

## EMPLEO DEL LÍQUIDO IÓNICO CYPHOS IL 109 EN LA EXTRACCIÓN DE Zn(II) EN MEDIO ÁCIDO

L. HERNÁNDEZ PERALES.<sup>1</sup>, L. E. HERNÁNDEZ CRUZ.<sup>1</sup>, F. LEGORRETA GARCÍA.<sup>1</sup>, F. SÁNCHEZ DE JESÚS.<sup>1</sup>, A. M. BOLARÍN MIRO.<sup>1</sup>, M. ÁVILA RODRÍGUEZ.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. 42184. Correo electrónico: [he091802@uaeh.edu.mx](mailto:he091802@uaeh.edu.mx)

<sup>2</sup>Departamento de Química sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Guanajuato, México.

### RESUMEN

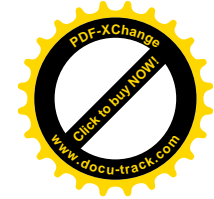
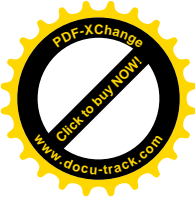
Se estudió la extracción líquido – líquido de Zn (II) a partir soluciones acuosas en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl) usando como agente extractante al líquido iónico (LI) trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cy IL 109), empleando decanol como modificador y diversos agentes diluyentes (queroseno y fosfato de tributilo (TBP)). Las variables estudiadas fueron, la influencia del diluyente en la fase orgánica, la concentración del líquido iónico (0.1 y 0.5M) y el tiempo de equilibrio de extracción. En todos los experimentos se observó que el equilibrio de extracción se alcanzó a partir de los 60 minutos de agitación y el mejor porcentaje de extracción de Zn(II) (17%) se obtuvo al utilizar queroseno como agente diluyente a una concentración de 0.1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con respecto al obtenido de 14.7% al utilizar TBP a esa misma concentración. El uso de este LI es prometedor pero es necesario optimizar las variables para lograr mas altos porcentajes de extracción de este metal.

**Palabras clave:** Extracción Líquido-líquido, Cinc, Líquido Iónico, Cy IL109.

## USE OF THE IONIC LIQUID CYPHOS IL 109 FOR Zn(II) EXTRACTION IN ACID MEDIA

### ABSTRACT

Zn(II) liquid - liquid extraction from sulfates acidic media was studied using the ionic liquid (IL) ((trihexyl) tetradecyl phosphonium bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide (Cy IL 109) as extractant, decanol as modifier and two different diluents (kerosene and tributyl phosphate (TBP)). The variables studied were the nature of the organic diluents, the concentration of ionic liquid (0.1 and 0.5 M) and the extraction equilibrium time. All of the experiments showed that the equilibrium extraction was reached after 60 minutes of the phases contact. The highest extraction percentage of zinc (17%) was obtained using kerosene as a diluent agent at a concentration of



0.1 M in  $H_2SO_4$ , compared to 14.7% obtained when TBP was employed as diluent at the same concentration of extractant (ionic liquid). The use of Cyphos IL 109 is promising, however, it is necessary to optimize the variables that affect the extraction efficiency of this metal ion.

**Keywords:** Liquid-liquid extraction, Zinc, Liquid Ionic Cyphos IL109.

## INTRODUCCIÓN

Muchos de los procesos industriales requieren de elevados consumos de energía y generan diversas fuentes de especies contaminantes o de valor económico, por lo que se incrementa la necesidad de reemplazarlos por tecnologías de proceso que sean más amigables con el medio ambiente (Pérez de los Ríos y col., 2011). Actualmente se ha generado un creciente interés en emplear métodos y técnicas de recuperación de metales, los cuales son cada vez más escasos como: Ag(I) (Alguacil y col., 1995), Cu(II), Zn (II), Fe(III) y Ni(II) (Fazlul Bari y col., 2009), y/o la remoción de metales tóxicos como el Cd(II) (Takeshita y col., 2004), de soluciones diluidas presentes en efluentes acuosos industriales y de la minería. Lo anterior ha originado el desarrollo de nuevos extractantes, intercambiadores iónicos y nuevos materiales adsorbentes para la recuperación de especies químicas de interés. La introducción y aplicación de estos productos ha mejorado significativamente la selectividad y eficiencia de un gran número de tecnologías de proceso enfocadas a la separación de iones metálicos entre las cuales se encuentran la extracción con disolventes (Akash y col., 2008), el intercambio iónico (Manis K y col., 2005), membranas líquidas soportadas (de Gyves, y col., 1999) o emulsionadas (Fouad y col., 2008), la precipitación química y la biolixiviación (Giavenoa y col., 2007), etc.

