incrementar la concentración del extractante a 0.06 M no representa un cambio significativo en la eficiencia de extracción. Para esta misma concentración de extractante y H_2SO_4 7.3 M se alcanza un rendimiento de extracción de 86% lo que indica que este extractante tiene buena capacidad de extracción a dos concentraciones de H_2SO_4 . No se observó la formación de terceras fases para ninguna de las concentraciones de R3RP-BTMPP evaluadas. Al comparar estos resultados con el trabajo de investigación de Sole [16] donde se usa D2EHPA al 20 %v/v como extractante se puede decir que se logran mejores rendimientos utilizando una concentración de extractante mucho menor, evitando así, la formación de terceras fases cuando se utiliza una concentración de extractante elevada. Por otro lado Hao y col. [18] reportan también tiempos prolongados de separación de las fases del orden de 60 minutos para concentraciones del extractante solvatante $\text{TRPO} \geq 31$ %v/v.

Para R3RP-Cl la extracción de Ti(IV) permanece constante en el rango de concentración de 0.01 a 0.2 M de extractante alcanzando solo el 30% de extracción. Con el aumento en la concentración de extractante se notó un ligero incremento en el tiempo requerido para la separación de las fases en ambos extractantes y la formación de una tercera fase con R3RP-Cl a 0.2 M de extractante, esto es debido a que al aumentar la concentración de extractante aumenta también la viscosidad de la fase orgánica [18] haciendo que el líquido viscoso ofrezca resistencia al flujo y le impida regresar a su estado original. La mejor condición se estableció en 0.01 M para R3RP-Cl y 0.04 M para R3RP-BTMPP.

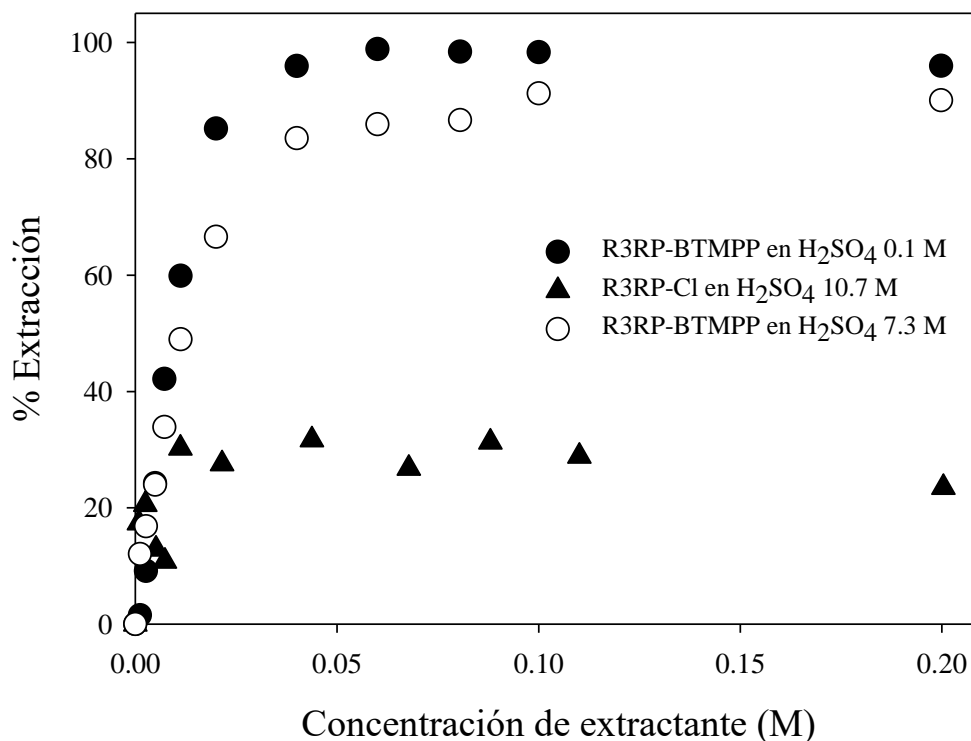


Figura 4.7. Porcentajes de extracción de Ti(IV) a diferentes concentraciones de extractante.

En la Figura 4.8, se expone un gráfico logarítmico para el extractante R3RP-BTMPP a dos condiciones de H₂SO₄, de 0.1 y 7.3 M. El eje vertical está compuesto por el logaritmo del coeficiente de distribución (D) y el eje horizontal por el logaritmo de la concentración de R3RP-BTMPP en la fase orgánica. La regresión lineal de los datos arroja una pendiente muy cercana a 2 cuando se usa el extractante R3RP-BTMPP para la extracción de Ti(IV) de un medio acuoso de H₂SO₄ 0.1 M, por otra parte, cuando se usa H₂SO₄ 7.3 M en la extracción, la pendiente resultante es muy cercana a 1.

De las pendientes obtenidas, es posible determinar la estequiometría de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema de extracción para estas dos condiciones de concentración de H₂SO₄, esto se discute con más profundidad en la sección del mecanismo de extracción.

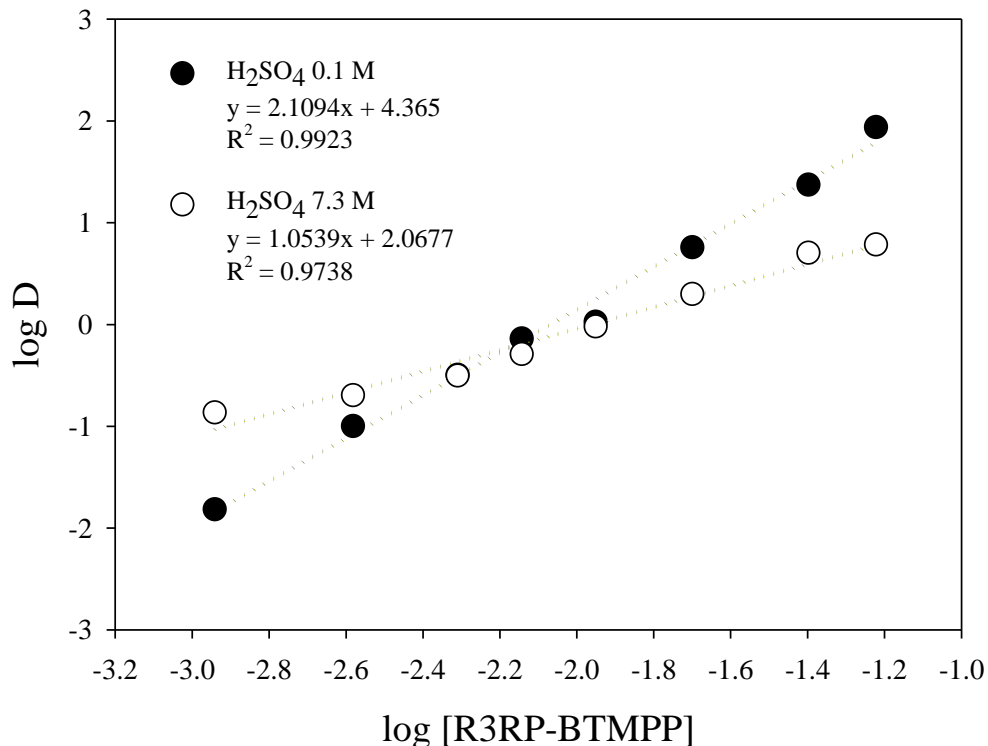


Figura 4.8. Logaritmo del coeficiente de distribución de Ti(IV) en función del logaritmo de la concentración de R3RP-BTMPP.

Para el caso de la extracción de Ti(IV) en función la concentración de R3RP-Cl en un medio de H₂SO₄ 10.7 M, no fue posible realizar el análisis de pendientes, debido a la baja afinidad del extractante por el ion metálico, siendo bajos los coeficientes de distribución obtenidos.

4.1.5 Isotermas de extracción de Ti(IV)

En base a los resultados anteriormente mostrados, de ambos extractantes evaluados el R3RP-BTMPP es el que mostró mayor afinidad por Ti(IV) en medio de H₂SO₄. Por lo que este fue seleccionado para evaluar el efecto de la concentración de Ti(IV) en la extracción a una concentración de R3RP-BTMPP de 0.02 M variando la concentración de Ti(IV) de 10 a 900 mg/L.

En la Figura 4.9, se exhibe un gráfico que muestra la variación en el porcentaje de extracción en función de la concentración de Ti(IV) inicial en la fase acuosa en un medio de H_2SO_4 0.1 M. Se puede observar que el rendimiento de extracción disminuye drásticamente de 85.2% a 1.7% aproximadamente para 100 y 900 mg/L de concentración inicial de Ti(IV).

