



XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ NUEVAS TECNOLOGÍAS Y TENDENCIAS EN LA INGENIERÍA QUÍMICA

Memorias

INGENIERÍA DE ALIMENTOS

INGENIERÍA DE PROCESOS

INGENIERÍA DE LAS REACCIONES

FENÓMENOS DE TRANSPORTE

SIMULACIÓN Y CONTROL

INGENIERÍA AMBIENTAL

BIOTECNOLOGÍA

TERMODINÁMICA

MATERIALES

POLIMEROS

EDUCACIÓN

CATÁLISIS

ENERGÍA



Mayo 3-6 2016
Puerto Vallarta Jalisco

INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN EL SISTEMA DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE Zn(II) UTILIZANDO COMO EXTRACTANTE AL CYPHOS IL 109 DILUIDO EN QUEROSENO

Liliana Hernández Perales^a, Leticia E. Hernández Cruz^b, Mario Ávila Rodríguez^a.

^aDepartamento de Química Sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Guanajuato, Guanajuato., Código Postal. 36040, MÉXICO. lhperales@gmail.com

^bÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo., Código Postal. 42074, MÉXICO.

Resumen

Las sales de fosfonio tienen propiedades extractivas muy interesantes para la recuperación de iones metálicos contenidos en fases acuosas de desecho o bien en procesos de producción. Sin embargo, la solubilidad de algunos líquidos iónicos, como el trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cyphos IL 109), en fases orgánicas puede ser limitada. Para resolver esta problemática se propone, en este trabajo, el uso de un alcohol de cadena larga como el n-decanol como modificador de la fase orgánica (queroseno). Diferentes relaciones de Cyphos IL 109/queroseno/n-decanol fueron utilizadas para evaluar la extracción de Zn(II) en medio básico. Aunado al efecto de las mezclas modificador/diluyente/extractante, se estudió también, el tiempo de equilibrio de extracción, así como el pH. Los resultados obtenidos muestran que es posible tener porcentajes de extracción de 95% a pH 9.6, cuando se utilizó como fase orgánica una solución de Cyphos IL 109 disuelto en queroseno con 30% de n-decanol.

Introducción

Los metales desempeñan un papel importante en la evolución de la humanidad, lo que ha ocasionado el desarrollo de diversas industrias las cuales están enfocadas a mejorar la calidad de vida de las personas, la rápida industrialización genera una serie de residuos que poseen elementos tóxicos como lo son los metales pesados los cuales provienen de una diversidad de industrias, como la minería, la metalurgia, la electrónica, galvanoplastia y el acabado de metales [1].

Existen varios métodos convencionales que pueden usarse para recuperar metales a partir de residuos industriales; estos son la pirometalurgia, hidrometalurgia, electrometalurgia y biohidrometalurgia [2]. Dentro de la hidrometalurgia, la extracción líquido-líquido es una de las técnicas más versátiles en la recuperación y separación de iones metálicos, obteniendo soluciones concentradas de pureza alta [3]. Diferentes tipos de extractantes han sido reportados para la recuperación de iones, entre ellos, los intercambiadores aniónicos y en particular las sales de fosfonio, las cuales han llamado fuertemente la atención, sobre todo porque son compuestos pertenecientes al grupo de los llamados líquidos iónicos, cuya propiedad principales está el tener una muy baja o nula presión de vapor [4]. Estos compuestos requieren de cadenas largas para no presentar solubilidad en agua [5]. Ello conlleva a que en algunos casos no sean solubles en compuestos orgánicos, utilizados comúnmente como diluyentes.

Con el fin de aprovechar al máximo las propiedades extractivas del Cyphos IL 109, en este trabajo se presenta un estudio sobre la influencia del modificador (n-decanol) sobre las propiedades extractivas del Cyphos IL 109 diluido en queroseno con respecto al Zn(II) contenido en soluciones acuosas básicas (medio amoniacal).

