

## EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Zn (II) EN DIFERENTES MEDIOS EMPLEANDO COMO EXTRACTANTE EL LÍQUIDO IÓNICO CYPHOS IL 109

LILIANA HERNÁNDEZ P.<sup>1</sup>, MARIO ÁVILA R.<sup>2</sup>, FELIPE LEGORRETA G.<sup>1</sup>,  
LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ.<sup>1</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, C. P. 42074,  
Mineral de la Reforma, Hgo., México.

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Guanajuato,  
Noria Alta S/N, Gto. México.  
lhperales@hotmail.com

### ABSTRACT

In this work a systematic study of liquid-liquid extraction of zinc (II) from sulfate media using as extractant the (trihexyl) tetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (Cyphos IL 109), is reported. The variables studied were: the aqueous extraction media (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>) at several concentrations; pH and the decanol/kerosene rate (10, 30, 50, 70, 90 and 100% v/v). The results showed that the transfer of Zn(II) from acidic media to the organic phase is very low, while in the case of Zn(II) extraction from NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> media at pH 9.2, the percentage of extraction is around of 99%, when a phase organic composed by Cyphos IL 109 dissolved in kerosene with 30% of decanol is used.

Keywords: Liquid-liquid extraction, zinc, Liquid Ionic Cyphos IL109.

### RESUMEN

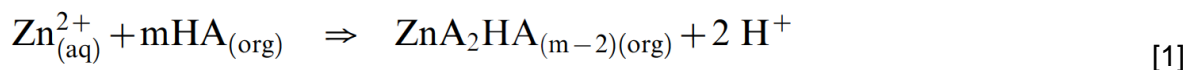
En este trabajo se estudió la extracción de cinc (II) a partir de medio sulfato, mediante extracción líquido líquido, utilizando como extractante al trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (Cyphos IL 109) a una concentración de 0.1M, disuelto en queroseno y decanol como agente modificador. Las variables estudiadas fueron: el medio de extracción (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>) a distintas concentraciones, el pH, y la proporción de decanol/queroseno (10, 30, 50, 70, 90 y 100% v/v). Los resultados obtenidos mostraron que la transferencia de Zn(II) a la fase orgánica fue mejor al trabajar en medio NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> (50/50%) que en medio ácido. Obteniendo porcentajes de extracción de 99% a pH=9.2, cuando se utilizó como fase orgánica una solución de Cyphos IL 109 disuelto en queroseno con 30% de decanol.

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

## INTRODUCCIÓN

La extracción líquido-líquido es un proceso de separación con una gama muy amplia de aplicación en diversas industrias tales como, las petroquímicas, las farmacéuticas y las hidrometalúrgicas. En estas últimas, a escala comercial, es común concentrar iones de cobre y cinc para su electrorecuperación (1), y también para la separación de iones metálicos en sistemas complejos, tales como, níquel/cobalto (2-7), uranio (8), mercurio (9), tierras raras (10), y muchos otros iones metálicos (11). En años recientes ha incrementado la atención en el uso de la extracción líquido - líquido como un método para la recuperación de especies metálicas a partir de licores o efluentes industriales.

En este sentido, algunos de los extractantes o solventes que han sido reportados y que se encuentran disponibles en el mercado para recuperar Zn(II), son: el ácido di-(2-etil hexil) fosfórico (D2EHPA), el ácido 2-etilhexil fosfónico mono-2-etil hexil ester (PC-88A), el ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfónico (CYANEX 272), el ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfónico (CYANEX 301), entre otros. Estos extractantes organofosforados principalmente son de intercambio catiónico, (Ec.1) y la extracción de iones de cinc depende principalmente del pH.



Donde HA es la molécula extractiva, y m puede variar de 2 a 4 (12-14).

Pero desafortunadamente este proceso presenta varios inconvenientes que limitan su uso entre los cuales se tiene, la baja selectividad, la volatilidad de los solventes, el costo y por otro lado, la contaminación del medio ambiente (15), provocada por la pérdida del solvente a la atmósfera debido a su elevada presión de vapor, lo cual origina no sólo grandes gastos, sino una contaminación ambiental a gran escala. Más de la tercera parte de los disolventes que utiliza la industria en todo el mundo "se pierden en el aire" (16).