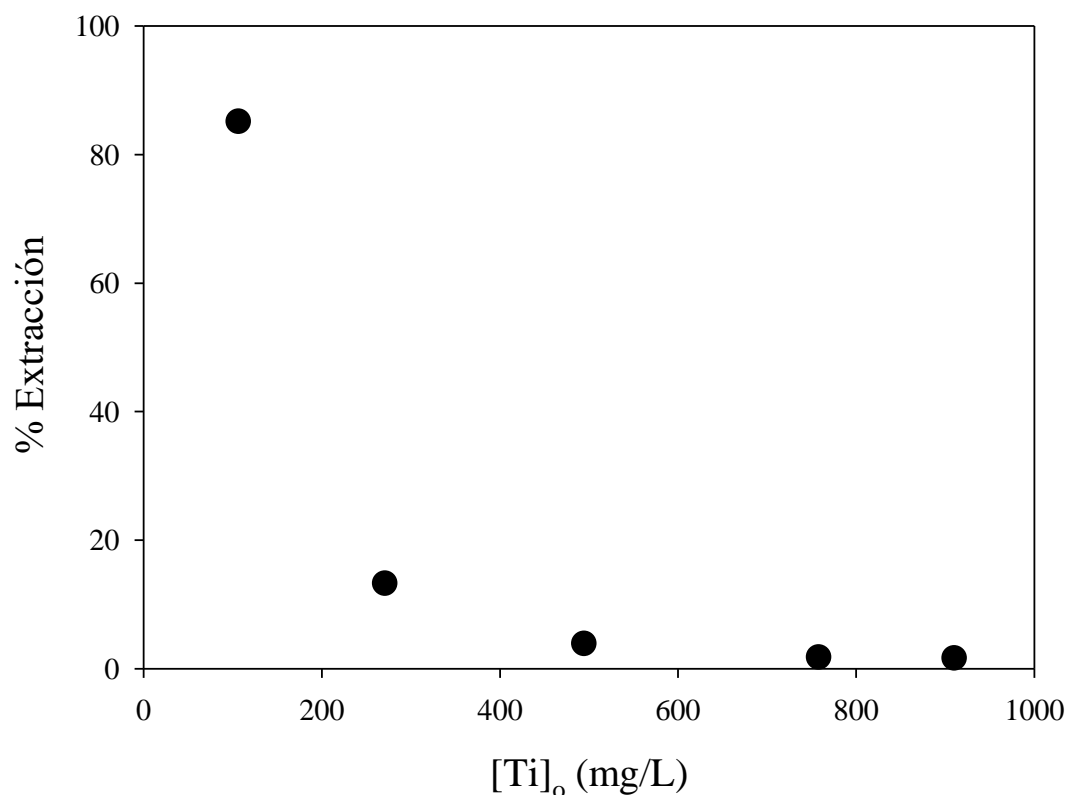


Figura 4.9. Porcentajes de extracción a diferentes concentraciones de Ti(IV) usando R3RP-BTMPP 0.02 M como extractante en un medio de H_2SO_4 0.1 M.

En la Figura 4.10 se presenta la isoterma de extracción compuesta por un eje ordenado que describe la concentración de Ti(IV) extraído y un eje abscisa con la concentración de Ti(IV) en la fase acuosa en el equilibrio. El comportamiento resultante es atípico, donde se observa un decremento de la distribución de Ti(IV) hacia la fase orgánica con el aumento de la concentración del metal en fase acuosa. Los datos obtenidos por balance de materia para la construcción de la isoterma se corroboraron a través del despojo completo de Ti(IV) de las fases orgánicas de extracción con una solución de H_2SO_4 2 M y 2 % v/v H_2O_2 .

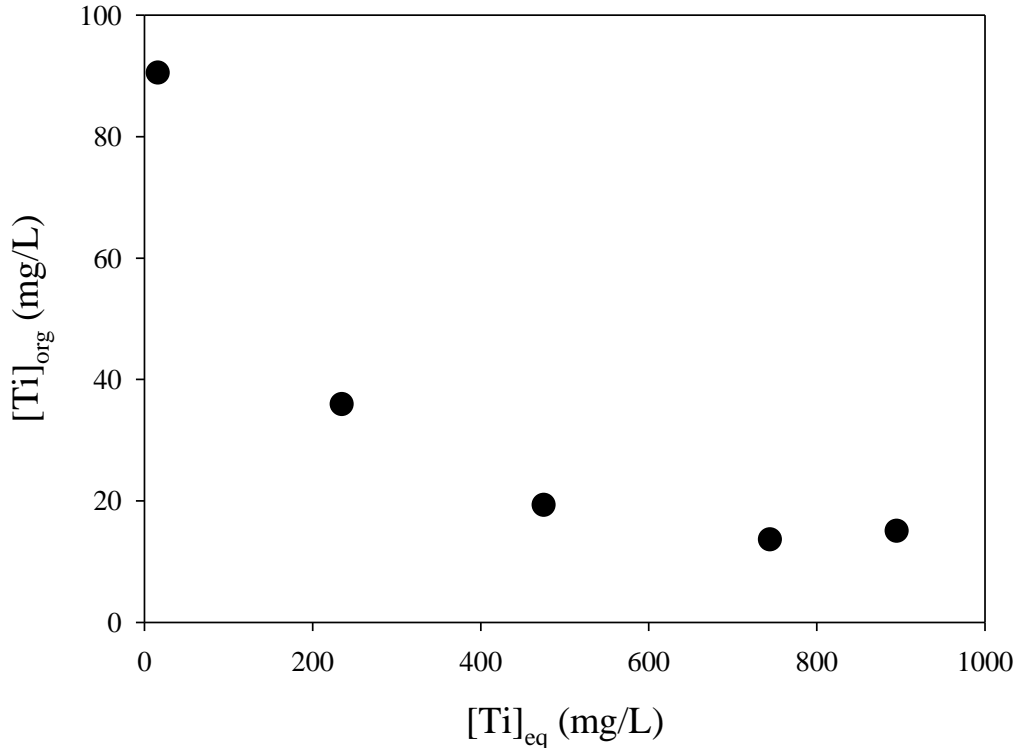


Figura 4.10. Isoterma de extracción de Ti(IV) en H₂SO₄ 0.1 M con R3RP-BTMPP 0.02 M.

El comportamiento atípico de la extracción de Ti(IV), está relacionado con la formación de especies polinucleares de la forma $(\text{TiO})_n^{2n+}$ por efecto de la baja concentración de ácido y la alta concentración de Ti(IV) en fase acuosa. Esto provoca cambios en el sistema de extracción debido a que no son especies extraíbles. Kadyrova e Ivanova [49] reportaron la existencia de tales especies por debajo de 1.4 M de H₂SO₄. Comba y Merbach [50] también refieren la formación de especies oligoméricas a concentraciones bajas de protones. Por su parte, Biswas y Begum [14] relacionan la presencia de especies poliméricas con las altas concentraciones de Ti(IV) en la solución acuosa, particularmente para concentraciones superiores a 1 g/L.

Para evidenciar la formación de especies polinucleares, se graficó el logaritmo del coeficiente de distribución con respecto al logaritmo de la concentración inicial de Ti(IV) mostrado en la Figura 4.11. La pendiente obtenida derivada de la regresión lineal cercana a -3 confirma la presencia de

especies polinucleares en la solución. Contrario a otros sistemas, la extracción es dependiente de la concentración del ion metálico lo que se reporta con una pendiente diferente de cero [46].

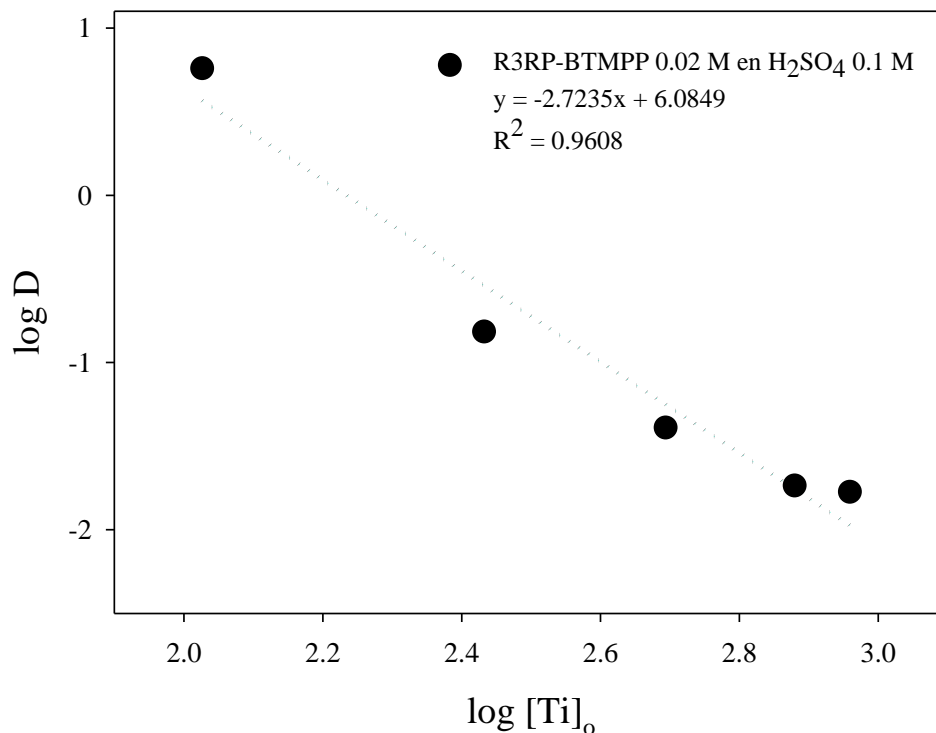


Figura 4.11. Efecto de la concentración de Ti(IV) inicial sobre el coeficiente de distribución (D).

