



X encuentro
Participación de la
Mujer
en la
Ciencia



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES EXTRACTIVAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE HIERRO (III) Y ZINC (II).

Berenice Mena García¹, Liliana Hernández Perales², Leticia Hernández Cruz², Luis Alberto Santiago Santiago¹, María del Pilar González Muñoz³, Mario Ávila Rodríguez³.

¹Universidad Politécnica de Tlaxcala, ²Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, ³Universidad de Guanajuato.

berenice.mena@uptlax.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la separación de Fe(III) de Zn(II) en medio sulfato, por medio de extracción líquido-líquido utilizando el líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfonio bis-(trifluorometilsulfonil)imida (Cyphos IL 109), como extractante. Se evaluó la eficiencia de extracción del Cyphos IL 109 en función del nivel de acidez en el sistema, de la relación diluyente-modificador, así como de su concentración en la fase orgánica. La cinética de extracción de Fe(III) y Zn(II) observada es rápida, alcanzándose el equilibrio a los 15 min de contacto entre las fases (orgánica y acuosa). Los resultados obtenidos muestran que el extractante presenta poca afinidad por el Zn(II) ya que solo se extrae menos del 10 % de la concentración inicial de este ion metálico, mientras que el Fe(III) es extraído por el Cyphos IL 109 en medios de acidez más o menos elevada, lográndose, rendimientos de extracción del 97%. De esta manera el Cyphos IL 109 puede ser utilizado para realizar la extracción selectiva de Fe(III) en medios ácidos.

1. INTRODUCCIÓN

Un requerimiento frecuente en un proceso hidrometalúrgico es la necesidad de tratar soluciones de desecho, en particular cuando se tiene la presencia de metales pesados. La extracción por solventes es una técnica ampliamente utilizada tanto a nivel industrial como a nivel analítico para la recuperación, concentración y purificación de diferentes especies químicas; se puede definir como el proceso de transferencia de uno o varios solutos contenidos en una fase (generalmente acuosa) a otra fase inmiscible (fase orgánica) con el fin de efectuar la separación, purificación y/o concentración de los solutos de interés. La extracción por solventes es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar los metales valiosos que se encuentran en las soluciones enriquecidas provenientes de procesos de lixiviación o de efluentes industriales (Bond, 1999). Una manera de generar un mayor intercambio iónico entre las fases inmiscibles puede ser el control químico por medio de la acidez o el pH de la fase acuosa (Jan Rydberg, 2004). La mayor ventaja de la extracción por intercambio iónico es que se puede regenerar la fase orgánica y ser utilizada nuevamente haciendo que este proceso sea económicamente viable (KHOPKAR, 2009). Sin embargo la mayoría de los solventes y extractantes presentan mayor volatilidad con respecto a los líquidos iónicos. Una opción viable es el uso de los líquidos iónicos como extractantes y de esta manera reducir considerablemente la contaminación atmosférica generada por los solventes comunes al degradarse o volatilizarse.

En la última década las investigaciones relacionadas con estos compuestos han ido en aumento. A partir de 1990 y hasta nuestros días se han hecho alrededor de 2400 publicaciones de trabajos realizados empleando este tipo de compuestos (ISI Web of Science, 2004).

Los líquidos iónicos también conocidos como "solventes verdes", son sales líquidas no volátiles, no inflamables y que tienen una gran estabilidad térmica. Poseen la propiedad como disolventes de

