

Extracción líquido-líquido de Zn(II)-Fe(III) a partir de sulfatos en medio ácido empleando líquidos iónicos

Liliana Hernández Perales¹, Leticia E. Hernández Cruz¹, Mario Ávila Rodríguez², Berenice Mena García³, Felipe Legorreta García¹.

¹ 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

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

³ Universidad Politécnica de Tlaxcala, Av Universidad Politécnica No. 1, San Pedro Xalcaltzinco, Tepeyanco, Tlax., 90180.

Resumen

Se estudió la extracción líquido – líquido de Zn (II) / Fe(III) a partir de sulfatos en medio ácido (H_2SO_4) usando como agente extractante al líquido iónico (LI) trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cy IL 109), empleando decanol como modificador y queroseno como diluyente. Las variables estudiadas fueron, la selectividad del líquido iónico en la extracción de los iones metálicos de Zn y Fe, el tiempo de equilibrio de extracción y la concentración del líquido iónico (0.1 – 1.0 M). Los resultados obtenidos mostraron que el LI es selectivo para el Fe (III) a un pH 1.8 obteniéndose 60% de extracción y observando que bajo estas mismas condiciones, no existió extracción de Zn (II). El equilibrio de extracción del Fe (III) se alcanzó a partir de los 20 minutos de agitación. Por otro lado se observó que al incrementar la concentración del Cy IL 109 el porcentaje de extracción aumenta.

Área: Metalurgia extractiva.

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

Introducción

Un problema que se ha incrementado en la última década al cual se enfrenta la industria a nivel mundial es la generación de efluentes industriales en los cuales se encuentran residuos de metales pesados tanto en medio acuoso, como terrestre, lo cual ha ocasionado un enorme problema medioambiental ya que la mayoría de estos metales son tóxicos y difíciles de recuperar (1). Tal es el caso de los iones metálicos de cinc y hierro los cuales están presentes en efluentes industriales provenientes de la galvanización de piezas metálicas (2), o como resultado del decapado, en donde la concentración de cinc en estas soluciones es de hasta $130g\ dm^{-3}$, y el contenido de hierro es de $100g\ dm^{-3}$, la cual llega a variar dependiendo de cada planta, así como el tipo de decapado empleado



(3).

Una de las técnicas más utilizadas en la recuperación y separación de metales de efluentes acuosos es la extracción con solventes, o extracción líquido-líquido, cuya principal limitación es la pérdida de solvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre el medio ambiente y la salud (4).

En este sentido, recientemente han surgido unos compuestos llamados líquidos iónicos (LI's) los cuales han sido considerados como una nueva generación de solventes, debido a características específicas que los hacen únicos, tales como: alta estabilidad térmica, no son flamables, tienen una presión de vapor casi nula, lo que evita la contaminación atmosférica (5).

A medida que se han ido conociendo las singularidades de estos compuestos, ha crecido el interés por aplicarlos en diferentes campos entre los cuales se encuentra la extracción de iones metálicos, donde se han reportado pocos trabajos, algunos de ellos se refieren principalmente a su uso como medios para la extracción y no precisamente como extractantes, tal es el caso los líquidos iónicos de tipo imidazolio: 1-alkil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato $[Cnmim][PF_6]$, tetrafluoroborato $[Cnmim][BF_4]$ y bis[(trifluorometil)sulfonyl] imida, $[Cnmim][Tf_2N]$ (6).

En base a lo anterior, en este trabajo se estudió la extracción selectiva de Zn (II) / Fe(III) a partir de sulfatos, en medio ácido (H_2SO_4), usando como agente extractante al líquido iónico (LI) trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cy IL 109), empleando decanol como modificador y queroseno como diluyente. Revisando el tiempo de equilibrio de extracción y la concentración del líquido iónico (0.1 y 1.0M).

Experimental

El líquido iónico trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cy IL 109), fue suministrado por Industrias Cytec Inc. (Canadá) empleándolo a concentraciones 0.1-1.0M, el cual se mezcló con decanol (98% pureza, FAFC) como diluyente, y queroseno (98% pureza; Aldrich), esto con la finalidad de superar algunos inconvenientes causados por la alta viscosidad del líquido iónico, en proporción 30:70. Las disoluciones acuosas de los metales estudiados se prepararon disolviendo $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (98% pureza; Merck) en H_2SO_4 (98.08% pureza; UT Baker) y Sulfato Férrico n-hidrato $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O]$ (98% pureza, Karal) a diversas concentraciones (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 2 y 3 M).

La estructura del líquido iónico empleado se presenta en la figura 1.

