

# Uso de líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y amonio como disolventes verdes para la recuperación selectiva de Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Fe (III) de soluciones acuosas hidrocloradas

F. Mateo-Ramírez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, A. Ginesta, S. Sánchez-Segado, C. Godínez  
 Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Politécnica de Cartagena  
 CI Dr. Fleming sn 30202 Cartagena (Murcia)  
 Teléfono: 968 326408 Fax: 968 326561

**Resumen:** El presente trabajo trata de ampliar el campo de aplicación de líquidos iónicos como agentes de extracción de iones metálicos a la separación selectiva de Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Fe (III) de soluciones acuosas hidrocloradas para la recuperación selectiva de dichos iones metálicos de efluentes de refinerías de zinc. Para ello, la eficacia de la extracción de los iones metálicos de interés se determinó usando soluciones de los mismos con el fin de evaluar la influencia de los parámetros que afectan a su extracción, tales como la composición catiónica y aniónica del líquido iónico, concentraciones de iones metálicos y la concentración de ácido clorhídrico en la fase acuosa.

## 1. Introducción

Los líquidos iónicos (ILs) son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente. Se componen normalmente de un catión orgánico (por ejemplo, imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio) y un anión poliatómico inorgánico (por ejemplo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, cloruro) o, cada vez más habitualmente, un anión orgánico (por ejemplo trifluorometilsulfonato, bis [(trifluorometil) sulfonil] imida). Se sabe de diferentes grados de toxicidad de los ILs, en comparación los productos químicos actualmente utilizados como disolventes en la industria química, lo que se explica por la enorme variedad de líquidos iónicos [1].

Sin embargo, la principal ventaja, en contraste con los disolventes convencionales, son su presión de vapor insignificante asociada a los ILs, que se traduce en menores emisiones y, consecuentemente, en una buena resistencia química y estabilidad térmica, siendo considerados, por lo tanto, como disolventes ambientales benignos en comparación con disolventes orgánicos volátiles [2]. Por tanto, resulta interesante desde el punto de vista técnico conocer su comportamiento como fuente de extracción de diversos iones metálicos.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Reactivos utilizados

Los líquidos iónicos utilizados en este trabajo fueron 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (pureza>99%), [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] (pureza > 99%), 1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [omim<sup>+</sup>]

[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] (pureza > 99%), 1-butil-3-metilimidazolio bis {(trifluorometil) sulfonil} imida [bmim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] (pureza> 99%) y 1-octil-3 metilimidazolio bis {(trifluorometil) sulfonil} imida, [omim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] (pureza> 99%) y fueron adquiridos de Iolitec GmbH (Denzlingen, Alemania) y el metil trioctilamonio cloruro, [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (pureza> 97 %) adquirido en Sigma-Aldrich, Fluka Chemical Co. (Madrid, España).

Las soluciones acuosas de iones metálicos se prepararon por disolución de sales de cloruro de los respectivos metales (Sigma-Aldrich, Fluka Chemical Co, Madrid, España) en ácido clorhídrico.

### 2.1. Extracción de Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Fe (III) de soluciones acuosas hidrocloradas

Los iones Zn(II), Cd(II), Cu(II) y Fe(III) presentes en soluciones acuosas hidrocloradas, se consiguieron mediante la disolución sólida de ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en ácido clorhídrico a la concentración deseada. Los experimentos de extracción se llevaron a cabo utilizando soluciones de iones metálicos individuales.

La eficiencia del proceso de extracción se evaluó por el porcentaje de extracción (% E), que se calculó mediante la expresión [1]:

$$\%E = \frac{C_{IL(t)}}{C_{IL(t)} + C_{H(t)}} \cdot 100 \quad [1]$$

donde  $C_{IL}$  y  $C_{H(t)}$  se refieren a la concentración de equilibrio de los compuestos en el líquido iónico y en las fases acuosas, respectivamente. La concentración de iones metálicos en la fase de IL se dedujo a partir de la diferencia entre la concentración inicial de iones metálicos en la fase acuosa y la concentración de iones metálicos en el refinado. Cabe señalar que los ILs empleados en este trabajo son inmiscibles con la fase acuosa. Las determinaciones se realizaron por triplicado para asegurar la repetibilidad de los ensayos y la media de los valores son reportados. La repetibilidad del ensayo, medida con la desviación estándar relativa, fue del 3% o menos.