La extracción con disolventes es una de las tecnologías más utilizada para la recuperación y/o separación de metales a partir de las disoluciones de lixiviación (Martín y col., 2002). La principal limitación de esta técnica es la pérdida de disolvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre el medio ambiente y la salud. Por ello se ha hecho necesaria la sustitución de los disolventes orgánicos volátiles, empleados convencionalmente, por líquidos iónicos (IL) (Rogers y col., 2007) ya que estos presentan una presión de vapor prácticamente nula, lo que permite minimizar las pérdidas por volatilización. Los líquidos iónicos son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente y poseen propiedades muy interesantes para su aplicación industrial tales como, una elevada estabilidad química y térmica, que permiten su empleo a altas temperaturas (Sheldon, 2001). Además, propiedades como la hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc. pueden adaptarse a una aplicación específica variando su composición catiónica y aniónica (Sowmiah y col., 2009), por lo que también se les conoce como "disolventes verdes de diseño", convirtiéndose en una alternativa muy atractiva (Wilkes, 2004).

Las investigaciones científicas de carácter mundial respecto a estos compuestos, han tenido un ligero aumento en los últimos años, sin embargo existen pocas publicaciones referentes a la aplicación de los líquidos iónicos como extractantes para la concentración y/o recuperación de metales, específicamente de Zn(II) el cual se encuentra presente en la transformación de materiales secundarios tal como en la escoria de altos hornos, desechos de la industria del galvanizado, etc. (Macana y col. 2001), lo cual hace que sea de gran interés su estudio.

En base a lo anterior, en este trabajo se presenta el estudio de la extracción de Zn(II) en un medio ácido ( $H_2SO_4$  y HCl), utilizando como extractante al líquido iónico (LI) trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (Cy IL 109). Parámetros como la influencia del diluyente en la fase orgánica, la concentración del líquido iónico (0.1 y 0.5 M) y el tiempo de equilibrio de extracción, han sido estudiados.

## EXPERIMENTAL

El líquido iónico trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (ver Figura 30) fue proporcionado amablemente por industrias Cytec, empleándolo a concentraciones 0.1 y 0.5 mol/L, diluido ya sea en queroseno (98% pureza; Aldrich) o en fosfato de tributilo (TBP) utilizando como modificador (al 30% v/v) n-decanol (98% pureza). Las disoluciones acuosas del metal estudiado se prepararon disolviendo  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (98% pureza; Merck) en  $H_2SO_4$  (98.08% pureza; UT Baker) y HCl (98% pureza; Aldrich), a diversas concentraciones ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 1, 2 y 3 mol/L).

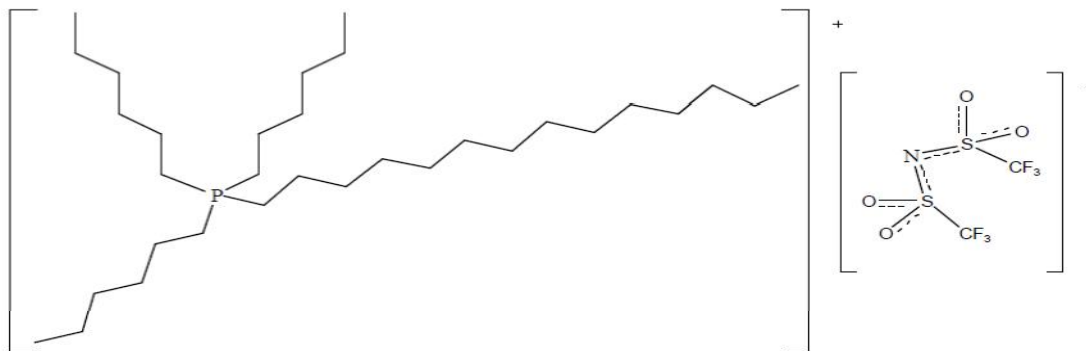
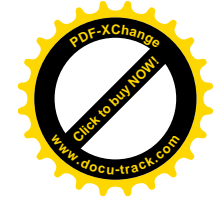
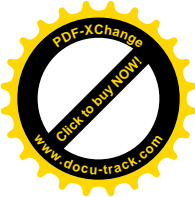


Figura 30. Estructura del Cyphos IL 109 (Cy IL 109).