En la Figura 4.12, se exhibe un gráfico que muestra la variación en el porcentaje de extracción en función de la concentración de Ti(IV) inicial en la fase acuosa en un medio de H₂SO₄ 7.3 M. Se puede observar que el rendimiento de extracción disminuye de 71% a 21% aproximadamente para 100 y 900 mg/L de concentración inicial de Ti(IV), obteniendo un comportamiento parecido al observado cuando se usa H₂SO₄ 0.1 M, sin llegar a disminuir tan drásticamente la eficiencia de extracción.

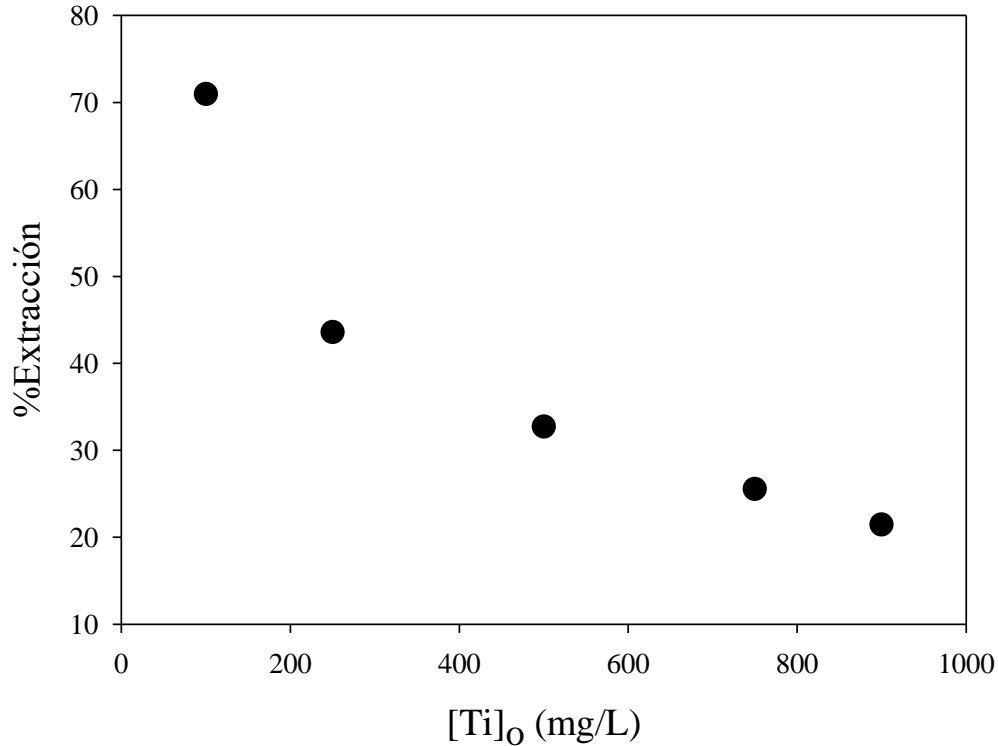


Figura 4.12. Porcentajes de extracción a diferentes concentraciones de Ti(IV) usando R3RP-BTMPP 0.02 M como extractante en un medio de H₂SO₄ 7.3 M.

Se construyó una segunda isoterma realizando extracciones de Ti(IV) de una fase acuosa con H₂SO₄ 7.3 M, que corresponde a una de las condiciones óptimas encontradas en los experimentos donde se evalúa el efecto de la concentración de H₂SO₄. La concentración de R3RP-BTMPP fue de 0.02 M, el tiempo de extracción utilizado fue de 10 minutos y se usó una velocidad de agitación de 450 rpm.

En la Figura 4.13 se presenta la isoterma de extracción compuesta por un eje ordenado que describe la concentración de Ti(IV) extraído y un eje abciso con la concentración de Ti(IV) en la fase acuosa en el equilibrio. Se observa un incremento de la distribución de Ti(IV) hacia la fase orgánica con el aumento de la concentración del metal en fase acuosa, hasta llegar a la saturación del extractante con aproximadamente 200 mg/L de Ti(IV) contenidos en la fase orgánica, esto corresponde a una carga de metal de 1.27 g de Ti(IV) por cada 100 g de extractante. Los datos

obtenidos por balance de materia para la construcción de la isoterma se corroboraron a través del despojo casi completo de Ti(IV) de las fases orgánicas de extracción con una solución de H_2SO_4 2 M.

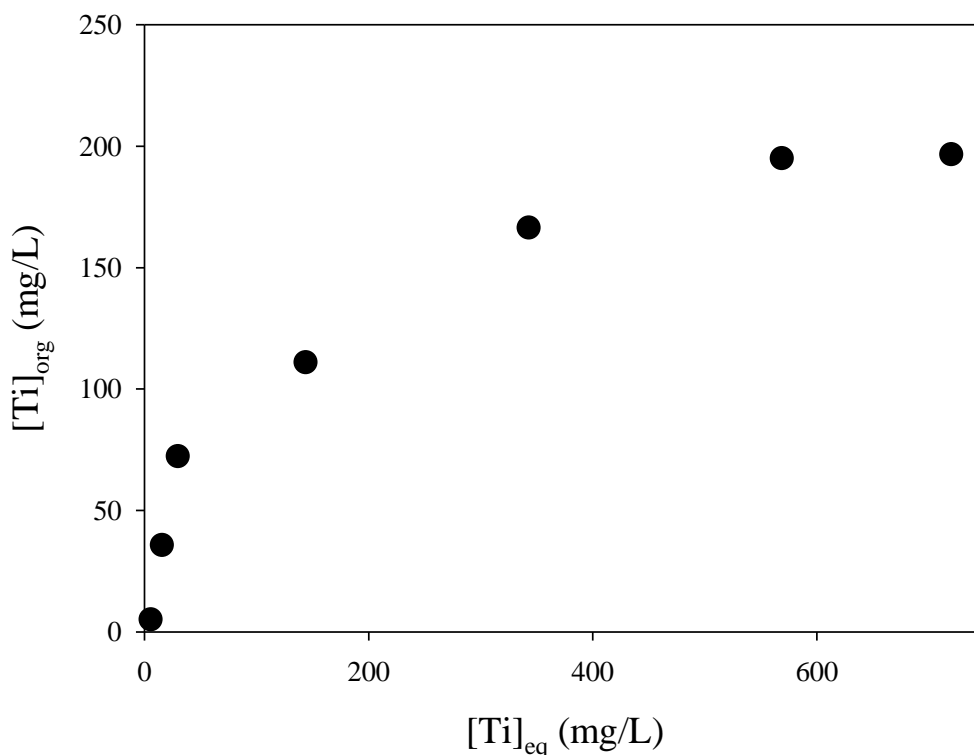


Figura 4.13. Isotherma de extracción de Ti(IV) en H_2SO_4 7.3 M con R3RP-BTMPP 0.02 M.

A diferencia de la isoterma en condición de H_2SO_4 0.1 M que resulta en un comportamiento no común, la isoterma obtenida en H_2SO_4 7.3 M resultó ser satisfactoria. Bajo esta condición, las especies polinucleares son destruidas por acción de la elevada concentración de ácido, lo que permite la presencia de especies susceptibles a ser extraídas del medio acuoso.

Narayanan y Lakshmipathy [57] reportan en su trabajo de investigación una carga máxima de Ti(IV) de 0.53 g por cada 100 g de extractante, utilizando TRPO con una concentración de 1 M diluido en queroseno. Comparando lo anterior con los resultados de la presente investigación, resulta ventajoso utilizar una concentración mucho menor de extractante (0.02 M) para lograr una carga de Ti(IV) de más del doble (1.27 g/100 g R3RP-BTMPP).