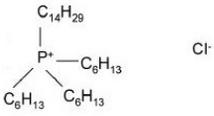
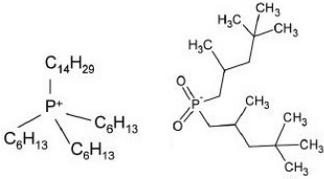
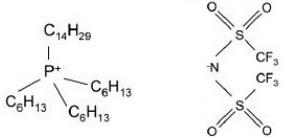
Metodología

Los reactivos empleados fueron el líquido iónico Cyphos IL 109, suministrado por Industrias Cytec Inc. (Canadá), el cual se mezcló con decanol (98%, FAFC) como modificador, y queroseno (punto de ebullición 175-315 °C con bajo contenido de aromáticos, Aldrich), como diluyente, las disoluciones acuosas se prepararon partiendo de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (98%; Merck) en soluciones amoniaco/Amonio (NH_4Cl , Merck) y NH_3 (Baker) a diversos valores de pH. El proceso de extracción se llevó a cabo poniendo en contacto la fase acuosa de Zn(II) (FA), con la fase orgánica (FO), constituida por el líquido iónico y decanol/queroseno ($V_{FA}/V_{FO}=1$), empleando un agitador de ping-pong (Eberbach modelo 6000), Posteriormente se procedió a la separación de las fases empleando un embudo de separación. Se utilizó un espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Perkin-Elmer 3110, para efectuar la cuantificación del Zn(II) contenido en la fase acuosa de extracción, y el contenido en fase orgánica se calculó por balance de masa.

Resultados

Las sales de fosfonio actualmente han sido tema de estudio en sistemas de extracción ya que son más estables a altas temperaturas que los líquidos iónicos imidazolio, Además, el cation fosfonio perturba fuertemente las interacciones electrostáticas entre cationes y aniones de líquido iónico, por lo tanto, el anion fosfonio participa más fácilmente en la extracción que las sales de imidazolio o amonio porque contienen un cation de nitrógeno (N) más pequeño que interactúa fuertemente con los aniones [6]. Estas características hacen que el interés en las sales de fosfonio vaya en aumento, en la siguiente tabla se puede observar la estructura de estos compuestos la cual influye fuertemente en la extracción del metal, ya que el anión en estos líquidos iónicos varia, lo cual ocasiona un efecto de extracción diferente para cada ion metálico [7] [8]. En este trabajo el objeto de estudio se centra en anión bis(trifluorometilsulfonil)imida, perteneciente al líquido iónico Cyphos IL 109.

Tabla 1. La estructura de sales de fosfonio usados actualmente como agentes de extracción de metales pesados.

Nombre	Cyphos®IL 101	Cyphos®IL 104	Cyphos®IL 109
	Cloruro de Trihexil(tetradecil) fosfonio	Trihexil(tetradecil)fosfonio bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato	Trihexil(tetradecil)fosfonio bis (trifluorometilsulfonil) imida
Estructura			

Es necesario señalar que en la extracción líquido-líquido, 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 composición de la fase acuosa (pH, agentes salinos), 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 [9], razón por la cual se evaluaron diferentes mezclas Cyphos IL 109/queroseno/n-decanol en la extracción de Zn(II), en las cuales se determinó la solubilidad, la formación de una tercera fase y la separación de fases después de la extracción (Figura 1). Los resultados mostraron que la presencia de n-decanol mejora la solubilidad de Cyphos IL 109 en queroseno. También se observó que con el aumento en el contenido de n-decanol, la separación de fases

era más rápida. Sin embargo, al tener solo el Cyphos IL 109 diluido en n-decanol, la separación de fases era más lenta, después de la extracción del Zn(II), por lo que es necesaria la presencia del queroseno (diluyente) para tener una separación de fases en un tiempo adecuado.

