

EMPLEO DE LÍQUIDOS IÓNICOS BASE FOSFONIO EN LA SEPARACIÓN SELECTIVA Zn(II)-Fe(III)

Liliana Hernández¹, Leticia E. Hernández¹, Mario Ávila², Berenice Mena³, Felipe Legorreta¹

¹Área 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. ²Departamento de Química sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Guanajuato, México. ³Universidad Politécnica de Tlaxcala, Av. Universidad Politécnica No. 1, San Pedro Xalcaltzinco, Tepeyanco, Tlax, 90180. he091802@uaeh.edu.mx.

Resumen

Se estudió el uso de líquidos iónicos (LI) en la separación selectiva de Fe(III)-Zn(II) contenidos en una solución sintética en medio ácido (H₂SO₄) probando como agentes extractantes a los LI base fosfonio: (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida y cloruro de trihexil tetradecilfosfonio, empleando decanol como modificador y queroseno como diluyente. Los resultados mostraron que con el Cy 109 fue posible extraer selectivamente 87% de Fe(III) a pH = 1.43 obteniéndose un factor de separación de $S_{Fe/Zn} = 58$ a una concentración de 0.02 mol•L⁻¹ y 10% de Zn(II) bajo estas mismas condiciones.

Introducción

La industria Minero-Metalúrgica está considerada dentro de las actividades industriales que mayor impacto ambiental ocasionan, debido a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de aguas de minas y soluciones residuales de procesos metalúrgicos, los cuales contienen trazas de metales pesados, dentro de los que se encuentran, por ejemplo, el Zn y el Fe (Guo-cai, Jian, & Yi-xin, 2010) (Myasoedova, Molochnikova, Mokhodoeva, & Myasoedov, 2008) (Agrawal, Kumari, Ray, & Sah, 2007), entre otros, por lo que es preciso realizar investigaciones para encontrar procesos de recuperación, que no sean costosos y que no dañen el medio ambiente. Una alternativa sería la extracción con solventes (Silva, Paiva, Soare, & Castro, 2004), técnica ampliamente utilizada, la cual presenta el inconveniente de pérdida de solvente por evaporación, originando un impacto perjudicial sobre el medio ambiente y la salud. En este sentido, recientemente se han estudiado novedosos compuestos conocidos con el nombre de líquidos iónicos o solventes verdes (Morizono, Oshima, & Bab, 2011), los cuales debido a sus características tan particulares como lo es la baja presión de vapor, su empleo en la extracción por solventes de iones metálicos, es prometedora. En base a lo anterior, en este trabajo se estudió el uso de dos líquido iónicos base fosfonio (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cy 109) y cloruro de trihexil tetradecilfosfonio (Cy 101), en la extracción selectiva de Zn (II) - Fe(III) contenidos en la misma solución sintética a partir de sulfatos, en medio ácido (H₂SO₄), empleando decanol como modificador y queroseno como diluyente.



Materiales y métodos

Los extractantes, líquidos iónicos (ILs), trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (Cy 109) y cloruro de trihexil tetradecilfosfonio (Cy 101) fueron suministrados por Industrias Cytec Inc. (Canadá), los cuales, por separado, se mezclaron con decanol (98%, FAFC), y queroseno (98%, Aldrich), 30% v/v (0,1 mol·L⁻¹) esto con el fin de reducir su alta viscosidad (Zhang, Sun, He, & Zhang, 2006). Las estructuras de los ILs empleados se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Las disoluciones acuosas de los metales estudiados se prepararon disolviendo ZnSO₄·7H₂O (98%, Merck) y Fe₂(SO₄)₃·nH₂O (98%, Karal) en H₂SO₄ (98.08% pureza; UT Baker) a diversas concentraciones (0.001-2). En este trabajo todos los reactivos y disolventes empleados fueron de calidad analítica o superior y se utilizaron tal como se recibieron.