4.1.6 Desextracción de Ti(IV)

Para la desextracción de Ti(IV) se han propuesto diferentes agentes como HClO_4 , HCl , HNO_3 , ácido tartárico, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, citrato de sodio, ácido oxálico y NH_4HF_2 con eficiencia moderada [15, 58-60]. Otros agentes han mostrado mayor efectividad entre los cuales se encuentra Na_2CO_3 2 M, H_2SO_4 2 M y H_2SO_4 2 M + 2 %v/v H_2O_2 [13, 15, 17, 18, 46]. Por lo que para la realización de los estudios de desextracción se utilizaron estos tres agentes. La fase orgánica compuesta por R3RP-BTMPP con molaridad de 0.01, 5 %v/v de 1-decanol y queroseno estuvo cargada con una concentración de 63 mg/L de Ti(IV).

En la Figura 4.14 se muestran en un gráfico de barras los resultados obtenidos al llevar a cabo la desextracción con los agentes antes mencionados. Se puede apreciar que al emplear Na_2CO_3 se obtiene una desextracción limitada, recuperando solamente el 4% de Ti(IV) contenido en la fase orgánica. Cuando se pone en contacto H_2SO_4 con una concentración de 2 M la desextracción es casi completa, logrando un porcentaje de desextracción de 97%. De acuerdo a lo encontrado en los ensayos donde se varía la concentración de H_2SO_4 para observar el comportamiento de extracción (Figura 4.4), se determinó que usando H_2SO_4 2 M la extracción es prácticamente nula, lo que confirma que ésta es una condición para la desextracción, pues el ion metálico de Ti(IV) prefiere la permanencia en la fase acuosa y no en la fase orgánica. No obstante, al agregar 2 %v/v de H_2O_2 a la solución de H_2SO_4 se logra desextraer Ti(IV) completamente de la fase orgánica. Las soluciones ácidas con una cierta cantidad de H_2O_2 son excelentes agentes desextractantes [13]. Jayachandran y Dhadke [55] explican que el complejo de Ti(IV) formado con H_2O_2 es $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_2)\text{SO}_4$ y éste es más estable que el complejo formado en la fase orgánica por acción del extractante.

En oposición con los trabajos de Fontana y col. [46] y Seyfi y Abdi [17] en donde logran una desextracción completa de Ti(IV) con Na_2CO_3 1 y 2 M usando una fase orgánica con un extractante de intercambio catiónico (EHEHPA) y un extractante solvatante (TBP) respectivamente, en el presente estudio se obtiene un rendimiento pobre en la desextracción con Na_2CO_3 de una fase orgánica que contiene al extractante R3RP-BTMPP de 0.01 M, esto es debido a que el complejo formado con el extractante es más estable que el complejo que pudiera

formarse con Na_2CO_3 . La solución de Na_2CO_3 2 M se hizo difícil de manejar por la formación de sólidos de la sal en el material de vidrio durante la desextracción.

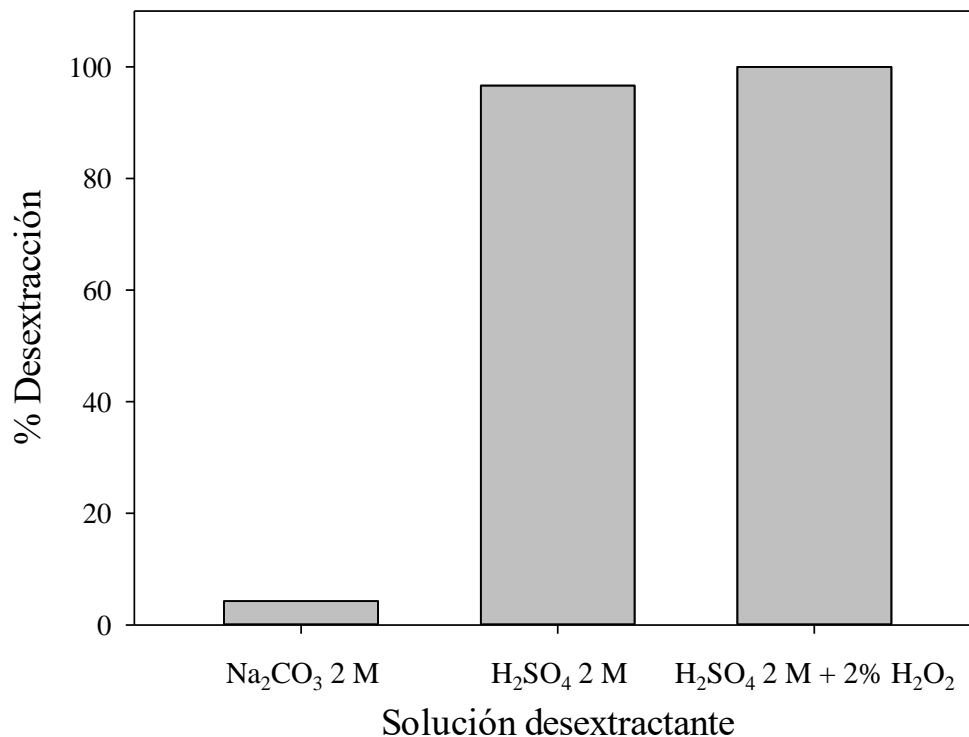


Figura 4.14. Porcentaje de despojo de Ti(IV) por diferentes agentes desextractantes.

De acuerdo a Filiz y Sayar [11], el extractante Alamine 336 forma complejos con Ti(IV) difíciles de romper, lo que complica en gran medida el proceso de desextracción, además del gran volumen de extractante requerido y la protonación de la amina por efecto de los iones H^+ presentes en el medio ácido acuoso, esto provoca cambios en la eficiencia de extracción y hace necesaria una etapa compleja de regeneración del extractante. Esto permite deducir, que el sistema propuesto ofrece ventajas con respecto a otros intercambiadores iónicos como el Alamine 336.

4.1.7 Caracterización de las fases orgánicas

Se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo una serie de fases orgánicas con y sin titanio con el fin de dilucidar de qué modo interactúa el Ti(IV) extraído con los líquidos iónicos. Para ambos líquidos iónicos se utilizó una fase orgánica inicial y una fase orgánica de extracción compuesta de extractante, 5 %v/v de 1-decanol y queroseno. La fase orgánica de extracción cargada con el metal contiene aproximadamente 30 mg/L de Ti(IV) para R3RP-Cl 0.01 M y 98 mg/L de Ti(IV) para R3RP-BTMPP 0.1 M.

En la Figura 4.15 y 4.16 se presentan los espectros de FTIR de las fases orgánicas que contienen al extractante R3RP-BTMPP y R3RP-Cl, respectivamente. Los espectros de línea color negro corresponden a la fase orgánica antes de la extracción mientras que los de línea verde a la fase orgánica cargada con el metal. La asignación de las bandas en los espectros fue realizada en base a la literatura [61] y se encuentra condensada en la Tabla 4.1.

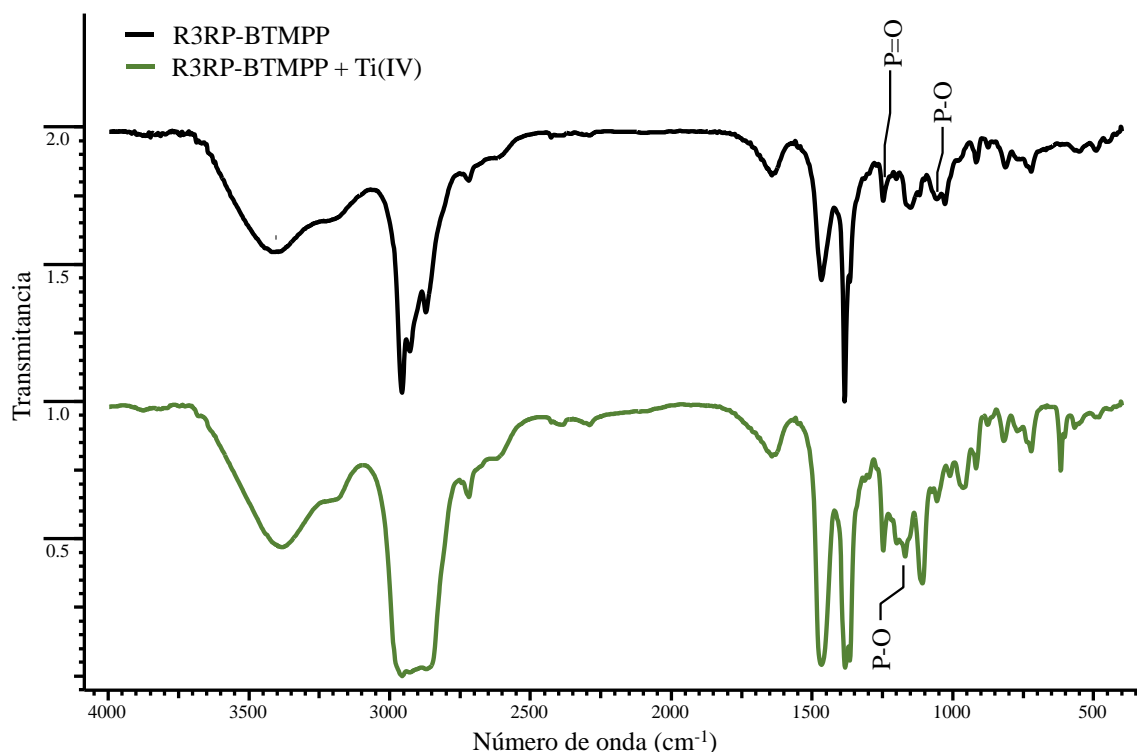


Figura 4.15. Espectros de FTIR para R3RP-BTMPP antes y después de la extracción de Ti(IV).