Para determinar la influencia del modificador en la eficiencia de extracción del Zn(II) se utilizaron como fases orgánicas de extracción, n-decanol puro, Cyphos IL 109 (0.01 mol L^{-1}) en n-decanol y Cyphos IL 109 (0.01 mol L^{-1}) en decanol/queroseno (Figura 2). Se puede observar que existe la extracción de Zn(II) en cualquiera de los tres sistemas estudiados. Sin embargo, al utilizar n-decanol como extractante se observa que los rendimientos de extracción de Zn(II) son inferiores a los obtenidos al utilizar el extractante Cyphos IL 109.

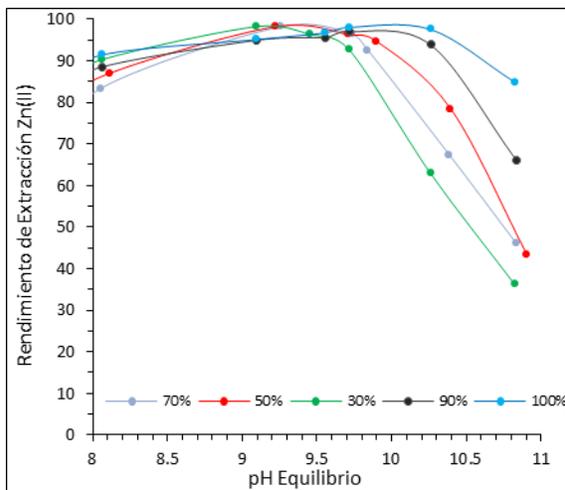


Figura 1. Extracción de Zn(II) (en medio NH_3/NH_4) a diferentes proporciones de decanol:queroseno. $[\text{LI}]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$, $t=120\text{min}$

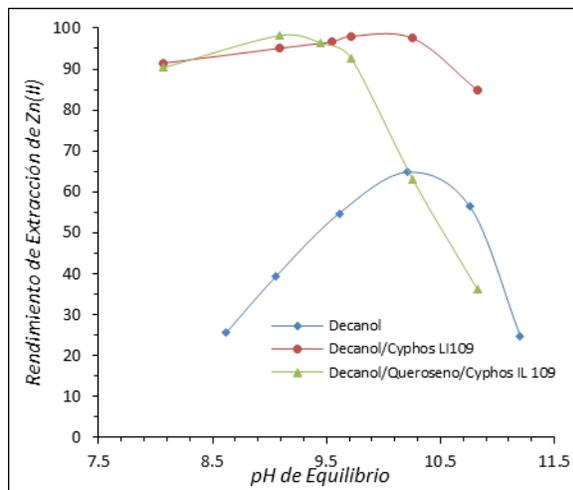


Figura 2. Extracción de Zn (II) en función la concentración de Cyphos IL 109 en queroseno con decanol al 30%. pH 9.6

Considerando lo anterior se realizaron una serie de experimentos de extracción del Zn(II) en medio amoniacal donde se varió la relación decanol/queroseno de la fase orgánica, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3. Al analizar estas gráficas se observa una mejora significativa en la estabilidad del sistema siendo constante el pH de extracción inicial, a medida que la fase acuosa se vuelve más básica paulatinamente el porcentaje de extracción se incrementa, obteniéndose un máximo (98%) al trabajar a una relación decanol/queroseno 50:50.

El estudio de la cinética de extracción se realizó usando como fase orgánica Cyphos IL 109 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Queroseno/Decanol 50:50), y en la fase acuosa se partió de una solución de ZnSO_4 ($[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ en medio NH_3/NH_4) manteniendo el pH constante de la fase acuosa a 9.2, La figura 4, muestra la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de contacto entre fases, en donde se puede observar que la extracción empieza a partir de los 5 minutos de agitación, extrayéndose el 80% de Zn(II), porcentaje que va aumentando a medida que transcurre el tiempo, notando que al llegar a los 40 minutos se obtiene el equilibrio, alcanzando un porcentaje máximo de extracción de 98%. Los experimentos efectuados para tiempos de contacto más prolongados mostraron que no hubo aumento en el contenido de cinc en la fase orgánica.