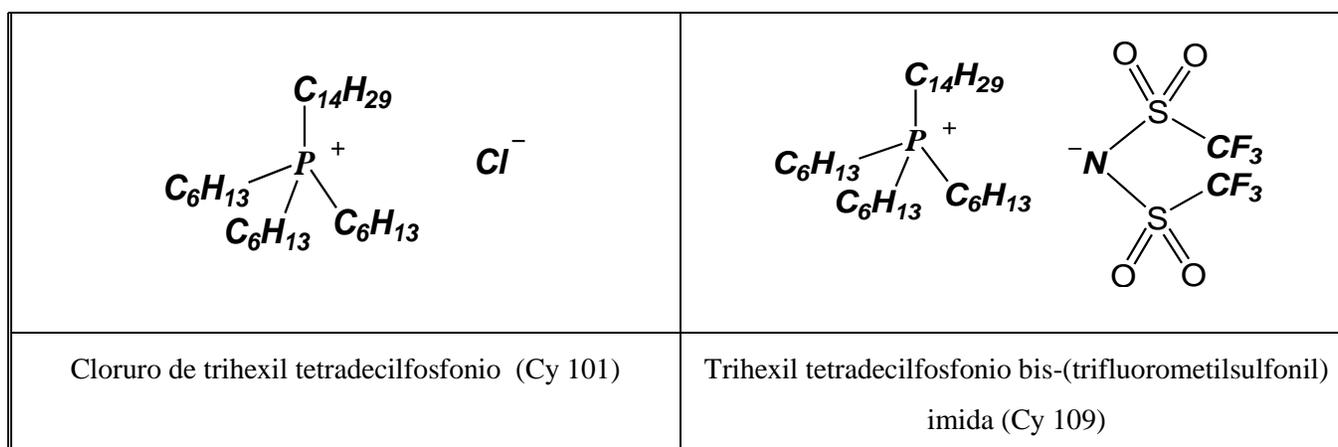


Figura 1. Estructura de los Líquidos Iónicos base fosfonio empleados.

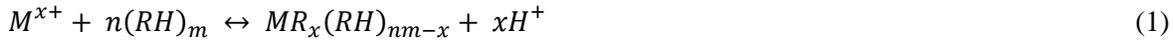
La extracción se llevó a cabo poniendo en contacto la disolución acuosa de los iones metálicos de interés (FA), con la fase orgánica (FO), constituida por el extractante ILs y decanol/queroseno (relación de volumen FA / FO = 1), haciendo uso de un agitador tipo Ping pong (Eberbach modelo 6000). La mezcla se agitó vigorosamente durante 50 min para facilitar la transferencia de materia a la fase orgánica. Posteriormente se separaron las fases empleando un embudo de separación. Para la medición del 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.

Discusión de resultados

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de extracción líquido - líquido del Zn(II) y Fe(III) empleando extractantes organofosforados en medio H₂SO₄.



Se sabe que la reacción general para la extracción de un catión metálico M^{x+} por un extractante organofosforado RH está dada por (Flett, 2005).



Donde m representa el grado de asociación del extractante.

El porcentaje de extracción (E) se calculó a partir del contenido de iones metálicos en la fase acuosa antes (C_0) y después extracción de la extracción (C):

$$\%E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

Y el factor de separación (S) se calculó a partir del contenido de iones metálicos en la fase acuosa después de la separación (C_s) y en la fase orgánica después de la extracción ($C_0 - C$):

$$S = \frac{C_s}{C_0 - C} \times 100\% \tag{3}$$

Si se supone que los volúmenes de las fases no varían, la ecuación 3 es válida.

El coeficiente de distribución (D) se define como la relación de las concentraciones de iones de metálicos en la fase orgánica y en la fase acuosa después de la extracción (Regel-Rosocka, Nowak, & Wi, 2007).

En la extracción por solventes influyen varios factores determinantes entre los que se encuentran el pH de la fase acuosa, ya que de este depende la forma en la que se encuentra el soluto (en caso de tener propiedades ácido-base) que ha de interactuar con el extractante, por tal razón se construyeron los diagramas de distribución de especies para el hierro y el cinc en función del pH (ver Figura 2). En ellos se puede observar que el cinc en medio ácido (H_2SO_4) se encuentra como Zn^{2+} en un intervalo de pH de 0 a 9, y el hierro, en este mismo medio, se encuentra en un intervalo de pH de 0 a 2.