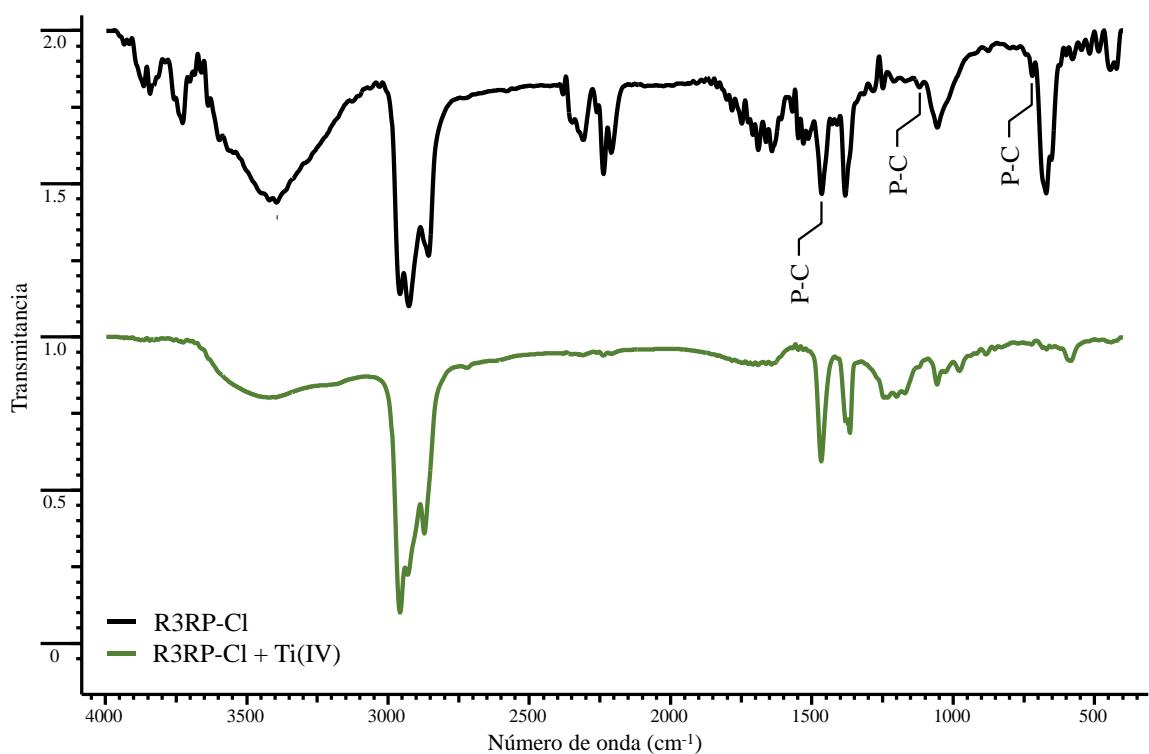


Figura 4.16. Espectros de FTIR para R3RP-Cl antes y después de la extracción de Ti(IV).

Tabla 4.1. Asignación de bandas IR de los extractantes R3RP-BTMPP y R3RP-Cl.

R3RP-BTMPP		R3RP-Cl	
Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento C-H de CH ₃	2956	Estiramiento C-H de CH ₃	2958
Estiramiento C-H	2871	Estiramiento C-H	2856
-CH ₂ -	1465	Estiramiento P-C	1463
Doblez C-H en el plano	1477-1366	Estiramiento P-C	1120
Estiramiento P=O	1245	Deformación C-H y P-C	721
Estiramiento P-O	1171		
Estiramiento asimétrico P-O	1056		

Para el R3RP-BTMPP se observan cambios en las bandas a 1245 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace P=O y al estiramiento asimétrico del enlace P-O respectivamente. La presencia de la banda en 1170 cm^{-1} en la fase orgánica de extracción correspondiente al estiramiento del enlace P-O revela que la interacción con Ti(IV) es llevada a cabo por el ion fosfinato del líquido iónico R3RP-BTMPP con la participación de los átomos de oxígeno coordinados que poseen una carga eléctrica parcial negativa.

Por el contrario, la ausencia de las bandas en 1120 cm^{-1} y 721 cm^{-1} en la fase orgánica de extracción del extractante R3RP-Cl correspondientes al estiramiento y deformación del enlace P-C evidencia la participación del catión orgánico de fosfonio para llevar a cabo la extracción de Ti(IV) en su forma aniónica $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ presente en medio acuoso a concentraciones altas de H_2SO_4 .

La caracterización de las fases orgánicas iniciales y de extracción corrobora lo obtenido a partir del análisis de los coeficientes de distribución en función de los parámetros evaluados.

En la Figura 4.17 se presentan los espectros de FTIR de la fases orgánicas inicial y de desextracción que contienen al extractante R3RP-BTMPP. El espectro de línea color negro corresponde a la fase orgánica inicial, antes de la extracción, mientras que los de línea verde a la fase orgánica de desextracción, despojada de Ti(IV) después de la extracción con una solución de H_2SO_4 2 M.

Se puede observar que las bandas que se manifiestan en ambos espectros son prácticamente las mismas, a excepción de la banda de baja intensidad producida en número de onda de 670 cm^{-1} en la fase orgánica inicial, ésta banda puede ser debida a la presencia de compuestos aromáticos en el queroseno y que por efecto de la exposición al aire son volatilizados al ambiente, resultando en la ausencia de esta banda en la fase orgánica de desextracción.

La fase orgánica no sufre degradación aparente a causa del medio oxidante de H_2SO_4 en la etapa de extracción y desextracción, otorgándole al sistema propuesto una ventaja, pues no es necesaria la implementación de una etapa compleja de regeneración de extractante, como si lo es en el

sistema sugerido por Filiz y Sayar [11] con el extractante de intercambio aniónico Alamine 336 que reacciona con los iones H^+ del medio ácido.

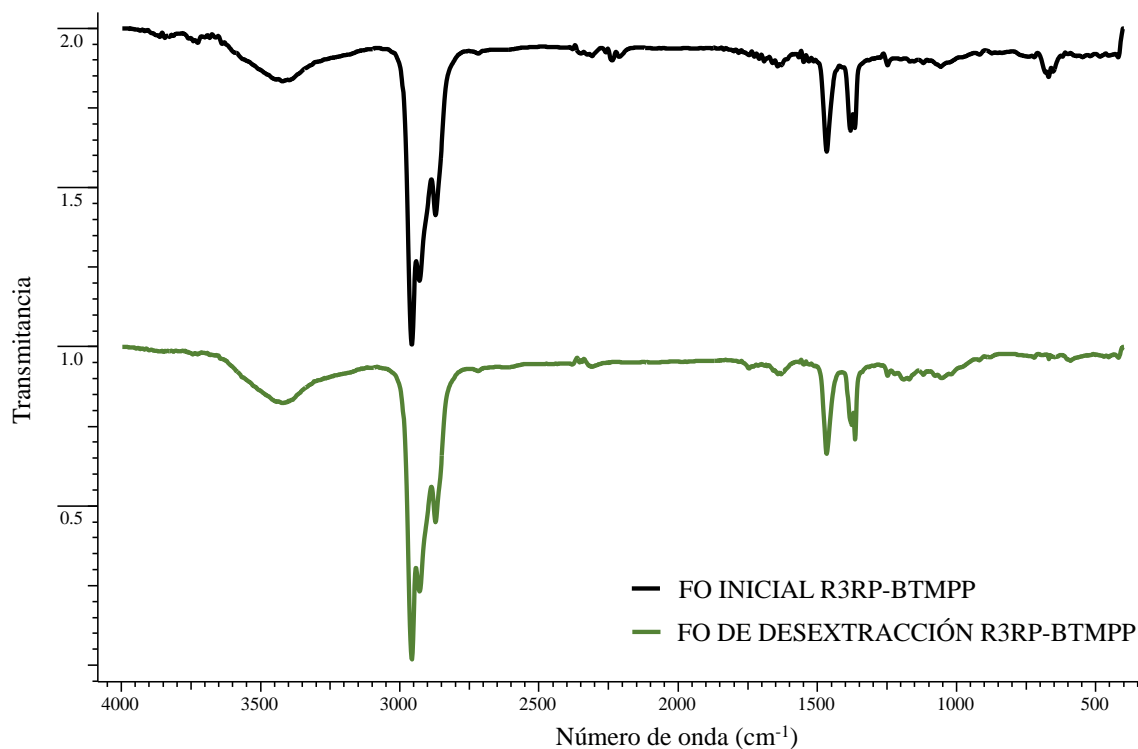


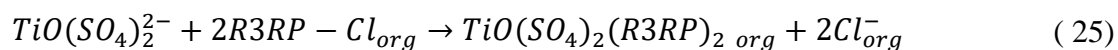
Figura 4.17. Espectros de FTIR para R3RP-BTMPP de las fases orgánicas inicial y de desextracción.