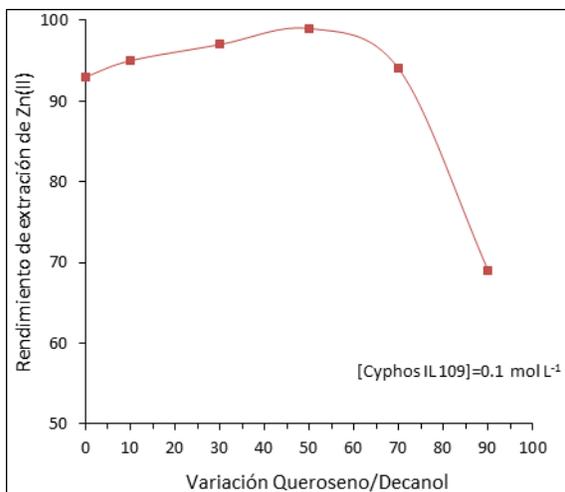


Figura 3. Influencia del modificador-diluyente en el líquido iónico para la extracción de Zn(II).

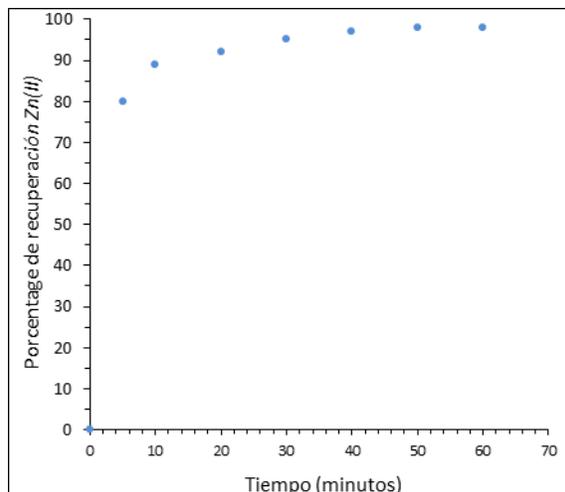


Figura 4. Porcentaje de extracción de Zn(II) en función del tiempo

Se estudió la influencia de la concentración del extractante en la eficiencia del sistema de extracción, a un pH controlado de 9.6 (ver Figura 5). Se puede observar que los rendimientos de extracción altos aún a concentraciones de Cyphos IL 109 tan bajas como 0.01 mol L^{-1} . Por lo que se puede afirmar que el Cyphos IL 109 tiene una buena afinidad por el Zn(II) en el medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Por otra parte al evaluar la variación del logaritmo del coeficiente de distribución con el logaritmo de la concentración de Cyphos IL 109 a pH constante (9.6), se presenta la figura 6, en la que se observa que los puntos experimentales pueden ser ajustados a una recta de pendiente cercana a la unidad, lo que implicaría que una molécula de extractante reacciona con un ion metálico durante la reacción de extracción, sin embargo faltaría realizar más pruebas para estar comprobando estos resultados.

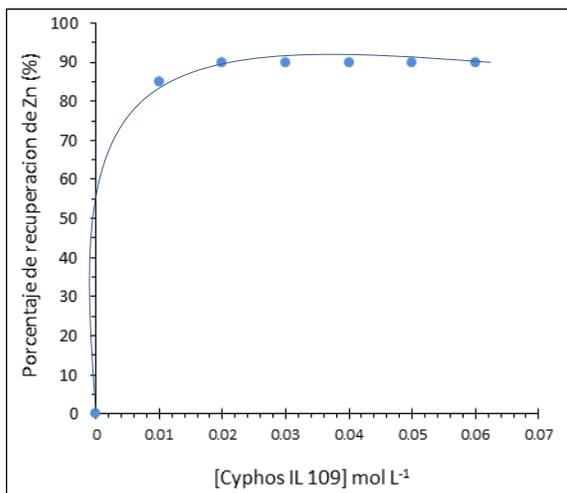


Figura 5. Variación del porcentaje de extracción en función del pH a diferentes concentraciones de extractante Cyphos IL 109. Fase acuosa: $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$, $[\text{NH}_3/\text{NH}_4]=0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=9.6$, $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$. $T=25^\circ\text{C}$.