sustancias orgánicas o inorgánicas. El porqué del término “solventes verdes” es en el aspecto medio ambiental, pues presentan una presión de vapor muy baja, lo cual significa no solo son contaminantes atmosféricos (*de los Ríos, 2010*). Sin embargo, en la actualidad son pocas las investigaciones reportadas referentes al uso de los LI como extractantes, pues la gran mayoría se refiere a su uso como medios de extracción. Tal es el caso del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [C4min] [PF6] que se ha usado como solvente para la extracción de iones metálicos como Cd (II), Pb (II), Hg (II) Y Cu (II), usando ditizona como quelante para formar una especie neutra extraíble (*Hernández, 2011*). Por otra parte, el Cyphos IL 101, ha sido reportado para la extracción de Fe(III) y de Bi(III) mediante la extracción líquido-líquido (*Cholico, 2009*) y por medio de membranas líquidas soportadas (*Zempoaltecal, 2010*). Por otra parte el Cyphos IL 109 ha ido reportado para lograr la extracción de Zn(II) de medio amoniacal (*Hernández, 2011*). En base a lo antes mencionado dichas investigaciones han comprobado la eficiencia de los líquidos iónicos en procesos de recuperación de metales, por estos motivos en el presente trabajo se buscará encontrar los parámetros para una óptima extracción de los iones Fe(III) y Zn(II).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y metodología.

Para la preparación de la fase acuosa se utilizó: Sulfato Férrico n-hidrato [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (98% pureza, Karal), Sulfato de Zinc heptahidratado [$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] (99% pureza, Karal) los cuales fueron diluidos en ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} [H_2SO_4] (98% pureza, Karal), para el ajuste del pH y su control se utilizó hidróxido de sodio [NaOH] (99% pureza, Karal). La fase orgánica estaba constituida de (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida) Cyphos IL 109 (98.6% pureza, CYTEC), el cual fue disuelto en decanol (99% pureza, Aldrich) y diferentes diluyentes como lo fueron queroseno (98% pureza, Karal), Scaid 110 y Solvesso 150 como diluyentes.

Para el contacto de las fases acuosa y orgánica se utilizó un agitador de ping-pong (Eberbach modelo 6000) a 90 rpm a diferentes tiempos con un máximo de 1.5 horas y un mínimo de 50 minutos. En el caso de la evaluación de los diluyentes Solvesso y Scaid fue necesario el uso de la centrifuga (SOL-BAT modelo J-40) A 4500 rpm a diferentes tiempos con un máximo de 15 minutos, pues al usar el agitador de ping-pong (Eberbach modelo 6000) se formó una tercera fase la cual podría generar una perturbación considerable en la separación.

En cuanto a la determinación de la concentración de Fe(III) y Zn(II) contenidos en fase acuosa de extracción se realizó por medio de espectrometría de Absorción Atómica de flama empleando un equipo Perkin Elmer Analyst 200 a una longitud de onda de 248.3 nm para la determinación de hierro y con una longitud de onda de 213.9 nm en el caso de la determinación de zinc.

Para la medición del pH de las fases acuosas en el inicio y final de la extracción se utilizó un titulador automático (Titrino 809, Methomn) usando un electrodo combinado de vidrio.

Para evaluar el rendimiento de extracción de Fe(III) en función del pH se realizaron dos series de experimentos con metodologías diferentes.

En la primera serie se realizó la extracción poniendo en contacto la fase acuosa con la fase orgánica en frascos agitando en un agitador de ping-pong. En esta metodología se parte de un valor del pH inicial y al final del proceso de extracción se mide el pH de equilibrio. En la segunda metodología las fases se ponen en contacto y se agitan con un agitador magnético teniendo un control del pH al cual se desea realizar la extracción.

El estudio de extracción líquido-líquido de Zn(II) por el Cyphos IL 109 se realizó poniendo en contacto proporciones iguales de volumen de ambas fases dentro de frascos de vidrio con capacidad de 60 ml, en un agitador ping-pong a 25° C. Una vez pasado el tiempo de contacto, las fases fueron separadas utilizando un embudo de separación.

2.2 Discusión y resultados

En Figura 1 se grafica la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de contacto entre fases en donde se observa que la extracción empieza a partir de los 5 minutos de agitación extrayéndose el 91%, 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. En lo que respecta a los resultados obtenidos al estudiar cómo influye en diluyente en la eficiencia

de en la eficiencia de extracción del Fe(III) por el Cyphos IL 109 (1.0 mol L^{-1}) (Figura 2) , se probaron tres diluyentes que fueron: Queroseno, Scaid 110 y Solvesso 150 obteniéndose que el comportamiento del sistema es similar; por otra parte experimentalmente se observó la presencia de una tercera fase, razón por la cual no es posible tener un comportamiento confiable, se observó que al utilizar Queroseno la separación de fases es más rápida que al utilizar Scaid 110 o bien Solvesso 150 por lo que en experimentos subsecuentes se utiliza Queroseno.