### 3. Resultados y discusión

Debido a su naturaleza iónica, los líquidos iónicos son higroscópicos, siendo algunos de ellos miscibles en agua en todas las proporciones, mientras que otros están saturados con agua, formando así un sistema bifásico. A consecuencia de la naturaleza de los sistemas de extracción en estudio (metales disueltos en agua), los líquidos iónicos utilizados como agentes de extracción deben ser insolubles en agua para formar el sistema bifásico necesario para el proceso de extracción. Por lo tanto, para el presente estudio, los líquidos iónicos seleccionados sobre la base de su baja solubilidad en agua son:  $[MTOA^+][Cl^-] < 0,02\%$  (v/v),  $[omim^+][NTf_2^-] < 0,04\%$  (v/v),  $[omim^+][PF_6^-] < 0,1\%$  (v/v),  $[bmim^+][NTf_2^-] < 0,280\%$  (v/v),  $[bmim^+][PF_6^-] < 0,501\%$  (v/v) y  $[omim^+][BF_4^-] < 1,4\%$  (v/v). Estos líquidos iónicos tienen solubilidades similares de agua que los disolventes orgánicos tradicionales insolubles como el tolueno (0,054% (v/v)) y diclorometano (0,977% (v/v)) con las ventajas añadidas del amplio potencial hidrófilico que presentan los líquidos iónicos, su presión de vapor despreciable y su buena resistencia química y estabilidad térmica.

La extracción individual de iones metálicos Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Fe (III) a diferentes concentraciones de iones metálicos de 0.1 a 5 g/L en soluciones de hidrócloruro 1 M empleando los líquidos iónicos mencionados como agentes de extracción se llevaron a cabo a 303.15 K. El porcentaje de extracción (E%) de cada ion metálico para los líquidos iónicos diferentes se presentan en las Figs. 1-4.

En la Fig. 1, se aprecian los porcentajes de extracción de Zn(II) usando  $[MTOA^+][Cl^-]$  y  $[omim^+][BF_4^-]$  como agentes de extracción, significativamente altos en las concentraciones ensayadas, disminuyendo ligeramente con el aumento de las concentraciones iniciales de iones metálicos (de un 100 a un 91.4 %). Este efecto es importante para  $[bmim^+][PF_6^-]$ . El resto de los líquidos iónicos no resultaron adecuados para la extracción de Zn(II) en todas las condiciones ensayadas.

En el caso del Cd(II) (Fig. 2), la recuperación casi completa se alcanzó con  $[MTOA^+][Cl^-]$  y  $[omim^+][BF_4^-]$  en todas las concentraciones de iones

metálicos. La extracción de Cd(II) disminuyó levemente en el porcentaje con una concentración de 5 g/L para estos líquidos iónicos. Para el resto de los líquidos iónicos, la disminución en el porcentaje de extracción es más pronunciada, disminuyendo continuamente con el aumento de las concentraciones iniciales de iones metálicos. Por otro lado, se consiguió una alta eficiencia de extracción de Fe(III) con  $[MTOA^+][Cl^-]$  (ver Fig.4).

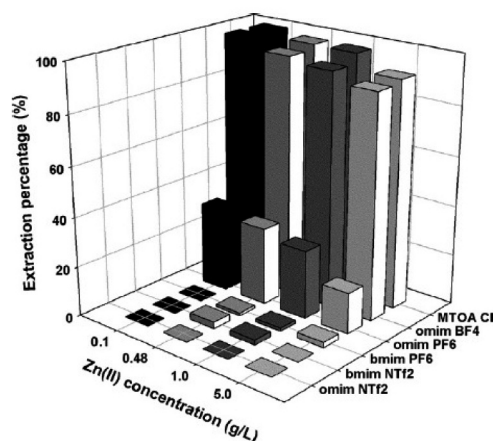


Fig. 1. Efecto de los líquidos iónicos en el porcentaje de extracción (%E) de Zn(II) de disoluciones hidrocloradas.

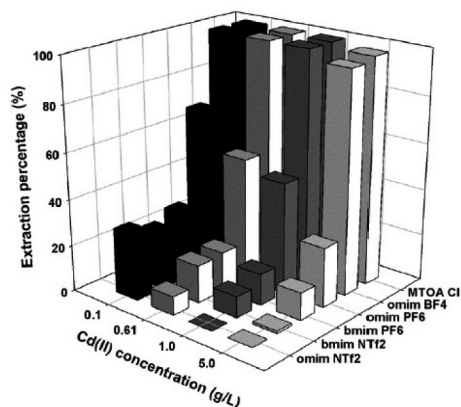


Fig. 2. Efecto de los líquidos iónicos en el porcentaje de extracción (%E) de Cd(II) de disoluciones hidrocloradas.

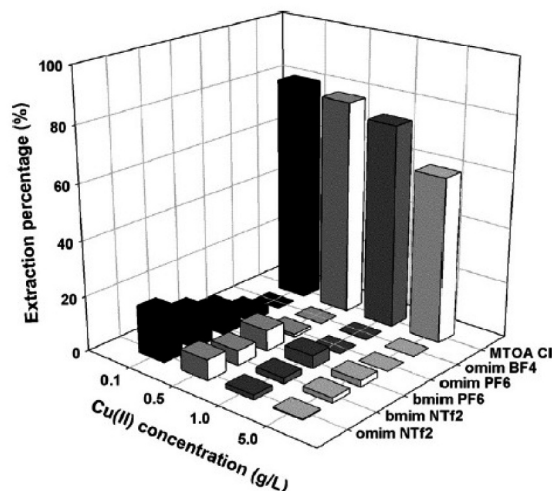


Fig. 3. Efecto de los líquidos iónicos en el porcentaje de extracción (%E) de Cu(II) de disoluciones hidrocloradas.