Los ensayos de extracción se llevaron a cabo poniendo en contacto volúmenes iguales de la disolución acuosa del ión metálico de interés (FA), con la fase orgánica (FO), constituida por el líquido iónico diversos diluyentes, (queroseno y fosfato de tributilo) con n-decanol como modificador. Las fases fueron agitadas durante 90 minutos haciendo uso de un agitador de ping-pong (Eberbach modelo 6000). Posteriormente se procedió a la



separación de las fases empleando un embudo de separación. La medición de pH de las soluciones acuosas en todos los estudios se realizó con un titulador automático (716 DMS Titrino de Metrohm) con un electrodo de vidrio combinado de la misma marca. Se utilizó un espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin-Elmer 3110 (EAA) a una longitud de onda de 213.9 nm, para efectuar la cuantificación de los iones metálicos de cinc en solución. La eficiencia del proceso de extracción se evaluó con el porcentaje de extracción (%Ext.), que se calculó a través de la siguiente expresión:

$$\%Ext = \frac{[M]_{F0}}{[M]_{Fa}} * 100 \quad [1]$$

Siendo  $[M]_{F0}$  y  $[M]_{Fa}$  las concentraciones del metal en el líquido iónico y en la fase acuosa inicial, respectivamente. La concentración del ión metálico (M) en el líquido iónico (FO), se calculó como la diferencia de la concentración del metal en la fase acuosa inicial ( $M_i$ ) menos la concentración del metal en la fase acuosa final ( $M_f$ ) (ver ecuación [2]):

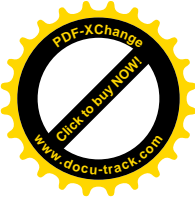
$$M = [M]_i - [M]_f \quad [2]$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sabe que los extractantes rara vez se emplean puros como fase orgánica, ya que pueden ser compuestos viscosos y con gravedades específicas grandes por lo que el mezclado con la fase acuosa se dificulta. En consecuencia es empleado un diluyente que suele ser el componente mayoritario de la fase orgánica. El diluyente de la fase orgánica se caracteriza por tener baja solubilidad y reactividad en un medio acuoso además de ser estable aún a temperaturas elevadas (Rydberg y col., 1992). No obstante, las especies extraídas pueden estar acompañadas de moléculas de agua u otros grupos polares existiendo algunas veces la tendencia a la formación de una tercera fase o una deficiencia en la separación de fases después de la extracción (Ritcey, 2006). Esto representa un problema para la manipulación de las fases que puede ser evitado por la adición de un modificador que mejora las propiedades superficiales (interfaciales) de la fase orgánica (Sarangi y col., 1999).

En este sentido, se probó el efecto del uso del Cy 109 (0.1 mol/L) diluido en TBP o en queroseno en la extracción líquido-líquido de Zn(II) de diferentes medios ácidos (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La Figura 2 muestra los valores de rendimiento de extracción (% Zn(II)) en función del  $-\log[H^+]$  de equilibrio.

Se puede observar que el porcentaje de extracción del Zn(II) aumenta ligeramente conforme el  $-\log[H^+]$  se incrementa, obteniéndose porcentajes de extracción de 14.1% a pH = 0 y de 14.7% a pH = 1.3. Es importante



señalar que este sistema de extracción presentó el inconveniente de no tener una rápida separación de fases. Por lo anterior se planteó el uso del queroseno en lugar del TBP como diluyente, bajo las mismas condiciones de trabajo. La Figura 32 muestra valores de % Zn(II), obtenidos utilizando [Cy IL 109]= 0.1M diluido en queroseno con 30% de n-decanol, en función del pH de equilibrio.