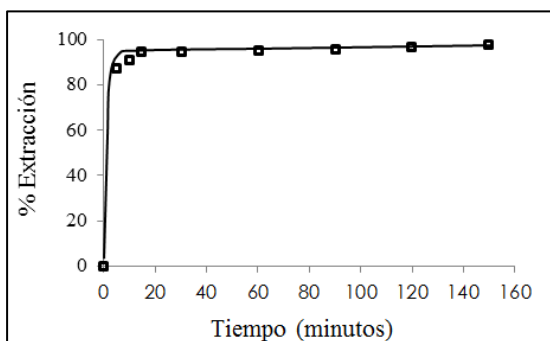


Figura 1. Estudio de la cinética de extracción de Fe(III) en función del tiempo de contacto en minutos de agitación Utilizando Cyphos IL 109 (1.0 mol L^{-1}) en queroseno con decanol al 30%. $[\text{Fe(III)}]=15 \text{ ppm}$. $\text{pH}=1.65$

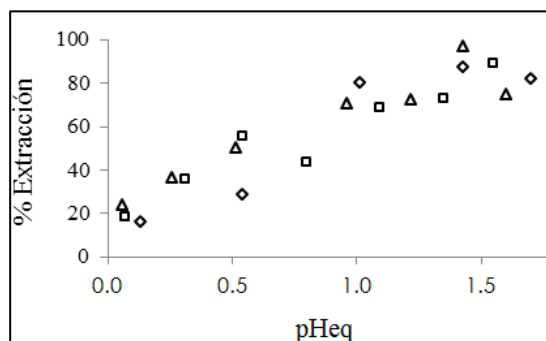


Figura 2. Estudio de la extracción de Fe(III) en función de pHeq. Utilizando Cyphos IL 109 (1.0 mol L^{-1}) en Queroseno (Δ) en Scaid (\diamond) y en Solvesso (\square) con decanol al 30%. $[\text{Fe(III)}]=20 \text{ ppm}$, $t=50 \text{ min}$.

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 del Cyphos IL 109 (0.2 - 1.0 mol L^{-1}) 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 3. Cuando la concentración de Cyphos IL 109 es de 0.2 mol L^{-1} se tiene un rendimiento de extracción de Fe(III) de aproximadamente 15%. Cuando la concentración del extractante es superior de 0.9 mol L^{-1} el rendimiento de extracción es superior al 95%. Por otra parte se puede observar en la figura 4 que el Cyphos IL 109 presenta mayor selectividad por el Fe(III) que por el Zn(II), ya que el porcentaje de extracción de Fe(III) llega a ser del orden del 90% a un valor del pH de 1.4. En tanto que el porcentaje de extracción de Zn(II) en estas condiciones es del orden del 15%. Este resultado es muy adecuado ya que, además de poder extraer una mayor cantidad de Fe(III), las condiciones para lograr tal extracción son más ácidas, evitando así la posible precipitación de Fe(III) (ya que este puede precipitar a valores de pH cercanos a 2).

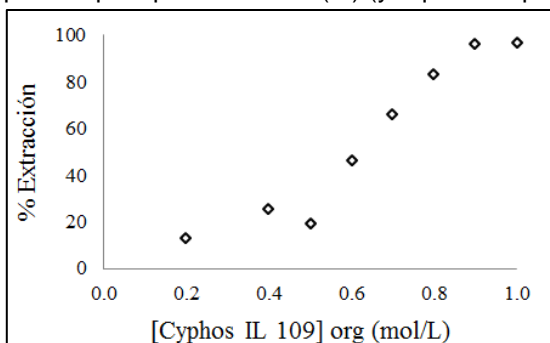


Figura 3. Estudio de la extracción de Fe (III) en función de la concentración de Cy IL 109 en concentraciones entre 0.2 y 1.0 mol L^{-1} en queroseno con decanol al 30%. $\text{pH} = 1.8$ $[\text{Fe(III)}]=15 \text{ ppm}$, $t=30 \text{ min}$.