Con el desarrollo de la química verde se presenta la solución a tales inconvenientes, mediante la síntesis y uso de los llamados "líquidos iónicos o solventes verdes" (17). Los líquidos iónicos (LI) son compuestos formados por especies iónicas, en las que el anión puede tener origen tanto orgánico como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica. Gracias a las características de los iones que los constituyen presentan grandes diferencias de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades físicas, como son, el punto de fusión, la volatilidad o la estabilidad térmica. En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de líquidos iónicos sobresaliendo los originados por cationes de alquilimidazolio, alquilpiridinio, tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio. Respecto a los aniones son muy comunes el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, nitratos, haluros, etc. (18 -20).

Todas las propiedades características de los líquidos iónicos son de gran interés y por ello pueden ser empleados para diversas aplicaciones, tales como, solventes para síntesis orgánica, electroforesis capilar, lubricantes, etc. (21). A medida que se han ido conociendo sus singularidades 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, en donde en algunos de ellos se refieren principalmente a su uso como medios para la extracción y no precisamente como extractantes, tal es el caso del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [C<sub>4</sub>min] [PF<sub>6</sub>] 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 (22, 23).

Tomando en cuenta lo anterior en este trabajo se presentan los resultados del estudio de la extracción de Zn(II) de soluciones acuosas de sulfato utilizando como extractante el líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfonio bis(trifluorometilsulfonyl) imida, conocido comercialmente con el nombre de Cyphos IL 109.

## PARTE EXPERIMENTAL

### a) Reactivos.

Para preparar la fase orgánica se utilizó como extractante al líquido iónico Cyphos IL 109 (Cy IL 109) (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida) proporcionado por Industrias Cytec (ver Figura 1) a una concentración 0.1 M (24), diluido en queroseno (98% pureza; Aldrich) con decanol (98% pureza, FAFC) y en diversas proporciones queroseno decanol (0:100, 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10, 100:0).

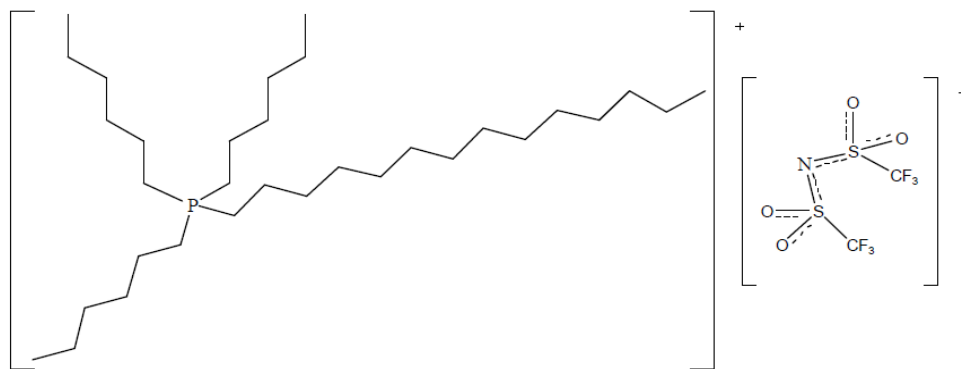


Figura 1. Estructura del Cyphos IL 109 (Cy IL 109).

La fase acuosa se preparó a partir de sulfato de cinc (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 98% pureza; Merck) a una concentración de 10 ppm (base Zn), el cual fue diluido en agua desionizada en diferentes medios H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98.08% pureza; UT Baker), HCl (98% pureza; Aldrich), NH<sub>3</sub> (grado analítico 25%v/v; Aldrich), NH<sub>4</sub>Cl (grado analítico, J.T.

Baker). La Tabla 1 contiene las diferentes condiciones de las fases acuosas de extracción estudiadas en este trabajo.

Tabla 1. Medios de trabajo de la fase acuosa.