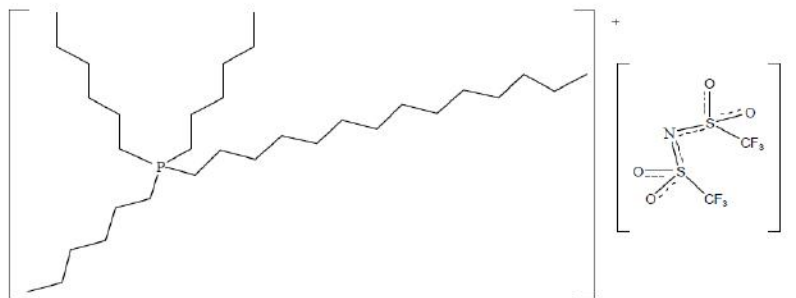


Figura 1. Estructura del Cyphos IL 109 (Cy IL 109).

Los ensayos de extracción se llevaron a cabo poniendo en contacto la disolución acuosa de los iones metálicos de interés (FA), con la fase orgánica (FO), constituida por el líquido iónico y decanol/queroseno (relación de volumen FA / FO = 1), haciendo uso de un agitador de Ping pong (Eberbach modelo 6000). La mezcla se agitó vigorosamente durante 50 min para facilitar la transferencia de materia a la fase orgánica. Posteriormente se procedió a la separación de las fases empleando un embudo de separación. Para la medición de pH de las soluciones acuosas se empleó 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), para efectuar la cuantificación de los iones metálicos de Fe(III) y Zn(II) contenidos en la fase acuosa de extracción, a una longitud de onda de 248.3 nm y 213.9 nm, respectivamente.

Resultados y discusión

En la figura 2, se puede observar el porcentaje de extracción de Fe(III) y de Zn(II) en función del pH para una concentración de Cy IL 109 de 0.5 mol L⁻¹. En donde se observa el Cy IL 109 presenta mayor selectividad por el Fe(III) que por el Zn(II). Así a un pH de 2, se tiene un rendimiento de extracción de Fe(III) del 60%, en tanto que para el Zn(II) el rendimiento de extracción no alcanza el 2%, bajo las mismas condiciones de pH.

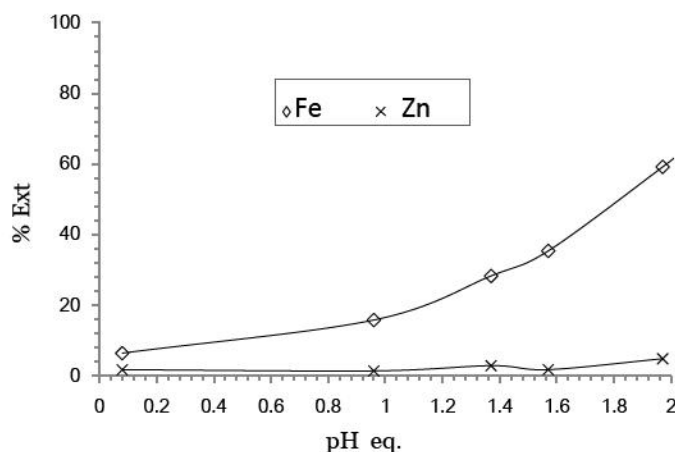


Figura 2. Extracción de Fe(III) (◇) y Zn(II)(x) en función de pH eq. Utilizando Cy IL 109 [0.5 mol L⁻¹] en queroseno con decanol al 30% [Fe(III)]=15 ppm [Zn(II)]= 10 ppm, t= 90 min.

En lo que respecta a los resultados obtenidos del estudio cinético se puede observar en la figura 3, en donde se grafica la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de contacto entre fases, que la extracción empieza a partir de los 5 minutos de agitación extrayéndose el 91% de Fe(III), el cual va aumentando a medida que transcurre el tiempo, al llegar a los 20 minutos se obtiene el equilibrio alcanzando un porcentaje máximo de extracción del 98% no aumentando el contenido de hierro en la fase orgánica para tiempos de contacto más prolongados.

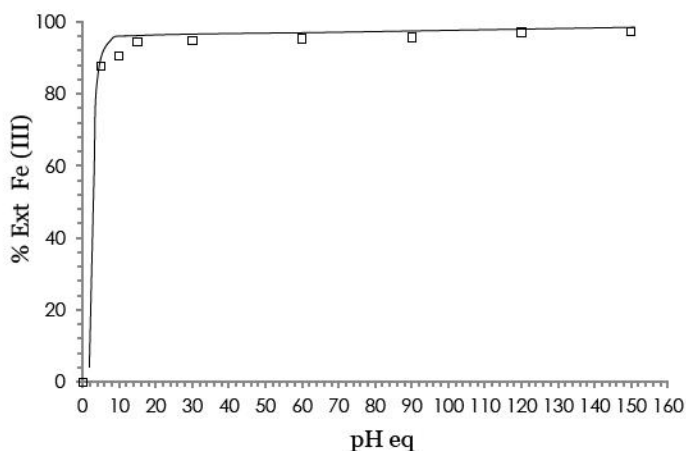


Figura 3. Extracción de Fe(III) en función del tiempo de contacto vs tiempo de agitación utilizando Cy IL 109 [1.0 mol L^{-1}] en queroseno con decanol al 30%. $[\text{Fe(III)}]=15 \text{ ppm}$.