4.1.8 Mecanismo de extracción

En base a los resultados mostrados anteriormente, es posible proponer un mecanismo de extracción de Ti(IV) por los líquidos iónicos R3RP-Cl y R3RP-BTMPP.

De acuerdo a los diagramas de especiación reportados por Sole [7] y Cservenyák y col. [52] se tiene la presencia de la especie aniónica $TiO(SO_4)_2^{2-}$ a condiciones de 11 M de H_2SO_4 . Esta especie reacciona por un mecanismo de intercambio aniónico con el catión orgánico de fosfonio del extractante R3RP-Cl, liberando iones cloruro (Cl^-) hacia el medio de la fase orgánica. Por lo que, solo es posible realizar la extracción de Ti(IV) por un mecanismo de reacción con este

extractante a diferencia del R3RP-BTMPP. La extracción bajo estas condiciones puede ser descrita de acuerdo a la siguiente reacción química:

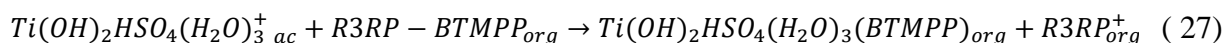


Con apoyo en el diagrama de especiación de Ti(IV) en medio de sulfatos (Figura 2.6) y el gráfico construido de los porcentajes de extracción en función de la concentración de H₂SO₄ (Figura 4.4) fue posible determinar las especies de Ti(IV) involucradas en el sistema de extracción propuesto. El extractante R3RP-BTMPP muestra extracción máxima en dos concentraciones de H₂SO₄, 0.1 y 7.3 M. De acuerdo al diagrama de especiación expuesto por Sole [7], la especie TiO²⁺ predomina en la solución acuosa a una concentración de sulfatos de 0.1 M y conforme la concentración del ion SO₄²⁻ aumenta se produce la formación de una especie neutra y una especie aniónica. El hecho de que a estas condiciones de concentración de H₂SO₄ estén presentes especies con carga positiva sugiere que las reacciones que se llevan a cabo entre el extractante R3RP-BTMPP y el Ti(IV) son de intercambio catiónico.

En el estudio del efecto de la concentración del extractante R3RP-BTMPP, se obtuvo un gráfico logarítmico del coeficiente de distribución (D) en función de la concentración de R3RP-BTMPP para la serie de extracciones realizadas en H₂SO₄ 0.1 y 7.3 M, (ver Figura 4.8). Se realizó un análisis de pendientes determinando que, para el primer caso, se tiene una pendiente cercana a 2, mientras que cuando se utiliza H₂SO₄ 7.3 M, la pendiente es muy cercana a 1. De este análisis se determina la estequiometría de las reacciones de intercambio iónico en el sistema de extracción, se puede decir entonces que, 2 y 1 mol de extractante R3RP-BTMPP en la fase orgánica reaccionan con 1 mol de la especie de Ti(IV) disuelta en el medio ácido. De acuerdo al diagrama de especiación en medio sulfato (Figura 2.6), en 0.1 M de H₂SO₄ predomina en solución la especie TiO²⁺ que reacciona con 2 mol del fosfinato del R3RP-BTMPP, para generar un complejo de Ti(IV) en fase orgánica intercambiando iones fosfonio en la fase orgánica. La pendiente de 1 obtenida en H₂SO₄ 7.3 M no concuerda con la especiación expuesta por Sole [7], puesto que en el diagrama no se exponen especies de Ti(IV) con cargas de 1+. Sin embargo, un estudio más reciente realizado por Baillon y col. [53] demuestra la existencia de la especie [Ti(OH)₂HSO₄(H₂O)₃]⁺ que puede estar involucrada en la extracción de Ti(IV) de un medio de

H₂SO₄ 7.3 M y que es susceptible a extraerse por intercambio catiónico. Por otra parte, los espectros de infrarrojo de las fases orgánicas iniciales y de extracción (Figura 4.15) revelaron que en las extracciones con R3RP-BTMPP en H₂SO₄ 0.1 M ocurren cambios en las bandas que corresponden al estiramiento de los enlaces P=O y P-O. Lo anterior confirma que la interacción con Ti(IV) se lleva a cabo por la reacción del ion fosfinato del líquido iónico R3RP-BTMPP con la participación de los átomos de oxígeno coordinados que poseen una carga parcial negativa.

De este modo, la evidencia experimental permite establecer que las reacciones químicas que se llevan a cabo con el extractante R3RP-BTMPP en medio de H₂SO₄ 0.1 y 7.3 M respectivamente, son las siguientes:



4.2 Extracción de Ti(IV) a partir de un lixiviado mineral

Para poder evaluar el sistema de extracción en un lixiviado mineral, fue necesario realizar una caracterización del mismo. De acuerdo al análisis realizado por FRX, se obtuvo la composición que se presenta en la Tabla 4.2.

Como se puede observar, la muestra contiene 8.26% de TiO₂ además de otros componentes mayoritarios como SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, siendo este último el de mayor interés para lograr la separación de Ti(IV). Derivado de la cuantificación del Ti(IV) en la muestra procesada por digestión con H₂SO₄ y HF, se encontró que la muestra de mineral contiene 2.98 %m/m del metal en cuestión. Este resultado es menor al contenido de Ti obtenido por FRX, esto se debe a que la digestión del mineral no fue total, teniendo sólidos remanentes en la solución lixivante.

Tabla 4.2. Análisis de Fluorescencia de Rayos X de la muestra mineral.

Componente	Porcentaje (%)
SiO ₂	36.44
Al ₂ O ₃	26.93
Fe ₂ O ₃	25.98
TiO ₂	8.26
P ₂ O ₅	0.863
CaO	0.473
K ₂ O	0.446
ZrO ₂	0.237
MnO	0.167
V ₂ O ₅	0.153
Cr ₂ O ₃	0.056
Nb ₂ O ₅	0.008

Para evaluar las condiciones de extracción, se empleó el lixiviado obtenido de la muestra digerida conteniendo 284 mg/L de Ti(IV) empleando una fase orgánica de R3RP-BTMPP 0.02 M con 5 %v/v de 1-decanol y queroseno. El resultado muestra que en una etapa de extracción el rendimiento es de 39.8%. Esto es consistente con el resultado de la isoterma en H₂SO₄ 7.3 M con 250 mg/L de Ti(IV) en la fase acuosa inicial, donde se obtiene 40.3% de extracción, ver Figura 4.12.

A partir del lixiviado, se logra una carga en la fase orgánica de 113 mg/L de Ti(IV) que corresponde a 0.73 g de Ti/100 g R3RP-BTMPP empleado. Este resultado es ligeramente menor a la carga del extractante obtenida durante la extracción a partir de soluciones sintéticas debido muy probablemente a la coextracción de otras especies como el hierro presente en el lixiviado. Para lograr la extracción completa del Ti(IV) contenido en el lixiviado, se puede proponer la extracción en varias etapas o bien un incremento en la concentración del R3RP-BTMPP en la fase orgánica que permita optimizar el sistema.

Se practicó la desextracción de la fase orgánica cargada con 113 mg/L de Ti(IV) utilizando una solución de H₂SO₄ 2 M. El resultado obtenido indica que la etapa de desextracción se logra con una eficiencia del 38.7%. Este resultado es inferior al esperado con este agente de desextracción.

Así, el esquema de extracción propuesto para el tratamiento del lixiviado de Ti(IV) incluye dos etapas acorde a la Figura 4.18, donde etapa SX-Ti y etapa DSX-Ti se refieren a las de extracción y desextracción, respectivamente.