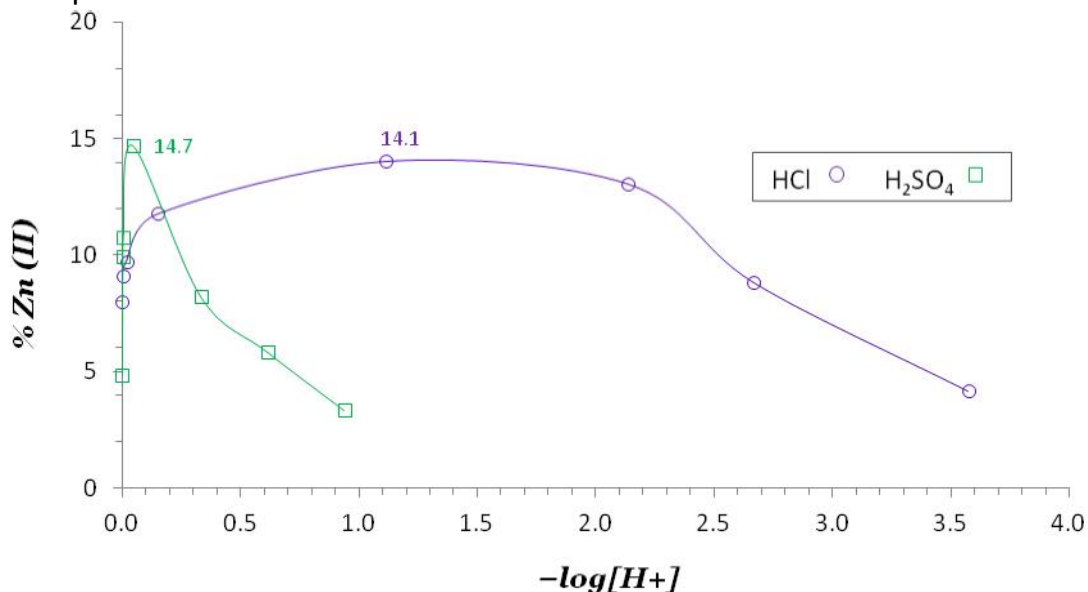


Figura 31. Variación del porcentaje de extracción de Zn(II) en función de  $-\log[H^+]$ . Fase orgánica: [Cy IL 109]= 0.1 mol/L (en Decanol/TBP 30:70), Fase acuosa: [Zn(II)]=10 ppm, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vorg = Vac. T = 25°C.

Se observa que al emplear H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se consigue un % de extracción máximo de 7,3 a un pH = 2.3, de igual manera ocurre con el HCl obteniéndose una extracción máxima del 7.0% a pH = 2.7, en ambos medios se observa un incremento paulatino al ir aumentando el pH. En este sistema de extracción el tiempo de separación entre fases fue menor que en el caso de utilizar TBP como diluyente.

En general, la extracción de Zn(II) de medio ácido ya sea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o bien HCl, por el Cy 109, tiene una eficiencia limitada ya que, como se ha visto, los porcentajes de extracción de Zn(II) resultaron menores al 10%. Este resultado contrasta con el observado al realizar la extracción en medio amoniacal (pH 9.2) en donde el porcentaje de extracción de Zn(II) obtenido es del 99% usando como extractante el Cy 109 diluido en queroseno (Hernández y col, 2011).

Es necesario señalar que en la extracción con disolventes existen diversos factores que pueden influir sobre el rendimiento de extracción y por lo tanto deben ser tomados en consideración ya que caracterizan el sistema de extracción. Entre dichos factores se encuentra la composición de la fase

orgánica (extractante, diluyente y modificador), la cual fue estudiada anteriormente, la composición de la fase acuosa (pH, agentes salinos,) y las condiciones en las que se realice la extracción tal como, la velocidad de agitación, la relación de fases y la concentración del extractante, entre otras cosas (Gerard, 2000), razón por la cual se trabajó con dos diferentes concentraciones de LI, 0.1 y 0.5 mol/L.

