

Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos

A. P. de los Ríos*, F. J. Hernández-Fernández, L. J. Lozano, A. Ginestá, S. Sánchez, A. Larrosa, D. Juan García, C. Godínez

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus Muralla del Mar, C/ Doctor Fleming S/N, E-30202 Cartagena, Murcia, España.

Resumen: En este trabajo se analiza la extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} de disoluciones acuosas hidrocioradas usando líquidos iónicos en ausencia de agentes quelantes. En este estudio se emplearon ILs basados en los cationes 1-(n-alkil)-3-metilimidazolio y tetraalkilamonio y los aniones hexafluorofosfato, bis[(tri- fluorometil)sulfonil]imida, tetrafluoroborato y cloruro. Se ha comprobado que líquido iónico cloruro de metiltrioctilamonio, $[MTOA^+][Cl^-]$, permite la eliminación casi cuantitativa (porcentajes de extracción >94%) de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} de disoluciones acuosas. Además, se consiguió una elevada eficiencia en la separación selectiva de Zn^{2+}/Fe^{3+} y Cd^{2+}/Fe^{3+} utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-metil-3-octil-imidazolio, $[omim^+][BF_4^-]$, ya que se alcanzaron altos porcentajes de extracción para Zn^{2+} y Cd^{2+} (>90%) mientras que la extracción de Fe^{3+} resultó prácticamente nula. Estos resultados indican que el empleo de ILs como alternativa a los agentes de extracción tradicionales en la extracción líquido-líquido de iones de metales pesados es muy prometedor.

1. Introducción

El incremento de la actividad industrial mundial en la última década ha generado un aumento de los efluentes de metales pesados tanto al medio acuático como terrestre. Esto ha supuesto un enorme problema medioambiental ya que la mayoría de estos metales son tóxicos y persistentes. [1].

La separación/concentración de metales no sólo implica beneficios medioambientales sino también económicos debido al gran ahorro que supone la recuperación de los mismos.

Una de las tecnologías más utilizadas en la recuperación y separación de metales de efluentes acuosos es la extracción con disolventes [2]. La principal limitación de esta técnica es la pérdida de disolvente por evaporación, que además tiene un impacto perjudicial sobre el medio ambiente y la salud.

Por ello se ha hecho necesaria la búsqueda de nuevos métodos de extracción más respetuosos con el medio ambiente. La sustitución de los disolventes orgánicos volátiles empleados convencionalmente por líquidos iónicos (ILs) permite salvar esta limitación ya que estos últimos presentan una presión de vapor prácticamente nula, lo que permite minimizar las pérdidas por volatilización. Los líquidos iónicos son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente y poseen propiedades muy interesantes para su aplicación industrial tales como una elevada estabilidad química y térmica, que permiten su empleo a altas temperaturas [3]. Además, propiedades como la hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc. pueden modularse variando su composición catiónica y aniónica [4], por lo que se les viene denominando como “disolventes verdes de diseño”, convirtiéndose

en una alternativa muy atractiva a los disolventes orgánicos convencionales en un amplio abanico de procesos químicos y biotecnológicos [5]. De hecho, este es un factor clave para llevar a cabo procesos de extracción exitosos, mediante la selección adecuada de la composición catiónica y aniónica del líquido iónico [6].

En el presente trabajo se ha analizado la influencia de la composición del líquido iónico y de la concentración del ión metálico (Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+}) en el porcentaje de extracción de los mismos de disoluciones acuosas hidrocioradas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

Los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio $[bmim^+][BF_4^-]$, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio $[bmim^+][PF_6^-]$, hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio $[omim^+][PF_6^-]$, 1-butil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida $[bmim^+][NTf_2^-]$, 1-octil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida $[omim^+][NTf_2^-]$ y cloruro de metiltrioctilamonio fueron suministrados por Iolitec GMBH (Heilbronn, Alemania). Todos ellos son inmiscibles con el agua.

Las disoluciones acuosas de los metales estudiados se prepararon disolviendo $ZnCl_2$, $CdCl_2$ o $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, reactivos de calidad, analítica en HCl 1M.

2.2. Extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} , y Fe^{3+} de Disoluciones Acuosas Hidrocioradas

Los ensayos de extracción se llevaron a cabo poniendo en contacto 1 mL de disolución acuosa del

ión metálico de interés con 1 mL de líquido iónico. La mezcla se agitó vigorosamente durante 5 min para facilitar la transferencia de materia a la fase líquido iónico. Posteriormente se procedió a su centrifugación para facilitar la separación de las fases y se colocó en un baño termostático a 303.15 K sin agitación. Se realizaron muestreos de la fase acuosa, que se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica (Varian Spectra AA). El muestreo finalizó cuando se comprobó que la concentración del ión metálico se había estabilizado y por tanto se había alcanzado la concentración de equilibrio. La eficiencia del proceso de extracción se evaluó con el porcentaje de extracción (%E), que se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\%E = \frac{C_{II(i)}}{C_{II(i)} + C_{H(i)}} \cdot 100$$