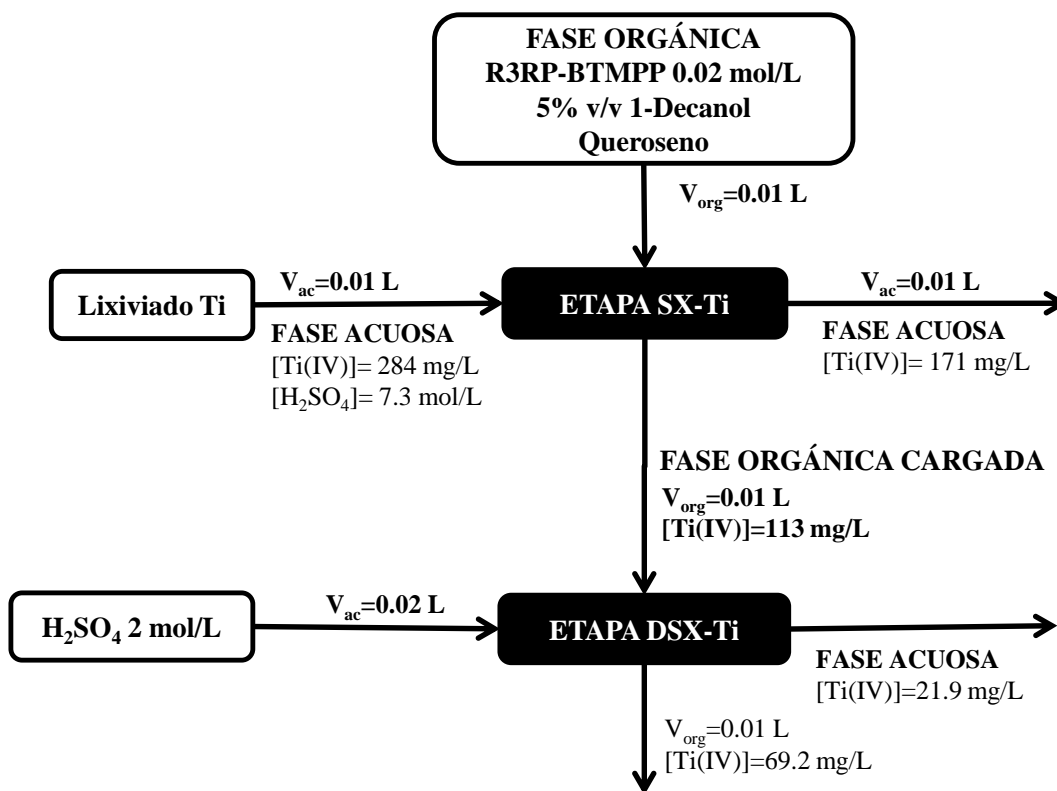


Figura 4.18. Esquema de extracción propuesto para el lixiviado mineral.

Para optimizar las condiciones de extracción y desextracción, se deberán realizar estudios posteriores que permitan analizar además de la extracción de Ti(IV), el factor de separación que ofrece el esquema propuesto con respecto a los otros elementos presentes como Fe.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En el presente proyecto de investigación se examinaron los factores que afectan la eficiencia de extracción de Ti(IV) de un medio de H₂SO₄ usando mezclas de líquidos iónicos derivados de fosfonio, 5 %v/v 1-decanol y queroseno, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Las condiciones óptimas encontradas corresponden a una velocidad de agitación de 450 rpm y tiempo de contacto de 10 minutos.
- Una concentración de H₂SO₄ de 0.1 y 7.3 M para R3RP-BTMPP y 11 M para R3RP-Cl, aseguran rendimientos de extracción de 99, 91 y 31%, respectivamente.
- En medio sulfato, la coextracción de ácido no se ve implicada en el proceso de extracción de ambos líquidos iónicos.
- Al incrementar la concentración de extractante se aumenta la eficiencia de extracción. El rendimiento de extracción fue de 98.8 y 86% al emplear 0.06 M de R3RP-BTMPP a las concentraciones óptimas de H₂SO₄. Para R3RP-Cl la máxima extracción resultó ser de 31%.
- El agente desextractante con mejores resultados fue la solución de H₂SO₄ 2 M + 2 %v/v de H₂O₂ logrando despojar completamente el Ti(IV) de la fase orgánica.
- La caracterización por espectroscopía de infrarrojo mostró que durante la extracción el R3RP-BTMPP sufre modificación en los enlaces P=O de fosfinato mientras que el R3RP-Cl, en los enlaces P-C del fosfonio, lo que indica que el mecanismo a través del cual extraen Ti(IV) las sales de fosfonio es por intercambio de iones.
- La fase orgánica conteniendo al extractante R3RP-BTMPP no sufre degradación aparente durante el proceso de extracción y desextracción.
- Se requiere de 2 mol de R3RP-BTMPP para la extracción de 1 mol de la especie de titanio presente en la fase acuosa a 0.1 M de H₂SO₄. Cuando la concentración de ácido es 7.3 M el mecanismo de extracción cambia y se requiere de 1 mol de extractante para extraer 1 mol de la especie de Ti(IV).
- El R3RP-BTMPP demostró ser eficiente para la extracción de Ti(IV) tanto para bajas como para altas concentraciones de H₂SO₄, por ello se escogió como el mejor extractante de las dos sales de fosfonio.

- R3RP-BTMPP puede contener hasta 1.27 g de Ti(IV) por cada 100 g de extractante en un medio de H₂SO₄ 7.3 M.
- La extracción del lixiviado mineral con R3RP-BTMPP resultó en una eficiencia similar a la obtenida en los experimentos con soluciones sintéticas, no es así en el proceso de desextracción.

5.1 Recomendaciones

- La determinación del factor de separación con respecto a Ti(IV) de otros iones presentes en el lixiviado como Fe, Al, Ca y Mn.
- La evaluación del sistema de extracción en dos o más etapas para optimizar la recuperación de Ti(IV) en el lixiviado mineral.
- La evaluación de la etapa de desextracción en el lixiviado utilizando una mezcla de H₂SO₄ 2 M y 2 %v/v de H₂O₂ esperando rendimientos similares a los conseguidos en soluciones sintéticas.

5.2 Trabajo futuro

Debido al gran interés de evaluar el sistema de extracción de Ti(IV) no solo en medio de H₂SO₄, se propone como trabajo futuro, continuar con la evaluación del HCl como medio acuoso. A lo largo del proyecto de investigación, los resultados obtenidos en medio de HCl se vieron afectados por dificultades presentadas en la cuantificación de Ti(IV) por colorimetría en el espectrofotómetro de UV-Vis. La disparidad de los resultados obtenidos no permitió la conclusión de estos resultados. Para solucionar esto se recomienda realizar la cuantificación de Ti(IV) por medio de espectroscopía de absorción atómica usando una flama de Acetileno-Óxido nitroso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ellsworth D K, Verhulst D, Spitler T M, Sabacky B J. *Titanium nanoparticles move to the marketplace*. **Chemical Innovation**. 30(12), 30-35, 2000.
- [2] Zhang W, Zhu Z, Cheng C Y. *A literature review of titanium metallurgical processes*. **Hydrometallurgy**. 108, 177-188, 2011.
- [3] Rydberg J. *Solvent Extraction Principles and Practice*. Second ed. Taylor & Francis. 2004.
- [4] Flett D S. *Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants*. **Journal of Organometallic Chemistry**. 690(10), 2426-2438, 2005.
- [5] Habashi F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Gordon and Breach. 1970.
- [6] El-Nadi Y A. *Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach*. **Separation & Purification Reviews**. 46(3), 195-215, 2017.
- [7] Sole K C. *Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction. Part I. Review of the literature and aqueous thermodynamics*. **Hydrometallurgy**. 51, 239-253, 1999.
- [8] Navibanets B I. *Electromigration of titanium(IV) ions in nitric, hydrochloric and sulphuric acids*. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. 7(2), 210-212, 1962.
- [9] Allal K M, Hauchard D, Stambouli M, Pareau D, Durand G. *Solvent extraction of titanium by tributylphosphate, trioctylphosphine oxide and decanol from chloride media*. **Hydrometallurgy**. 45(1), 113-128, 1997.
- [10] Kotrlý S, Sucha L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Chichester, UK. Ellis Horwood. 1985.
- [11] Filiz M, Sayar A A. *Extraction of titanium (IV) from aqueous hydrochloric acid solutions into Alamine 336-m-xylene mixtures*. **Chemical Engineering Communications**. 193, 1127-1141, 2006.
- [12] Choppin G R, Morgenstern A. *Thermodynamics of solvent extraction*. **Solvent Extraction and Ion Exchange**. 18(6), 1029-1049, 2000.
- [13] Zhang W, Zhu Z, Cheng C Y. *A literature review of titanium solvent extraction in chloride media*. **Hydrometallurgy**. 105, 304-313, 2011.
- [14] Biswas R K, Begum D A. *Solvent extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene*. **Hydrometallurgy**. 49(3), 263-274, 1998.