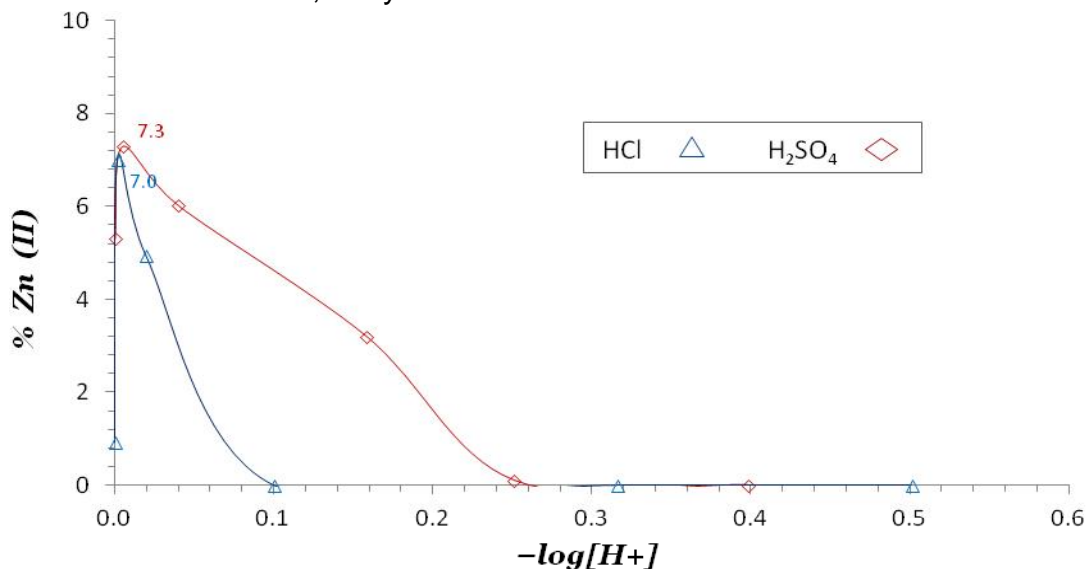


Figura 32. Estudio de la extracción de Zn(II) con Cy IL 109 en función del  $-\log [H^+]$ . Fase orgánica: [Cy IL 109]= 0.1 mol/L (en Decanol/Queroseno 30:70), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vorg = Vac. T =25°C.

Los resultados obtenidos en el estudio de la extracción del Zn(II) en función del  $-\log [H^+]$  a dos diferentes concentraciones de Cy IL 109 se muestran en la Figura 4. En dicha figura se puede observar que al aumentar la concentración del extractante existe un mayor porcentaje de extracción. Así a una concentración de Cy IL 109 de 0.1 mol/L se obtuvo un 7.3% de extracción de Zn(II) a pH = 2.3, en tanto que para una concentración de Cy IL 109 de 0.5 mol/L se alcanzan porcentajes de extracción de 17% a un pH = 1.1.

Por último, en la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos del estudio cinético de la extracción de Zn(II) en una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=1.1) y una fase orgánica constituida por el Cy IL 109 a una concentración 0.5 mol/L disuelto en queroseno con n-decanol al 30%. En esta Figura se ha representado la variación del porcentaje de extracción del ion metálico objeto de estudio en función del tiempo de contacto entre fases.