Medio	Concentración (M)	pH
$H_2SO_4$	$10^{-4}$ , $10^{-2}$ , $10^{-1}$ , 1, 2, 3	3.5, 2.0, 1.1, 0.5, 0.4, 0.3
HCl	$10^{-4}$ , $10^{-2}$ , $10^{-1}$ , 1, 2, 3	3.5, 2.4, 1.4, 0.7, 0.5, 0.3
$NH_4/NH_3$	0.01	6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0

## b) Metodología

La extracción se realizó al poner en contacto volúmenes iguales de las dos fases (acuosa y orgánica) agitándolas durante un lapso de 120 minutos haciendo uso de un agitador de ping-pong (Eberbach modelo 6000) durante 120 min. Posteriormente se separaron las fases en un embudo de separación. La medición de pH de las soluciones acuosas se realizó con un titulador automático (716 DMS Titrino de Metrohm) con un electrodo combinado de vidrio 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 cinc en la fase acuosa. La concentración de Zn(II) en fase orgánica se efectuó después de realizar la desextracción con  $H_2SO_4$  0.1 M, por medio de la determinación en la fase acuosa de desextracción por medio de espectrometría de absorción atómica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del estudio de la extracción de Zn(II) de soluciones acuosas de medio  $H_2SO_4$  y medio HCl se muestran en la Figura 2. En esta figura se observa que no hay una extracción significativa de Zn(II) hacia la fase orgánica, llegando a extraerse como máximo porcentaje de extracción el 9.5%, a pH 2.0 cuando se utilizó  $H_2SO_4$ , y de 10.8% cuando se empleó HCl a pH 2.4. El comportamiento de los resultados no presenta una tendencia estable, lo cual se atribuyó a la aparición de una tercera fase. No obstante se puede concluir que la extracción del Zn(II) por el Cyphos IL 109 en medio ácido es ineficiente.

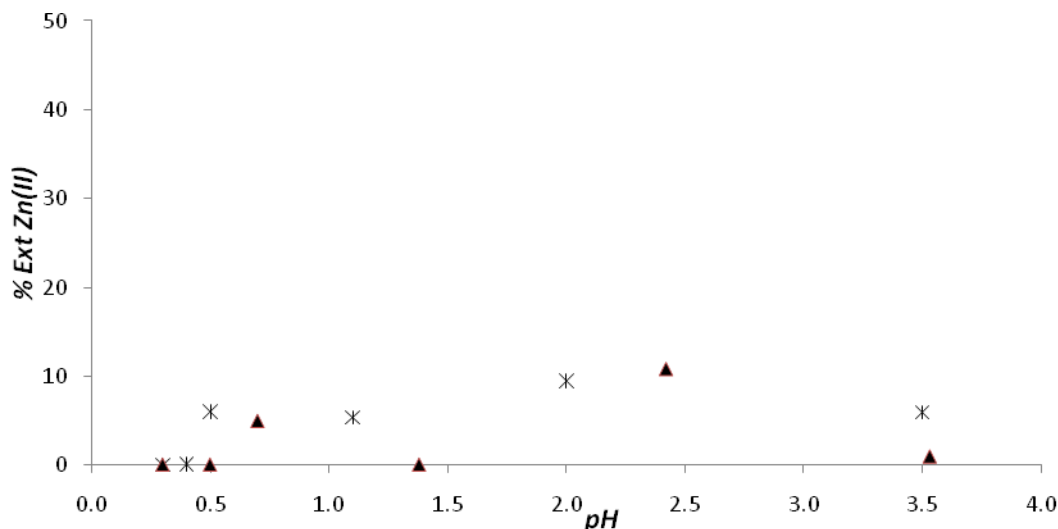


Figura 2. Extracción de Zn(II) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 (0.1M en decanol/queroseno 10:90) como extractante.  
\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y ▲ HCl. [Zn(II)] = 10 ppm, t = 120 min.

La Figura 3 muestra los resultados de la extracción del Zn(II) por el Cyphos IL 109 en medio amoniacal. Se puede observar que existe una extracción más importante del Zn(II) en este medio, con respecto al medio ácido. También de la Figura 3 se puede constatar que los valores de porcentaje de extracción de Zn(II) muestran una tendencia a incrementarse con el aumento del pH. El extractante Cy IL 109 tiene propiedades ácido base y el hecho de que se obtengan mejores porcentajes de extracción en medio básico se atribuye a que el extractante se encuentra desprotonado por lo que se favorece la extracción del Zn(II) (22).

Es importante señalar la existencia de una variación importante en los valores obtenidos (Figura 3). Este fenómeno se puede explicar si se considera que en medio amoniacal se presenta la formación de una tercera fase, la cual es evidente sólo cuando se deja separar las fases por un largo periodo. Debido a esto la toma de muestras para su análisis no es reproducible.