Una vez conocido el tiempo de agitación necesario para que el proceso de extracción alcance el equilibrio, se realizó el estudio de la influencia de la concentración del extractante en la eficiencia del sistema de extracción. Este estudio se realizó variando la concentración de Cy IL 109 ($0.1-1.0\text{M}$) a un pH controlado de 1.8. La razón por la cual se eligió trabajar a este pH es porque en estas condiciones se alcanzó el máximo porcentaje de extracción. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.

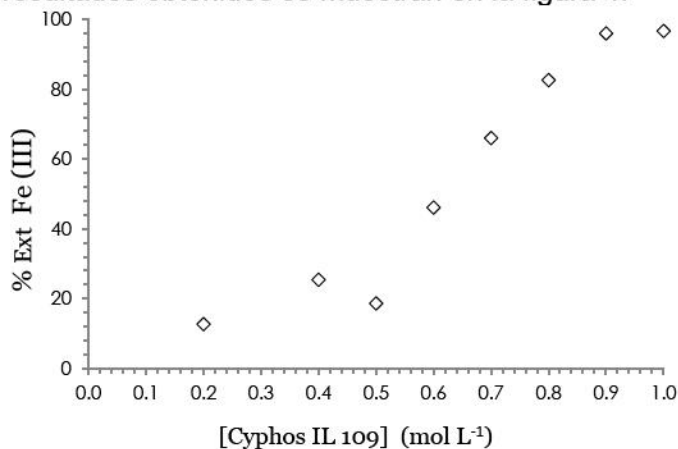
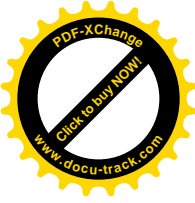


Figura 4. Extracción de Fe (III) en función la concentración de Cy IL 109 [$0.2 - 1.0 \text{ mol L}^{-1}$] en queroseno con decanol al 30%. $\text{pH} = 1.8$ $[\text{Fe(III)}]=15 \text{ ppm}$, $t = 30 \text{ min}$.

Conclusiones

En este trabajo fue posible extraer selectivamente Fe(III) de Zn (II) a partir de soluciones sintéticas de sulfatos mediante el uso del líquido iónico Cyphos IL 109 (trihexil tetradecil)fosfonio bis (trifluorometilsulfonyl)imida, en medio ácido (H_2SO_4). Los resultados



obtenidos mostraron que el Fe(III) es extraído por el Cyphos IL 109 a un pH de 1.8 con un rendimiento de extracción del 60%, en tanto que para el Zn(II) el rendimiento de extracción fue cercano a 2%, bajo las mismas condiciones de pH. Se encontró que el tiempo de equilibrio de extracción se alcanzó a los 20 minutos manteniéndose constante a lo largo del tiempo consiguiendo como máximo 98% de extracción. Se observó que el porcentaje de extracción aumenta conforme se incrementa la concentración del Cy IL 109.

Referencias

1. *Review on the Recent Developments in the Solvent Extraction of Zinc.* **Akash, Deep y M. R. de Carvalho, Jorge.** Portugal : Taylor & Francis Group, 2008. págs. 375–404. Vol. 26. 0736-6299.
2. *Extracción selectiva de zinc de baños residuales de procesos de decapado de la industria de la galvanotecnia.* **Belausteg, Yolanda, y otros.** Madrid : Separata, 2003, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Vol. 1. 1696-8085.
3. *Extractive removal of Zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants.* **Regel-Rosocka.** 66, Poland : 2009, Separation and Purification Technology, págs. 19-24.
4. *Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants.* **Douglas, S. Flett.** 690, UK : Elsevier, 2005, Journal of Organometallic Chemistry, págs. 2426–2438.
5. *On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids.* **Sowmiah, S, Srinivasadesikan, V y Tseng, M. C.** 14, Taiwan : 2009, Molecules, págs. 3780-3813.
6. *Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids.* **de los Ríos, A. P., y otros.** Spain : 2008, J. Chem. Eng, págs. A-D.
7. *Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction.* **Borges Mansur, Marcelo, y otros.** 150, Brasil : Elsevier B.V., 2007, Journal of Hazardous Materials, págs. 669-678.