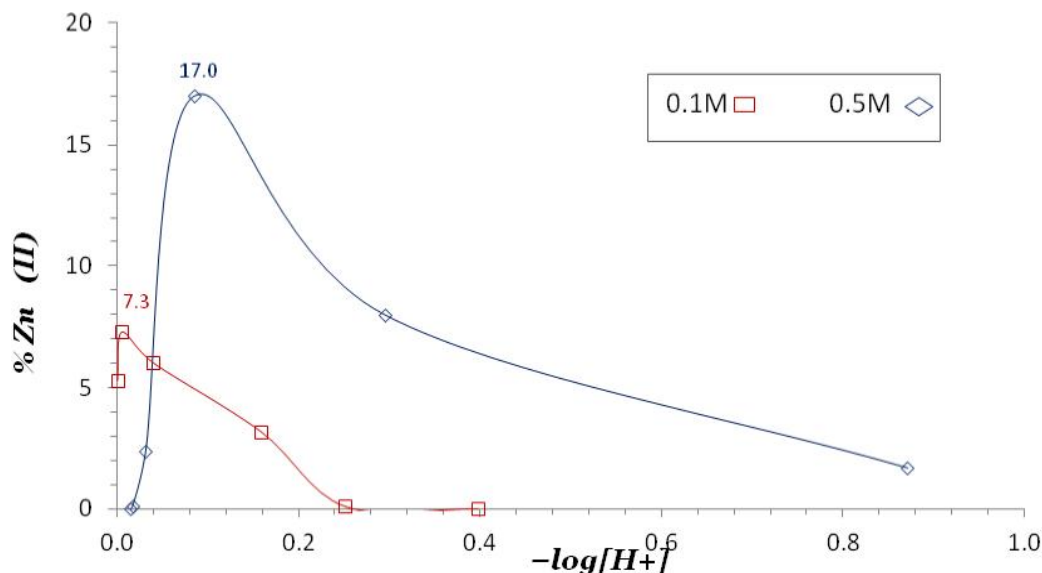


Figura 33. Estudio de la extracción de Zn(II) con Cy IL 109 en función del  $-\log [H^+]$ . Fase orgánica: [Cy IL 109]= 0.1 y 0.5 M (en Decanol/Queroseno 30:70), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm,  $H_2SO_4$ , Vorg=Vac. T=25°C.

Se puede apreciar, en dicha figura, que la extracción de Zn(II) empieza a partir de los 5 minutos de contacto, extrayéndose el 7.6% de Zn(II), el cual va aumentando hasta llegar a los 60 minutos, tiempo en el que se obtiene el equilibrio de extracción (porcentaje de extracción de Zn(II) del 17.2%) ya que se mantiene la misma concentración de cinc en la fase orgánica para tiempos de contacto mas prolongados (120 y 160 min).

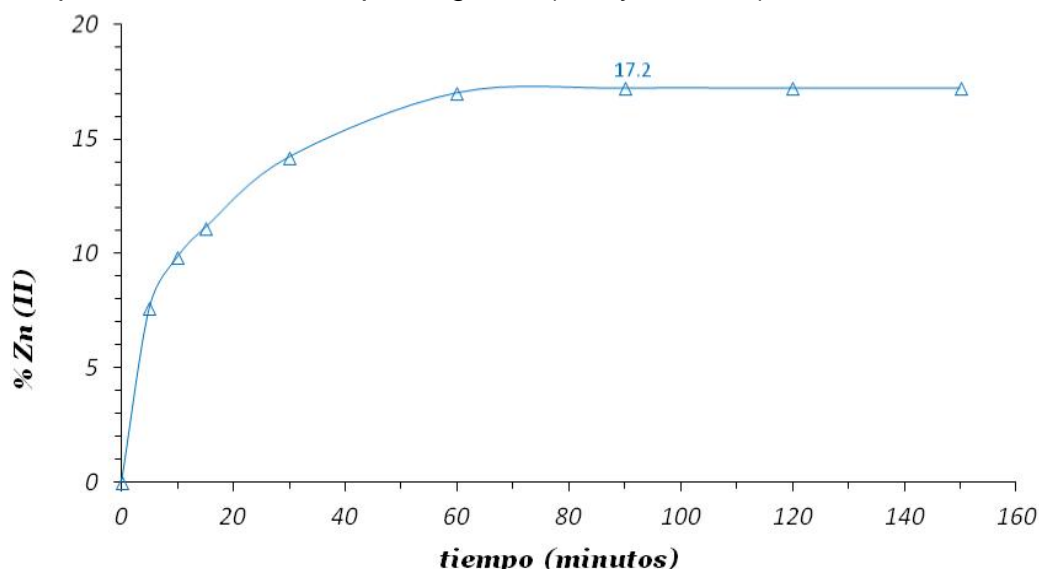
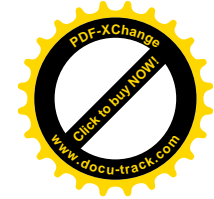
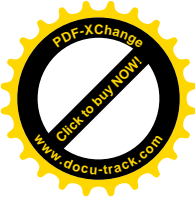


Figura 34. Estudio de la extracción de Zn(II) en función del tiempo. Fase orgánica: [Cy IL 109]= 0.5 mol/L (en Decanol / Queroseno 30:70), Fase acuosa: [Zn(II)]=10 ppm,  $H_2SO_4$  a pH=1.1, Vorg = Vac. T = 25°C.