- [15] Saji J, Reddy M L P. *Selective extraction and separation of titanium(IV) from multivalent metal chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester*. **Separation Science and Technology**. 38(2), 427-441, 2003.
- [16] Sole K C. *Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction Part 2. Laboratory-scale studies*. **Hydrometallurgy**. 51, 263-274, 1999.
- [17] Seyfi S, Abdi M. *Extraction of titanium (IV) from acid media by tri-n-butyl phosphate in kerosene*. **Minerals Engineering**. 22, 116-118, 2009.
- [18] Hao X, Lü L, Liang B, Li C, Wu P, Wang J. *Solvent extraction of titanium from the simulated ilmenite sulphuric acid leachate by trialkylphosphine oxide*. **Hydrometallurgy**. 113-114, 185-191, 2012.
- [19] John K S, Saji J, Reddy M L P, Ramamohan T R, Rao T P. *Solvent extraction of titanium(IV) from acidic chloride solutions by Cyanex 923*. **Hydrometallurgy**. 51, 9-18, 1999.
- [20] Guo-cai T, Jian L, Yi-xin H. *Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 20, 513-520, 2010.
- [21] Seddon K, Stark A, Torres M-J. *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. **Pure and Applied Chemistry**. 72(12), 2275-2287, 2000.
- [22] Wellens S, Thijs B, Binnemans K. *An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids*. **Green Chemistry**. 14(6), 1657-1665, 2012.
- [23] Navarro R, Garcia E, Saucedo I, Guibal E. *Platinum(IV) Recovery from HCl Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with a Tetraalkyl Phosphonium Ionic Liquid*. **Separation Science and Technology**. 47(14-15), 2199-2210, 2012.
- [24] Kogelnig D, Stojanovic A, Jirsa F, Körner W, Krachler R, Keppler B K. *Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride*. **Separation and Purification Technology**. 72(1), 56-60, 2010.
- [25] Fraser K, R. MacFarlane D. *Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview*. **Australian Journal of Chemistry**. 62, 309-321, 2009.
- [26] Pospiech B. *Studies on extraction and permeation of cadmium(II) using Cyphos IL 104 as selective extractant and ion carrier*. **Hydrometallurgy**. 154, 88-94, 2015.

- [27] Nguyen V, Lee J-c, Jeong J, Kim B-S, Cote G, Chagnes A. *Extraction of Gold(III) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-based Ionic Liquid as an Anion Exchanger*. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 54, 150126105917005, 2015.
- [28] Monasterio R P, Wuilloud R G. *Ionic liquid as ion-pairing reagent for liquid-liquid microextraction and preconcentration of arsenic species in natural waters followed by ETAAS*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 25(9), 1485-1490, 2010.
- [29] Cholico-Gonzalez D, Chagnes A, Cote G, Avila-Rodriguez M. *Separation of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101) as solvent*. **Journal of Molecular Liquids**. 209(Supplement C), 203-208, 2015.
- [30] Mahandra H, Singh R, Gupta B. *Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulphurization catalyst using Cyphos IL 104*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 65, 213-223, 2018.
- [31] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, Cheng C Y. *Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101*. **Hydrometallurgy**. 154, 72-77, 2015.
- [32] Cieszyńska A, Wisniewski M. *Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants*. **Separation and Purification Technology**. 80(2), 385-389, 2011.
- [33] Cieszyńska A, Wisniewski M. *Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos®IL 101/toluene mixtures as novel extractant*. **Separation and Purification Technology**. 73(2), 202-207, 2010.
- [34] Cieszyńska A, Wiśniewski M. *Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL 104*. **Hydrometallurgy**. 113-114, 79-85, 2012.
- [35] Cieszyńska A, Regel-Rosocka M, Wiśniewski M. *Extraction of Palladium(II) Ions from Chloride Solutions with Phosphonium Ionic Liquid Cyphos®IL101*. **Polish Journal of Chemical Technology**. 9(2), 99, 2007.
- [36] Rzelewska-Piekut M, Regel-Rosocka M. *Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids*. **Separation and Purification Technology**. 212, 791-801, 2019.

- [37] Castillo J, Coll M T, Fortuny A, Navarro Donoso P, Sepúlveda R, Sastre A M. *Cu(II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid. Hydrometallurgy.* 141, 89-96, 2014.
- [38] Mahandra H, Singh R, Gupta B. *Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosphonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud. Separation and Purification Technology.* 177, 281-292, 2017.
- [39] Nguyen V T, Lee J-c, Jeong J, Kim B-S, Cote G, Chagnes A. *Extraction of Gold(III) from Acidic Chloride Media Using Phosphonium-based Ionic Liquid as an Anion Exchanger. Industrial & Engineering Chemistry Research.* 54(4), 1350-1358, 2015.
- [40] Shi C, Jing Y, Xiao J, Wang X, Jia Y. *Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant. Hydrometallurgy.* 169, 314-320, 2017.
- [41] Panigrahi M, Grabda M, Kozak D, Dorai A, Shibata E, Kawamura J, Nakamura T. *Liquid-liquid extraction of neodymium ions from aqueous solutions of NdCl₃ by phosphonium-based ionic liquids. Separation and Purification Technology.* 171, 263-269, 2016.
- [42] Dong Y, Sun X, Wang Y, Chai Y. *Reversed micelle synergistic extraction from phosphonium ionic liquid extractants in diluent for rare earth. AIChE Journal.* 62(6), 2163-2169, 2016.
- [43] Otomo M. *The Spectrophotometric Determination of Titanium with Hydrogen Peroxide and Xylenol Orange. Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 36(10), 1341-1346, 1963.
- [44] Islam F, Rahman H, Ali M. *Solvent extraction separation study of Ti(IV) Fe(III) and Fe(II) from aqueous solutions with di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in benzene. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 41(2), 217-221, 1979.
- [45] Sato T, Nakamura T. *The extraction of titanium(IV) and aluminium(III) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. Analytica Chimica Acta.* 76(2), 401-408, 1975.
- [46] Fontana D, Kulkarni P, Pietrelli L. *Extraction of titanium (IV) from acid media by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. Hydrometallurgy.* 77, 219-225, 2004.
- [47] Reddy M L P, Saji J. *Solvent extraction of tetravalent titanium with organophosphorous extractants. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.* 23, 199-227, 2002.
- [48] El-Hefny N E. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms in Solvent Extraction: New Trends and Applications. Journal of Physical Science.* 28(1), 2017.

- [49] Kadyrova G, Ivanova E. *Polymerization of titanium (IV) in sulphate solutions*. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**. 24(11), 2958-2962, 1979.
- [50] Comba P, Merbach A. *The titanyl question revisited*. **Inorganic Chemistry**. 26(8), 1315-1323, 1987.
- [51] Biswas R K, Karmakar A K. *Kinetics of extraction of Ti(IV) from SO₄²⁻ medium by Cyanex 301 dissolved in kerosene containing 5% heptan-1-ol*. **Separation Science and Technology**. 52(6), 1031-1038, 2017.
- [52] Cserevnyák I, Kelsall G H, Wang W. *Reduction of Ti(IV) species in aqueous sulfuric and hydrochloric acids i. Titanium speciation*. **Electrochimica Acta**. 41(4), 563-572, 1996.
- [53] Baillon F, Provost E, Fürst W. *Study of titanium(IV) speciation in sulphuric acid solutions by FT-Raman spectrometry*. **Journal of Molecular Liquids**. 143(1), 8-12, 2008.
- [54] Kislik V, Eyal A. *Acidity dependence of Ti(IV) extraction: A critical analysis*. **Solvent Extraction and Ion Exchange**. 11(2), 259-283, 1993.
- [55] Jayachandran J, Dhadke P M. *Solvent Extraction of Titanium(IV) with 2-Ethyl Hexyl Phosphonic Acid Mono 2-Ethyl Hexyl Ester (HEHEHP)*. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. 31(3), 465-468, 1998.
- [56] Kumari A, Sinha M K, Sahu S K, Pandey B D. *Investigation of a novel ionic liquid, Cyphos IL 104 for the solvent extraction of mineral acids*. **Hydrometallurgy**. 165, 159-165, 2016.
- [57] Remya P N, Reddy M L. *Solvent extraction separation of titanium(IV), vanadium(V) and iron(III) from simulated waste chloride liquors of titanium minerals processing industry by the trialkylphosphine oxide Cyanex 923*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 79, 734-741, 2004.
- [58] Singh R K, Dhadke P M. *Extraction and separation of titanium (IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions*. **Journal of the Serbian Chemical Society**. 67(7), 507-521, 2002.
- [59] Deep A, Malik P, Gupta B. *Extraction and separation of Ti(IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmite and red mud*. **Separation Science and Technology**. 36(4), 671-685, 2001.
- [60] Silva G C d, Cunha J W S D d, Dweck J, Afonso J C. *Liquid-liquid extraction (LLE) of iron and titanium by bis-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid (D2EHPA)*. **Minerals Engineering**. 21, 416-419, 2008.

[61] Cholico-Gonzalez D, Avila-Rodriguez M, Cote G, Chagnes A. *Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid mixtures: Interaction study by FT-IR and NMR spectroscopies.* **Journal of Molecular Liquids.** 187, 165-170, 2013.