siendo $C_{II(i)}$ y $C_{H(i)}$ las concentraciones en el equilibrio del metal en el líquido iónico y en la fase acuosa, respectivamente. La concentración del ión metálico en el líquido iónico se calculó como la diferencia de la concentración inicial y final del mismo en la fase acuosa. Las medidas se realizaron por triplicado para asegurar la repetitividad de los ensayos, y en este trabajo se presentan las medias de las tres determinaciones. La repetitividad del ensayo, medida como la desviación estándar relativa, fue del 3% o inferior.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los valores de %E obtenidos utilizando los diferentes líquidos iónicos. Es interesante observar que empleando el $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ se consigue una eliminación casi cuantitativa para los tres iones estudiados, al igual que sucede con el líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ para los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} . El empleo del líquido iónico $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ también permite obtener elevadas eficiencias de extracción para el Cd^{2+} y algo menores para el Zn^{2+} . Con el resto de los líquidos iónicos ($[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, y $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$), los porcentajes de extracción para Cd^{2+} fueron de alrededor del 25%. Con estos líquidos iónicos, los porcentajes de extracción de Fe^{3+} fueron menores y para Zn^{2+} resultaron prácticamente nulos.

En lo que respecta a la recuperación selectiva de los iones metálicos, cuando se utilizan $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$ como agentes de extracción se observan importantes diferencias en los %E del $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y de $\text{Cd}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Figura 1). El empleo de los líquidos iónicos $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$, $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, y $[\text{omim}^+][\text{NTf}_2^-]$ podría permitir la separación selectiva de $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ y de $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$, ya la extracción de Zn con estos ILs fue prácticamente nula en el rango de concentraciones estudiadas.

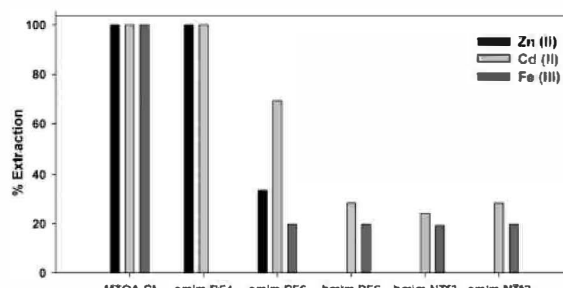


Figura 2. Extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} , y Fe^{3+} 0,1 M de disoluciones hidrocioradas 1M empleando diferentes ILs

En las Figuras 2, 3 y 4 se muestra el efecto de la concentración inicial del metal en la disolución acuosa en la eficiencia del proceso de extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente.

Como puede observarse en la Figura 2, cuando se emplea $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ u $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$, el porcentaje de extracción del Zn^{2+} disminuye ligeramente conforme aumenta la concentración inicial. Este efecto es más notable para el $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]$. Los demás ILs no resultaron apropiados para la extracción del Zn^{2+} en las condiciones ensayadas.

En la Figura 3 puede comprobarse cómo la extracción de Cd^{2+} con los líquidos iónicos $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ y $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ es prácticamente completa en todos los casos, independientemente de la concentración inicial del ión metálico. Con los demás ILs se observa una caída pronunciada en la extracción conforme aumenta la concentración inicial del ión metálico.

La eficiencia en la extracción Fe^{3+} resultó elevada cuando se empleó el líquido iónico $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$, observándose que los porcentajes de extracción disminuían conforme se incrementaba la concentración inicial del ión metálico (Figura 4). La extracción de Fe^{3+} con $[\text{omim}^+][\text{BF}_4^-]$ fue prácticamente nula para en todas las condiciones ensayadas. Para el resto de ILs, los porcentajes de extracción alcanzaron un máximo entorno al 20 %, disminuyendo con el incremento de la concentración del ión metálico.

Del análisis de estos resultados puede extraerse información sobre la influencia de la composición catiónica y aniónica en los porcentajes de extracción de los iones metálicos de interés. Como puede observarse en el Figuras 2, 3 y, 4, los porcentajes de extracción para Zn^{2+} y Cd^{2+} usando IL basados en el catión imidazolio aumentan en la secuencia $[\text{NTf}_2^-] < [\text{PF}_6^-] < [\text{BF}_4^-]$, lo que coincide con la secuencia de hidrofiliidad del anión [7,8]. Además, un incremento en la longitud de la cadena del sustituyente alquílico del catión 3-metilimidazolio (de $[\text{bmim}^+]$ a $[\text{omim}^+]$) para el anión $[\text{PF}_6^-]$ resulta en un aumento en la eficiencia de extracción para ambos iones metálicos. Germani *et al.* [9] observaron una tendencia similar en extracciones de Hg^{2+} con líquidos iónicos de este tipo. Cabe destacar que en el caso del Fe^{3+} sólo se

alcanzaron altas eficiencias de extracción con cationes tetraalquilamonio. Entre los IL basados en el catión 3-metilimidazolio, se obtuvieron mayores porcentajes de extracción con el anión $[PF_6^-]$ que con el anión $[NTf_2^-]$.