## CONCLUSIONES

En este trabajo ha evaluado la extracción de Zn(II) en medio ácido utilizando como extractante al líquido iónico trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (Cy IL 109). Se estudió la influencia del diluyente en la fase orgánica, encontrando que al emplear TBP se obtuvieron porcentajes de extracción de 14.1% a pH =0, en HCl y de 14.7% a pH = 1.3, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aunque se obtuvieron porcentajes de extracción mayores al emplear TBP, no es recomendable su empleo debido a que presentó una lenta separación de las fases, lo cual no es recomendable en un proceso de extracción por solventes. Para los casos en los que se utilizó queroseno como diluyente se consiguieron extracciones similares (aprox. 7%) para los dos medios ácidos empleados (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Por otra parte se obtuvieron mayores porcentajes de extracción (17%) al trabajar al LI a una concentración de 0.5 mol/L comparado con el 7.3% obtenido al utilizarlo a una concentración de 0.1 mol/L. Se determinó que el tiempo de equilibrio de extracción se alcanza a los 60 minutos con un 17.2% de extracción. Los resultados obtenidos muestran que, la extracción de Zn(II) con el Cyphos IL 109 es limitada, por lo que necesario buscar las condiciones adecuadas para optimizar el proceso de extracción. A pesar de este resultado parcial, es importante señalar que el uso de este tipo de compuestos resulta una buena alternativa para reemplazar a los solventes orgánicos que comúnmente se utilizan en los sistemas de extracción por disolventes.

## REFERENCIAS

Akash D., de Carvalho J., Review on the Recent Developments in the Solvent Extraction of Zinc: Solvent Extraction and Ion Exchange, 26(4), 375–404 (2008).

Alguacil F.J., Martínez S., Extraction of Ag(I) with tri-isobutyl phosphine sulphide from sodium chloride media, Rev. Metal. 3, 279-285 (1995).

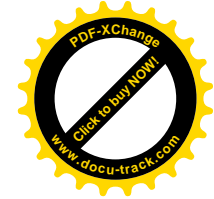
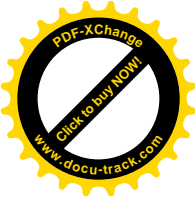
De Gyves J, Rodríguez de San Miguel E., Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, Ind. Eng. Chem. Res, 2182-2202 (1999).

Fazlul B. M., Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272, Hydrometallurgy, 95, 308–315 (2009).

Fouad E.A., Bart H.J., Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor, Journal of Membrane Science, 307, 156-168 (2008).

Gerard C., Hydrometallurgy of Strategic Metals, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18, 703-727 (2000).





Giavenoa A, Lavallea L, Chiacchiarinia P., Bioleaching of zinc from low-grade complex sulfide ores in an airlift by isolated *Leptospirillum ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, 89, 117–126 (2007).

Hernández L, Ávila M, Legorreta F, Hernández L. E., Extracción líquido-líquido de Zn (II) en diferentes medios empleando como extractante el líquido iónico Cyphos IL 109, XX Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva, (2011).

Macana's J., Muraviev D.N., Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24, 565–587 (2001).

Manis K Jha, Kumar V., Recovery of zinc from aqueous solutions by ion exchange process - A review, *Journal of Metallurgy and Materials Science*, 3, 119-128 (2005).

Martín D., Díaz G., García M.A., Sánchez F., Extending zinc production possibilities through solvent extraction, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 463-468, (2002).

Pérez de los Ríos A., Procesos de separación empleando tecnología de membranas y líquidos iónicos, IV Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, 63-65, (2011).

Ritcey G. M., Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future, *Science and Technology*, 11, 137-152 (2006).

Rogers R. D., Voth G. A., Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.*, 40, 1077–1078, (2007).

Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R., Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker (1992).

Saranghi K.; Reddy B.R.; Das R.P., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. - Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*, 52, 253–265 (1999).

Sheldon R., Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun*, 2399-2407 (2001).

Sowmiah S, Srinivasadesikan V, Tseng M. C ., On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids, *Molecules*, 3780-3813 (2009).



Takeshita K., Extraction Separation of Cd(II) and Zn(II) with Cyanex301 and Aqueous Nitrogen-Donor Ligand TPEN, Solvent Extraction and Ion Exchange, 22, 203–218 (2004).

Wilkes J.S., Properties of IL Solvents for Catalysis, J. Mol. Catal. A:Chem, 214, 11-17 (2004).