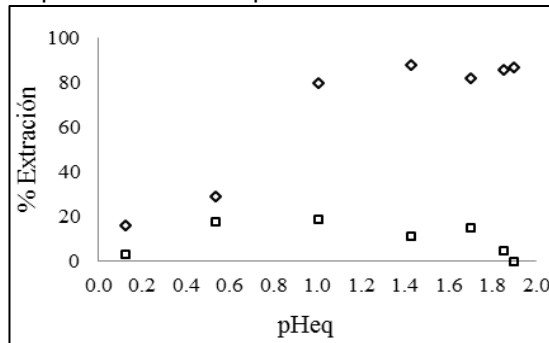


Figura 4. Estudio de la separación de Fe(III) (\diamond) y Zn(II) (\square) por extracción líquido-líquido presentes en la misma solución sintética en función de pHeq. Utilizando Cy IL 109 (1.0 mol L^{-1}) en queroseno con decanol al 30%. $[\text{Fe(III)}]=20 \text{ ppm}$ $[\text{Zn(II)}]=15 \text{ ppm}$, $t=50 \text{ min}$.

El proceso de recuperación de Fe(III)/Zn(II) y regeneración de la fase orgánica, se llevó a cabo utilizando una fase acuosa con ácido sulfúrico 2 M y una relación $F_{ac}/F_{org}=0.5$

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la recuperación del Cyphos IL 109 reutilizado después de su regeneración, los cuales muestran que se tiene una tendencia similar a la curva obtenida cuando se utiliza el extractante nuevo. La diferencia que se puede observar es básicamente al hecho de que la extracción no se llevó a cabo al mismo valor del pH. Mientras en el caso del extractante nuevo el pH fue controlado a 1.8, en el caso del extractante recuperado se tuvo un pH de equilibrio inferior a 1.8 (1.63) pues al llevarse a cabo la extracción usando la metodología 1 no pudo ser posible controlarlo, por lo que el rendimiento de extracción en este caso es menor. Sin embargo, es claro que la reutilización del extractante es posible.

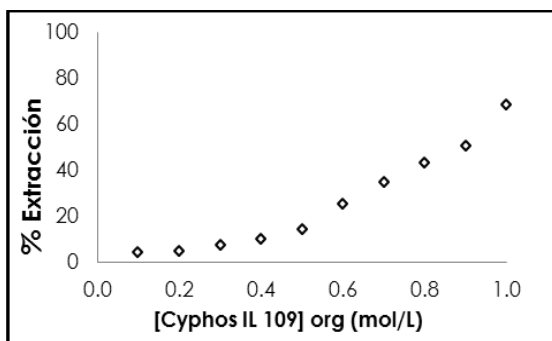


Figura 5. Estudio de la extracción de Fe (III) en función la concentración de Cy IL 109 (recuperada o reuso) en concentraciones entre 0.1 y 1.0 mol L⁻¹ en Decanol/Queroseno 30:70 [Fe (III)]=15 ppm, t= 30 min. Teniendo la solución sintética diluida (H₂SO₄) 0.1 M.