La formación de la tercera fase está ligada a la solubilidad del Cyphos IL 109 tanto en queroseno como en fase acuosa, ya que este es poco soluble en ambas. La presencia del decanol, además de ayudar a tener una buena separación de fases contribuye a solubilizar el Cyphos IL 109 en la fase orgánica. Sin embargo en la relación queroseno/decanol (90%/10%) la solubilidad sigue siendo limitada. Cuando la fase orgánica sólo está compuesta por queroseno, es evidente la insolubilidad de líquido iónico en fase orgánica. De hecho se pudo constatar la presencia de Zn(II) en la segunda fase orgánica, lo cual concuerda con lo reportado por Dingsheng y col. (25).

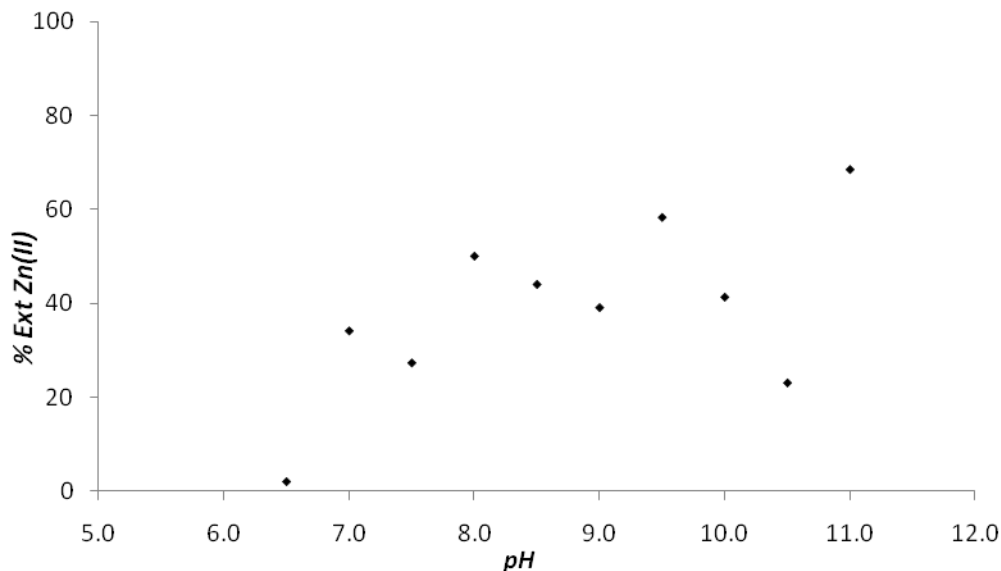


Figura 3. Extracción de Zn(II) en función del pH utilizando Cy IL 109 (0.1M) en decanol/queroseno 90:10 [Zn(II)] = 10 ppm, t = 120 min.

Considerando lo anterior se realizaron una serie de experimentos de extracción del Zn(II) en medio amoniacal a pH 9, por el Cyphos IL 109, en donde se varió relación queroseno/decanol de la fase orgánica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. Al analizar esta gráfica se observa que el porcentaje de extracción de Zn(II), se incrementa conforme se aumenta la relación de decanol/queroseno, obteniéndose un máximo porcentaje de extracción (99%) al trabajar a una relación decanol/queroseno 50:50.

En la Figura 5 se presenta la variación de extracción de Zn (II) en función del pH utilizando Cyphos IL 109 (0.1M) en decanol/queroseno 50:50. Se puede observar primeramente que la dispersión de los puntos es mínima, gracias a que se logró solubilizar adecuadamente al Cyphos IL 109. También se observa que el máximo de extracción de Zn(II) se obtiene a un valor de pH de 9.2, lográndose tener en estas condiciones un porcentaje de extracción del 99%.