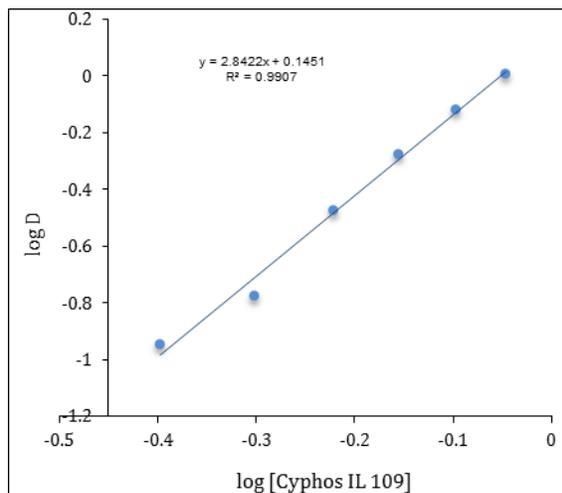


Figura 6. Variación del log de $D_{\text{Zn(II)}}$ en función del $\log[\text{Cyphos IL 109}]$ (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$, $[\text{NH}_3/\text{NH}_4]=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.6$, $V_{\text{org}}=V_{\text{ac}}$. $T=25^\circ\text{C}$.

Conclusiones

En este trabajo se evaluó el efecto de la presencia n-decanol en la solubilidad del Cyphos IL 109 en queroseno y su influencia en la extracción líquido-líquido de Zn(II). Los resultados muestran que es necesaria la presencia del modificador para evitar la formación de una tercera fase, así como permitir una rápida separación de las fases, después del proceso de extracción. Por otra parte, el Cyphos IL 109 diluido en Queroseno con 30% de n-decanol permite obtener porcentajes de extracción del orden del 96% de Zn(II). En lo referente a los estudios efectuados para determinar el tiempo de contacto necesario para asegurar la transferencia del ion metálico a la fase orgánica, se encontró que a los cinco minutos se obtuvo un porcentaje de extracción del 92%, y después de haber transcurrido 30 minutos se alcanzó el equilibrio manteniéndose constante el 98 % de extracción, estableciendo ese tiempo como el de trabajo para todos los experimentos. También se observó que el porcentaje de extracción aumenta conforme se incrementa la concentración del Cyphos IL 109 para todos los casos.

Por último se concluye que el empleo de líquidos iónicos puede ser competitivo, por lo que en un futuro se podrían aplicar a sistemas que contengan diferentes especies metálicas

Referencias

- [1] S. Syed, "A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources", *Hydrometallurgy*, vol. 82, p. 48–53, 2006.
- [2] M. González-Muñoz, M. Rodríguez y S. Luque, "Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration", *Desalination*, n° 200, p. 742–744, 2006.
- [3] U. Jadhav y H. Hocheng, "A review of recovery of metals from industrial waste", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 54, n° 2, pp. 159-167, 2012.
- [4] N. Khupse y A. Kumar, "Ionic liquids: New materials with wide applications", *Indian Journal Chemistry*, vol. 49A, pp. 635-648, 2010.
- [5] R. Del Sesto, C. Corley y A. Robertson, Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 690, p. 2536–2542, 2005.
- [6] M. Regel-Rosocka y R. Alguacil, "Recent trends in metals extraction", *Revista de Metalurgia*, vol. 49, n° 4, pp. 292-316, 2013.
- [7] M. Fuerhacker, T. Measho Haile y D. Kogelnig, "Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge", *Water Science & Technology*, vol. 65, n° 10, pp. 1765-1773, 2012.
- [8] M. Regel-Rosocka y M. Wisniewski, "Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions", *Institute of Chemical Engineering and Technology*, pp. 375-398, 2002.
- [9] G. Cote., "Hydrometallurgy of strategic metals", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 18, n° 4, p. 703 — 727, 2000