3. CONCLUSIONES

Las propiedades extractivas del líquido iónico Cyphos IL 109 (trihexil tetradecil)fosfonio bis (trifluorometilsulfonyl)imida con respecto al Zn(II) y al Fe(III) han sido estudiadas en medio ácido (H₂SO₄). 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. Los resultados obtenidos muestran que el Fe(III) es extraído por el Cyphos IL 109 en medios de acidez en un rango de pH de 1.6 a 1.8, lográndose bajo las siguientes condiciones en las fases correspondientes fase acuosa: Sulfato Férrico n-hidrato [Fe₂ (SO₄)₃ · nH₂O], Sulfato de Zinc heptahidratado [ZnSO₄ · 7H₂O] los cuales fueron diluidos en ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ y fase orgánica: Cyphos IL 109 (1.0 mol L⁻¹) en Queroseno con Decanol al 30% con pH de equilibrio de 1.8. Lográndose rendimientos de extracción del 97%. En tanto que la afinidad del Cyphos IL 109 por el Zn(II) es limitada, ya que solo se extrae menos del 10 % de la concentración inicial.

La metodología utilizada en la regeneración de la fase orgánica y recuperación de los metales no es la más adecuada, ya que no se desextrae al 100%, por lo cual en su reutilización no se alcanza un porcentaje más elevado, llegando a un máximo del 70%. La posibilidad de reuso de la fase orgánica hace aún más factible este proceso de obtención al reducir costos y ecológicamente muy viable por las propiedades del Cyphos IL 109, finalmente los parámetros para lograr la separación de Fe(III) de soluciones de Zn(II) utilizando un líquido iónico como extractante.

BIBLIOGRAFIA

1. Cholico D.F., "Estudio de la recuperación de iones metálicos por medio de membranas líquidas utilizando líquidos iónicos como extractante". Tesis de Maestría de la Universidad de Guanajuato, (2009).
2. de los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Lozano L.J, Ginestá A., Sánchez S., Larrosa A., Juan García D. y Godínez C., "Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos". III Jornada de Introducción a la Investigación de la UPCT., p.p. 29-31, (2010).

3. García Bernal E., de los Ríos A.P., Hernández Fernández F.J., Larrosa Guerrero A., Ginestá A., Sánchez Segado S., Lozano L.J. y Godínez C.. "Aplicación de los líquidos iónicos en la industria química". Investigación ETSII.
4. Hernández Cruz Leticia, Carrillo Romo Felipe y Patiño Cardona Francisco. "extracción de Fe (II) y Ni (II) con membranas líquidas". Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 45, Núm. 1 p.p. 29-32, (2001).
5. Hernández P. Liliana, Ávila R. Mario, Legorreta G. Felipe y Hernández Cruz Leticia E.. "Extracción líquido-líquido de Zn (II) en diferentes medios empleando como extractante el líquido iónico Cyphos 109". Memorias del XX congreso internacional en metalurgia extractiva, Hermosillo, Sonora, México 18–20 de Mayo, p.p. 500-508, (2011).
6. Huillcañahui T Ramiro. "Caracterización de los residuos minero metalúrgicos y su posible uso en barreras de ingeniería". Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG Vol. 10, N° 19, p.p. 87-97, (2007).
7. KHOPKAR S.M.. "Solvent Extraction Separation of Elements with Liquid Ion Exchangers". New Age Science. United Kingdom, (2009)
8. Marcilla Rebeca y Mecerreyes David. "Líquidos iónicos: fascinantes compuestos para la química del siglo XXI". Anales de la Real Sociedad Española de Química. Segunda Época, p.p. 22-28 (2005)
9. Ontiveros Jesus, Medina Hector, Bullón Johnny y Cardenas Antonio. "Extracción de zinc y cobre mediante membranas líquidas emulsionadas en diferentes condiciones fisicoquímicas de la fase externa". Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 29, No. 2, p.p. 157-164, (2008).
10. Rydberg Jan, Cox Michel, Musikas Claude and Choppin Gregory R.. "Solvent Extraction Principles and Practice". Second Edition., Marcel Dekker, Inc. New York., (2004).
11. Schügerl Karl. "Solvent Extraction in Biotechnology: Recovery of Primary and Secondary Metabolites". Springer - Verlag., New York, (2010)
12. Zempoaltecatl M.L. "Estudio de la separación de Bi (III) por medio de membranas líquidas soportadas utilizando líquidos iónicos como extractantes". Tesis de Licenciatura de la Universidad Politécnica de Tlaxcala, (2010).