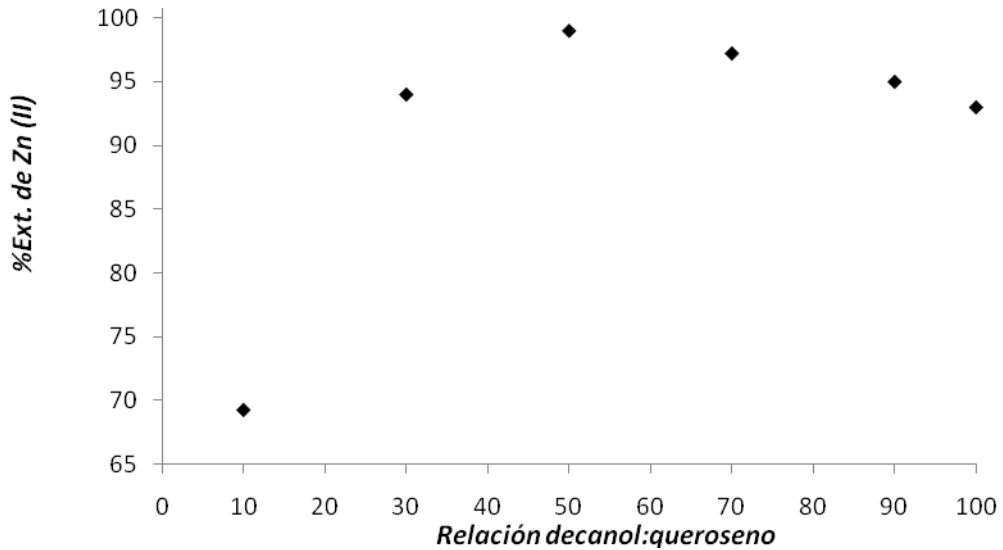


Figura 4. Extracción de Zn(II) a diferentes proporciones de decanol:queroseno, utilizando el Cyphos IL 109 como extractante. [Zn(II)] = 10 ppm, t = 120 min, Ph = 9.

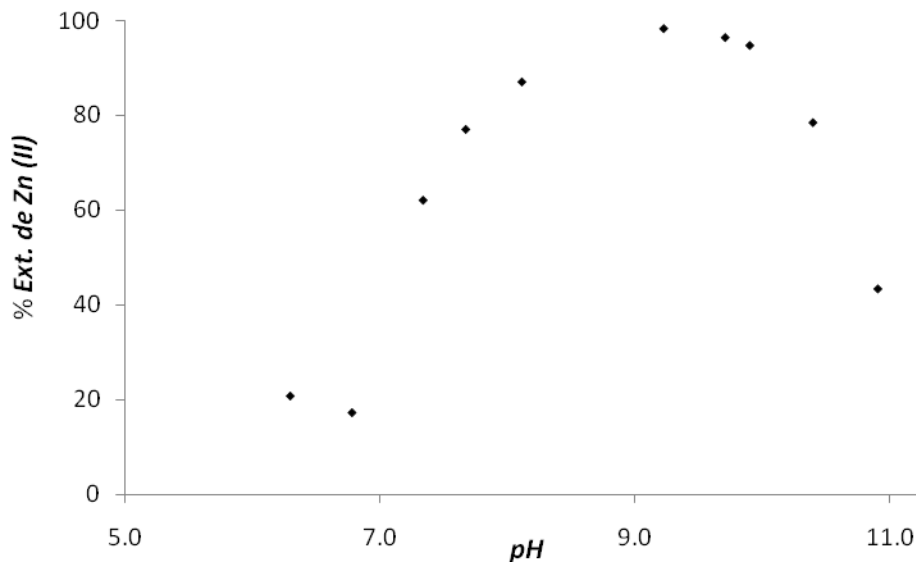


Figura 5. Extracción de Zn(II) en función del pH utilizando Cy IL 109 (0.1M) como extractante en decanol/queroseno (50:50) [Zn(II)] = 10 ppm, t = 120 min.