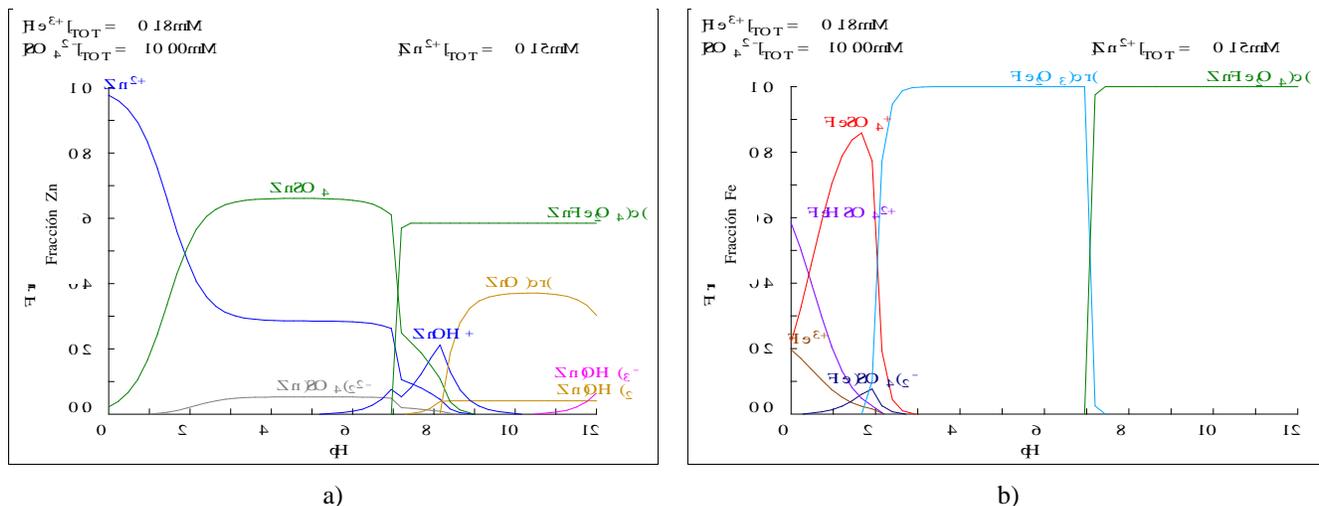


Figura 2. Diagrama de distribución de especies de a)Zn(II) y b)Fe(III) en H_2SO_4 mol·L⁻¹ en función del pH elaborado en el software libre Medusa®.

La información obtenida en los diagramas presentados anteriormente no es suficiente, ya que el comportamiento cambia al poner en contacto la fase acuosa con la fase orgánica en un proceso de extracción con solventes, por lo



que se efectuaron pruebas con los líquidos iónicos Cy 101 y Cy 109 a una concentración de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ primeramente, para la recuperación de Zn en medio ácido (H_2SO_4) con la finalidad de determinar la eficiencia de extracción con respecto a este ion metálico, por lo que en la Figura 3 se muestran los resultados de este experimento, donde se observa que el porcentaje máximo de extracción empleando Cy 101 fue de 68 a un $\text{pH} = 3.6$ y en el caso del Cy 109 sólo se obtuvo el 18% de extracción a $\text{pH} 1.01$.

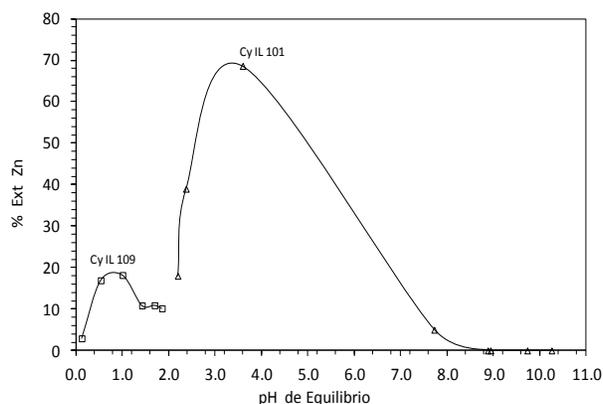


Figura 3. Efecto de la extracción de Zn con Cy 101y Cy 109 [$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$].

Experimentos similares se hicieron ahora con el Fe (III), los cuales se presentan en la Figura 4 en donde se observa que al emplear el líquido iónico Cy 109 a una concentración $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ el porcentaje de extracción del Fe (III) va aumentando conforme aumenta el pH alcanzándose un máximo del 70% a un $\text{pH}=2.0$. Este resultado muestra que a pesar de obtener mejores resultados de extracción de cinc con el Cy 101, al utilizar únicamente Cy 109 existe la posibilidad de extraer Fe (III) selectivamente haciendo únicamente un cambio en el pH.