Siguiendo la tendencia general observada en los otros metales, el porcentaje de extracción de Cu(II) disminuye proporcionalmente con los iones de metal (Fig. 3). Además, como sucede con el ion metálico Fe(III), los mayores porcentajes de extracción se obtuvieron con el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] a todas las concentraciones ensayadas, mientras que el porcentaje de extracción es nulo con el líquido iónico [omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Para comparar los efectos de los cationes y aniones en líquidos iónicos basados en cationes imidazolio, el mayor efecto sobre el porcentaje de extracción se observó mediante el cambio de la naturaleza del anión del líquido iónico. Como se puede observar en las Figs. 1 y 2, el porcentaje de extracción de Zn(II) y Cd(II) usando líquidos iónicos basados en imidazolio sigue la secuencia: [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] < [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] < [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], que está de acuerdo con la secuencia de hidrofiliidad anión [3,4]

En cuanto a la recuperación selectiva de iones metálicos, [omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] extrajo casi completamente el Zn (II) y Cd (II) y prácticamente nada de Fe (III) y Cu (II), por lo que estos IL pueden utilizarse para la separación selectiva de los iones metálicos citados en primer lugar. La separación selectiva de Cd(II) en Zn(II), Cu (II) y Fe (III) podría lograrse utilizando los líquidos iónicos [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [bmim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>], [omim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] y [omim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] como agentes de extracción, ya que estos líquidos iónicos muestran una notable selectividad por el Cd(II). El [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] permite la recuperación selectiva de Cd(II) más que Zn(II) y Cu(II) y en menor medida a través de Fe(III) en todo el rango de concentraciones estudiadas.

El uso de líquidos iónicos basados en el anión [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] se limita a aquellos casos en los que la concentración de Cd (II) inicialmente era inferior a 1 g/L, ya que por encima de este valor la extracción de Cd (II) con estos líquidos iónicos es baja. El líquido iónico [omim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] sería el mejor candidato para la separación selectiva de Zn(II) y Cd(II) si la velocidad de separación se prioriza sobre la selectividad, porque este líquido iónico permite mayores rendimientos de extracción para ambos iones aunque los porcentajes relativos de extracción son más bajos. La separación selectiva de Fe(III) y Cu(II) puede llevarse a cabo fácilmente utilizando el [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] ya que este líquido iónico elimina casi completamente los iones Zn(II), Cd(II) y Fe(III) iones, mientras que el porcentaje de extracción de Cu(II) es significativamente más baja (%E = 80 a 1 g/L y %E = 60 a 5 g/L).

## 4. Conclusiones

Los porcentajes de extracción y los valores de selectividad obtenidos utilizando los líquidos iónicos como agentes de extracción son similares o incluso superiores a los obtenidos por el agente de extracción específico disuelto en disolventes orgánicos convencionales. En cuanto a la viabilidad

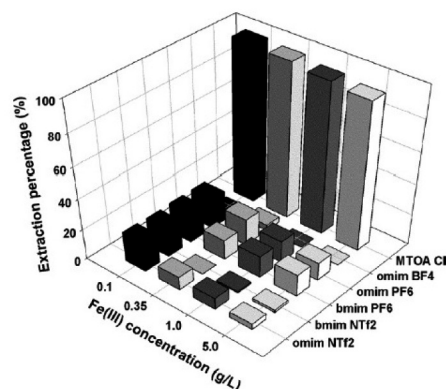


Fig. 4. Efecto de los líquidos iónicos en porcentaje de extracción (%E) de Fe(III) de disoluciones hidrocloradas.

económica del proceso, aunque los líquidos iónicos son aún más caros que los disolventes orgánicos convencionales ya que no han alcanzado un estado comercial significativo, debe ser aviso de que la presión de vapor insignificante de los líquidos iónicos hecho posible su reutilización y también reducir el impacto medioambiental del proceso y por lo tanto sus costes asociados.

## Referencias

- [1] P. Luis, I. Ortiz, R. Aldaco, A. Irabien (2007) A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC<sub>50</sub>) of ionic liquids *Ecotox, Environ. Saf.* 67, 423–429.
- [2] R.A. Sheldon (2001) Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* 23, 2399–2407.
- [3] A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, F. Tomas-Alonso, M. Rubio, D.Gomez, G. Villora (2008) 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.* 307, 233–238.
- [4] L. Ropel, L.S. Belveze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke (2005) Octanol–water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids, *Green. Chem.* 7, 83–90.