## CONCLUSIONES

La extracción del Zn(II) mediante el proceso de extracción líquido-líquido usando como extractante al líquido iónico Cy IL 109 (trihexil tetradecilfosfonio bis(trifluorometilsulfonyl) imida) disuelto en queroseno y decanol, es posible en medio amoniacal ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ ) alcanzándose un porcentaje de extracción del 99%. Por otro lado, al trabajar en ambos medios se observó la aparición de una tercera fase, atribuida a que el líquido iónico estudiado no es soluble en queroseno. Al variar la relación de decanol:queroseno, se encontró que las condiciones más adecuadas para la extracción de Zn(II) se presentan al trabajar una proporción de 50:50 a un pH de 9.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 D.I Pereira, D. Ferreira Rocha, S.D. y B. Mansur, Marcelo, "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)", Science Direct, p.p. 89-96. (2007).
- 2 C.Forrest, M.A.Hughes, "The separation of Zn from Cu by D2EHPA an equilibrium study", Hydrometallurgy 3, p.p. 327-342, (1978).
- 3 G. Owusu, "Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2 ethylhexyl phosphoric acid extractant", Hydrometallurgy 47, p.p. 205-215, (1998).
- 4 K.Kongo, M.D.Mwema, A.N. Banza, E.Gock, "Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction", Miner. Eng., No.16, p.p. 1371-1374, (2003).
- 5 C.Y.Cheng, "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA", Hydrometallurgy 56, p.p. 369-383. (2000).
- 6 K.C. Sole, A.M. Festher, P.M. Cole, "Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments", Hydrometallurgy 78, p.p. 52-78. (2005).
- 7 D.Darvishi, D.F.Haghshenas, E.Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrnezhad, m. Halali, "Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA", Hydrometallurgy 77, p.p. 227-238, (2005).
- 8 H.Singh, S.L. Mishra. R. Vijayalakshmi, "Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonylphenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate", Hydrometallurgy 73, p.p. 63-70. (2004).
- 9 T. Francis, T.P. Roa, M.L.P.Readdy, "Cyanex471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes", Hydrometallurgy 57, p.p. 263-268. (2000).
- 10 J.S. Preston, A.C. du Preez, P.M. Cole, M.H. Fox, "The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3 The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide", Hydrometallurgy 42, p.p. 131-149, (1996).
- 11 C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, "Process development for the recovery for high-grade lanthanum by solvent extraction", Hydrometallurgy 57, p.p. 237-244. (2004).



- 12 J. Macana's, D.N. Muraviev. "Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes". p.p. 565–587. (2001).
- 13 D. Yaruro, G. Laverde, Dionisio A. y Escalante, Humberto, "Extracción líquido-líquido de bario con DEPHA: Equilibrio Químico". Revista facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 36, p.p. 110-120. (2006).
- 14 K.C. Nathsarma, y Devi, Niharbala, "Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272". Hydrometallurgy, 84, p.p. 149-154. (2006).
- 15 R.Hopkins, Waive, "SX/EW Extracción Por Disolvente y Electrolisis". Mining, p.p. 19-26, (1994).
- 16 S. Douglas, Flett, "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants"., Journal of Organometallic Chemistry, p.p. 2426–2438, (2005).
- 17 I.V. Pletnev, Formanovskii, A.A. y Smirnova, "Ionic Liquids a New Solvents For Extraction And Analysis"., Journal of Analytical Chemistry, Vol. 58, p.p. 633. (2003).
- 18 M. Borges Mansur, "Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction".,Journal of Hazardous Materials, p.p. 669-678, (2007).
- 19 T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis".,Chem. Rev., p.p. 2071-2083. (1999).
- 20 I Bari, Md Fazlu, "Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272"., Hydrometallurgy, p.p. 308.315. (2009).
- 21 W. Seward, Geoff y Maes, Charles J.A, "Laboratory and Pilot Plant Program for The Development of a Solvent Extraction Process". Acorga techical Service Center, p.p. 197-207, (2009).
- 22 J. Ontiveros, H. Medina, y J. Bullón, "Zinc and Copper Extraction Using Liquid Emulsion Membranes with Different External Phase Physicochemical Conditions", Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 29, p.p. 157-164. (2008).
- 23 De Juair, D, Meseguer, V y Lozancr, L.J., "Extracción de cromo con disolventes orgánicos. Extracción con DEHPA", Rev. Metal. Madrid, Vol. 3, p.p. 253-260, (2008).
- 24 D.F. Cholico, M.L. Zempoaltecal, M.P. González, T.I. Saucedo, R. Navarro, M. Ávila-Rodríguez. "Estudio de la extracción líquido – líquido de Bi (III) por el líquido iónico Cyphos IL 101", Memorias del XIX International Conference on Extractive Metallurgy, Saltillo Coah., p.p. 430 - 442 (2010).
- 25 D. He, X. Luo, C. Yang, M. Ma, Y. Wan. "Study of transport and separation of Zn(II) by a combined supported liquid membrane/strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier". Desalination, 194, p.p. 40-51. (2006).