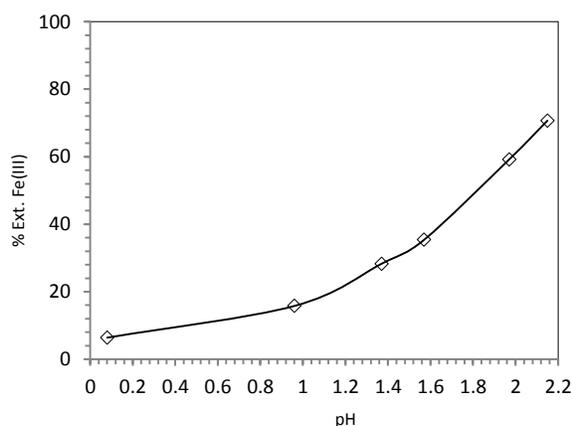


Figura 4. Efecto de la extracción de Fe con Cy 109.

La recuperación selectiva de estos iones metálicos, los cuales frecuentemente se encuentran juntos en soluciones gastadas provenientes del decapado metálico es una problemática muy común en la industria del galvanizado por inmersión en caliente, encontrándose grandes cantidades de zinc tóxico y iones de hierro haciéndose necesario su



separación (Regel-Rosocka & Wisniewski, 2011). En este sentido, se hicieron pruebas con una solución sintética conteniendo estos dos iones metálicos, por lo que en la Figura 5 se presentan los resultados de extracción en donde se observa que el porcentaje de extracción de Fe(III) con Cy 109 es del 87% a pH 1.43, mientras que para el Zn(II) es de 10.85, utilizando para estos experimentos al líquido iónico a una concentración de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ diluido con decanol/queroseno a 30 % en volumen.

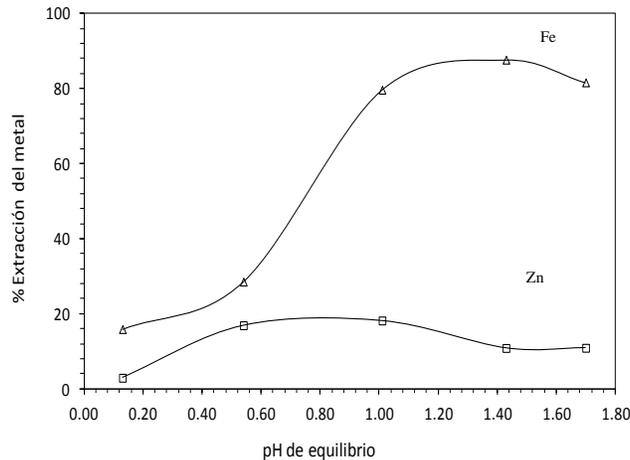
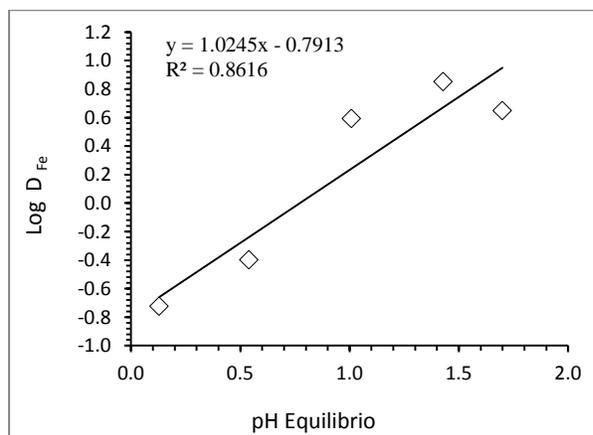
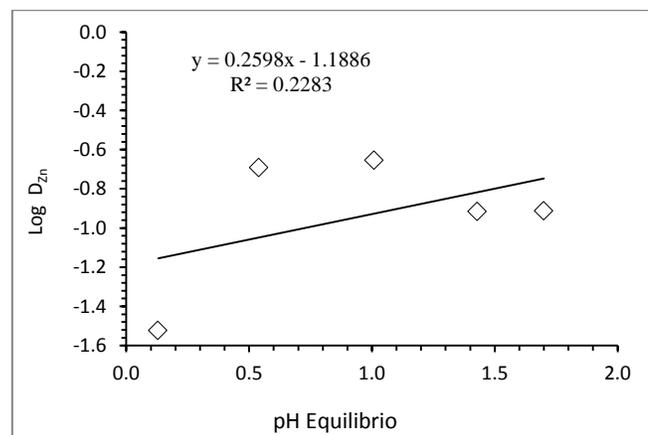


Figura 5. Porcentaje de extracción de metal en función del pH de equilibrio usando Cy 109, [$0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$].