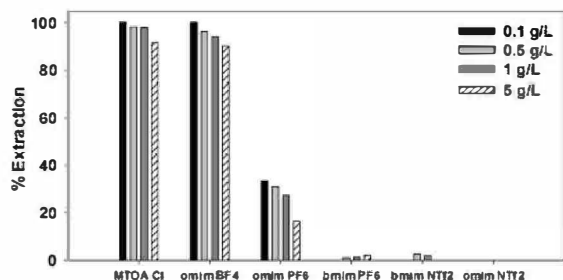


Figura 2. Efecto de la composición del IL y de la $C_{Inicial}$ en el %E de Zn^{2+} , de disoluciones hidrocloradas

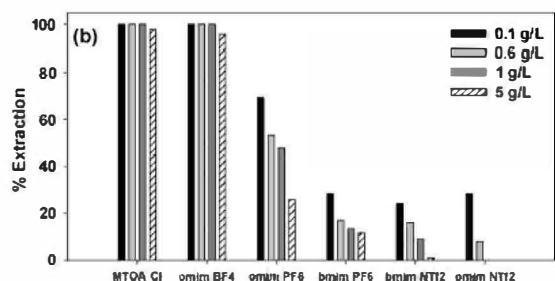


Figura 3. Efecto de la composición del IL y de la $C_{Inicial}$ en el %E de Cd^{2+} , de disoluciones hidrocloradas

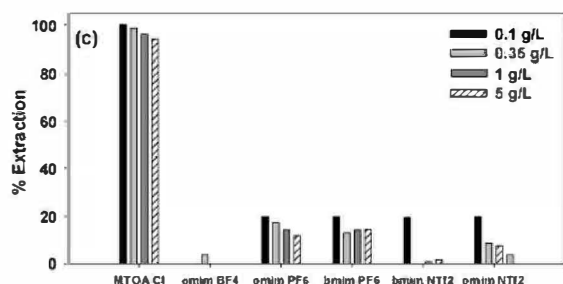


Figura 4. Efecto de la composición del IL y de la $C_{Inicial}$ en el %E de Fe^{3+} , de disoluciones hidrocloradas

4. Conclusiones

En este trabajo se muestran los resultados preliminares obtenidos para la extracción de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} de disoluciones acuosas hidrocloradas con líquidos iónicos en ausencia de agentes quelatantes. Se ha observado que la composición del IL usado como agente de extracción tiene una fuerte influencia en el proceso de extracción. Con el $[MTOA^+][Cl^-]$ se consiguió una extracción casi cuantitativa de los iones metálicos de interés. Además, el líquido iónico $[omim^+][BF_4^-]$ permitió extraer cuantitativamente los iones metálicos Zn^{2+} y Cd^{2+} .

El empleo de $[omim^+][BF_4^-]$ hizo posible la separación selectiva de Zn^{2+}/Fe^{3+} y de Cd^{2+}/Fe^{3+} ,

mientras que los líquidos iónicos $[bmim^+][PF_6^-]$, $[bmim^+][NTf_2^-]$, y $[omim^+][NTf_2^-]$ hicieron posible la recuperación de Cd^{2+}/Zn^{2+} y de Fe^{3+}/Zn^{2+} . También se observó que el porcentaje de extracción aumentaba conforme se disminuye la concentración del ión metálico en la disolución acuosa.

Este trabajo demuestra el enorme potencial de los líquidos iónicos como agentes de extracción en procesos de extracción “verdes”, es decir, respetuosos con el medio ambiente; ya que es posible diseñar un IL específico para cada ión metálico mediante la simple variación del anión o el catión, lo cual hace posible el diseño de procesos de extracción más eficientes.

Referencias

- [1] Nordberg, M. and G.F. Nordberg, *Heavy Metals in the Environment*, ed. E. B. Sarkar. 1992, New York: Marcel Dekker.
- [2] Lozano, L.J. and C. Godínez, *Comparative Study of Solvent Extraction of Vanadium from Sulphate Solutions by Primene 81R and Alamine*. Miner. Eng., 2003. **16**: p. 291-294.
- [3] Sheldon, R., *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chem. Commun., 2001. **23**: p. 2399-2407.
- [4] Gardas, R.L. and J.A.P. Coutinho, *A Group Contribution Method for Viscosity Estimation of Ionic Liquids*. Fluid Phase Equilib., 2008. **266**: p. 195-201.
- [5] Ruiz, A., et al., *A cross-linked enzyme aggregate of Candida antarctica lipase B is active in denaturing ionic liquids*. Enzyme Microb. Technol., 2007. **40**: p. 1095-1099.
- [6] de los Ríos, A.P., et al., *Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds*. Journal of Membrane Science, 2009. **328**(1-2): p. 81-85.
- [7] de los Ríos, A.P., et al., *On the Importance of the Nature of the Ionic Liquids in the Selective Simultaneous Separation of the Substrates and Products of a Transesterification Reaction through Supported Ionic Liquid Membranes*. J. Membr. Sci., 2008. **307**: p. 233-238.
- [8] Ropel, L., et al., *Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids*. Green Chem, 2005. **7**: p. 83-90.
- [9] Germani, R., et al., *Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect*. Tetrahedron Lett., 2007. **48**: p. 1767-1769.