Tomando en consideración los resultados obtenidos y calculando el coeficiente de distribución, previamente definido, en la Figura 6 a), se graficó la relación no lineal entre el log D vs. pH (equilibrio) en la cual se obtiene una línea recta ($R^2 = 0.89$) con una pendiente de 1.02 para el hierro, lo que indica un intercambio de 1 mol de H^+ por un mol de hierro en la extracción. En lo que respecta al Zn (ver fig 6 b)), se obtuvo una línea recta ($R^2 = 0.22$) con una pendiente de 0.25. Los resultados positivos de los valores en las pendientes sugieren la eficacia de la extracción para ambos sistemas.



a)



b)

Figura 6. Efecto del log D vs pH de equilibrio. [Cy 109]= $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en 30% decanol-queroseno, O:A =1:1.



En la extracción selectiva de iones metálicos, el factor de separación es más importante que su coeficiente de distribución por lo que en la Tabla 1 se presentan los resultados de la variación del factor de separación para el Fe(III) y el Zn (II) a una concentración de ácido de $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Los valores tabulados muestran que a $\text{pH} = 1.43$, el factor de separación entre estos dos iones metálicos es 58, lo cual es indicativo de una fácil separación, bajo estas condiciones.

Tabla 1. Valores de $D_{\text{Fe(III)}}$, $D_{\text{Zn(II)}}$, y $S_{\text{Fe/Zn}}$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 .

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$D_{\text{Fe(III)}}$	$D_{\text{Zn(II)}}$	$S_{\text{Fe/Zn}}$
0.29	0.030	0.189	1.963
0.10	0.204	0.400	6.274
0.04	0.222	3.921	17.646
0.02	0.122	7.120	58.483
0.01	0.122	4.447	36.345

Conclusiones.

En este trabajo fue posible extraer selectivamente Fe (III) y Zn (II) a partir de soluciones sintéticas de sulfatos, probando como agentes extractantes a los líquidos iónicos base fosfonio: (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida y cloruro de trihexil tetradecilfosfonio, diluidos en decanol y queroseno. Al estudiar la extracción del Cy 101 se observó una mayor preferencia por el Zn(II) que por el Fe(III) obteniéndose extracciones del 68 a un $\text{pH} = 3.6$. En lo que respecta a los resultados obtenidos por el Cy 109, el cual mostró una mayor afinidad por el Fe(III), mostraron que este ion metálico es extraído en un 87% a un pH de 1.43, en tanto que el Zn(II), bajo las mismas condiciones de trabajo, solo fue posible extraer el 10%. El cálculo del factor de separación entre estos dos iones metálicos (58) es un indicativo de su extracción selectiva, lo cual es importante y puede tener aplicación en industrias como el galvanizado de piezas metálicas, o en la escoria de altos hornos donde se hace necesaria la extracción y/o remoción de estos iones metálicos.

Referencias Bibliográficas.

- [1] Flett, D. (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 2426–2438.
- [2] Guo-cai, T., Jian, L., & Yi-xin, H. (2010). Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 20, 513-520.
- [3] Myasoedova, G., Molochnikova, N., Mokhodoeva, O., & Myasoedov, B. (2008). Application of Ionic Liquids for Solid-Phase Extraction of Trace Elements. *Analytical Sciences*, 24, 1351-1353.
- [4] Regel-Rosocka, M., Nowak, L., & Wi, M. (2007). Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*(97), 158–163.
- [5] Zhang, S., Sun, N., He, X., & Zhang, X. (2006). Physical Properties of Ionic Liquids: Database and



Evaluation. *J. Phys. Chem.*, 35(4), 1475-1517.

[6] Adams, C., Rogers, R., & Seddon, K. (2002). Ionic Liquids. Industrial Applications. *American Chemical Society*, 818, 13–29.

[7] Agrawal, A., Kumari, S., Ray, B., & Sah, K. (2007). Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route. *Hydrometallurgy*(88), 58–66.

[8] Borges Mansur, M. (2011). Solvent extraction for metal and water recovery from industrial wastes and effluents. *Metallurgy and Materials* , 64, 51.55.

[9] Borges Mansur, M., D. Ferreira Rocha, (2007). Selective extraction of Zinc(II) over Iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*(150), 669-678.

