

Separación selectiva de iones metálicos de disoluciones hidrocloradas empleando membranas líquidas iónicas soportadas

M. J. Salar-García^a, A.P. de los Ríos^b, F.J. Hernández-Fernández^a, L.J. Lozano^a,
S. Sánchez-Segado^a, A. Ginestá-Anzola^a, C. Godínez^a

^aDepartamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena
Campus La Muralla, C/ Doctor Fleming S/N, E-30202 Cartagena, Murcia, España

^bDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Murcia
Campus de Espinardo, 30100, Murcia, España.

E-mail: mariajose.salar@upct.es

Resumen: En este trabajo se estudia la separación de los iones metálicos Zn(II), Cd(II), Fe(III) y Cu(II) de disoluciones acuosas hidrocloradas empleando membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos. Estudios anteriores muestran la eficiencia de los líquidos iónicos basados en el catión amonio en la separación selectiva de estos metales empleando procesos de extracción líquido-líquido. Por ello, en este trabajo se ha seleccionado el líquido iónico cloruro de metiltrioctilamonio [MTOA⁺][Cl⁻] como fase líquida de membrana. Como fase extractante se ha empleado agua MilliQ. El análisis de los factores de extracción de los metales estudiados muestra que todos ellos, exceptuando el Cu(II), se pueden recuperar selectivamente de una mezcla original de los iones metálicos en estudio.

1. Introducción

Debido al creciente interés por el reciclaje de los últimos años, muchos investigadores están centrando sus estudios en la reutilización de diferentes tipos de residuos, entre ellos los industriales. Normalmente, éstos últimos son de naturaleza metálica. El objetivo es recuperar los metales de alto valor que contienen, reduciendo a su vez los problemas de contaminación que conlleva la incineración de estos residuos [1].

Se han estudiado varias formas de llevar a cabo la eliminación de los metales tóxicos de los efluentes líquidos. Sin embargo, éstos llevan asociados un elevado coste y la generación de grandes cantidades de disolvente siendo la mejor alternativa los procesos de separación basados en membranas líquidas soportadas (SLMs), ya que no necesitan grandes cantidades de energía y pueden trabajar bajo condiciones moderadas. Normalmente, en este tipo de sistemas, un líquido orgánico es embebido en los poros de la membrana y mantenido en la misma por capilaridad [2].

Con el fin de aumentar la estabilidad de las membranas líquidas soportadas se usan líquidos iónicos (ILs) como fase líquida soportada. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidas a temperatura ambiente. Normalmente, consisten en un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico, y de forma cada vez más habitual, un anión orgánico. Su principal ventaja frente a los disolventes orgánicos es que su presión de vapor es prácticamente cero, su estabilidad química y térmica, su alta viscosidad y la posibilidad de modular su

solubilidad en las fases adyacentes mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyentes del mismo [3].

2. Materiales y métodos

Para el desarrollo experimental se ha usado una membrana de Nylon® HNW de 25mm de diámetro, tamaño de poro 0,45µm y 170µm de espesor de Millipore S. A. (Madrid, España) y como líquido iónico cloruro de metiltrioctilamonio, [MTOA⁺][Cl⁻] (pureza > 97 %), de Sigma-Aldrich-Fluka Chemical Co. (Madrid, España).

En cuanto a la preparación de la membrana líquida soportada en el líquido iónico, la inmovilización tiene lugar colocando la membrana en una unidad de 10mL de ultrafiltración de AmiconTH, añadiendo 3mL de líquido iónico antes de aplicar una presión de nitrógeno de 2bar [4].

Los estudios de transporte de Zn(II), Cd(II), Cu(II) y Fe(III) se han realizado utilizando un sistema como el que se muestra en la Figura 1.

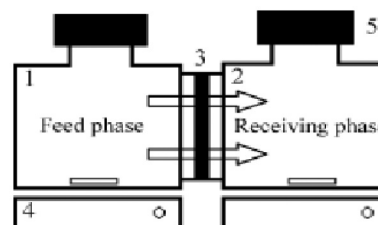


Fig. 1. Esquema de la célula de difusión de dos compartimentos independientes usada para los experimentos: (1) solución de alimentación; (2) solución que contiene el disolvente fresco; (3) membrana líquida soportada; (4) agitador magnético; (5) septum.

La concentración de los solutos en la fase de alimentación es de 0.1g/L de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y/o Cu(II) en HCl (1M), siendo la fase de extracción agua MilliQ.

La eficiencia del proceso de extracción se evalúa mediante el factor de extracción (EF), y la capacidad del líquido iónico para separar los iones metálicos de interés mediante el Factor de Enriquecimiento ($\alpha_{M1/M2}$), Ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$EF = \frac{C_{rM}}{C_{fM}} \quad \alpha_{M1/M2} = \frac{C_{rM1}}{C_{fM1}} \frac{C_{rM2}}{C_{fM2}} \quad [1 \text{ y } 2]$$

Donde C_{rM1} y C_{rM2} son la concentración de los iones metálicos M_1 y M_2 en la fase de extracción, respectivamente, y C_{fM1} y C_{fM2} la concentración de los iones metálicos M_1 y M_2 en la fase de alimentación, respectivamente. Cuanto mayor sea $\alpha_{M1/M2}$ más selectiva es la separación de los metales de interés.

3. Resultados y discusión

La Figura 2 muestra los perfiles de concentración de los iones metálicos en estudio en la fase alimentación y en la fase receptora, así como la evolución del pH en el transcurso del ensayo. En el caso del ion Fe(III) se observa un máximo de concentración en la fase receptora (90ppm) a las 31h, siendo por tanto máximo el factor de extracción para este tiempo. Tal y como se observa en la figura, este metal podría recuperarse selectivamente casi en su totalidad a este tiempo.

En la Figura 2b se observa que el comportamiento del Zn(II) es similar al del Fe(III) con un factor de extracción máximo (EF=3.2) a las 24h.

A diferencia de los dos metales anteriores, el perfil de concentración de Cd(II) (Figura 2c), muestra una reducción en el compartimento de alimentación hasta llegar prácticamente a 0 a las 24h. Sin embargo, su concentración en la fase de extracción alcanza como máximo un valor de 3ppm.

Los balances de materia entre la fase de alimentación y receptora para Fe(III), Zn(II) y Cd(II) muestran pérdidas de dichos metales respecto a la cantidad inicial en la fase de alimentación. Gracias al software "medusa" (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>), se puede afirmar que éstas pérdidas no se deben a la precipitación de los iones metálicos, pues no se alcanzan los valores de pH adecuados para que esto ocurra, sino que se puede atribuir a su retención en la membrana.

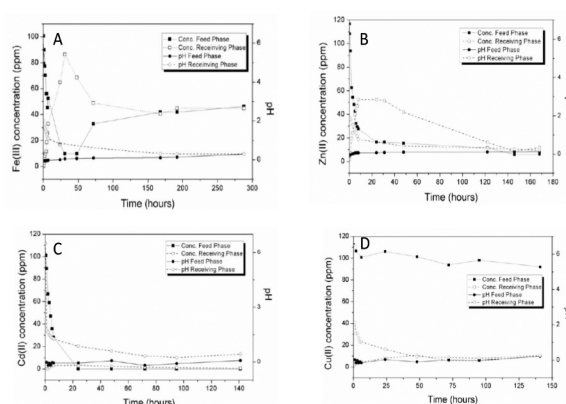


Fig. 2. Perfil de concentración del ión y de pH tanto en la fase de alimentación como en la de extracción para Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II).

La Figura 2d muestra que el Cu(II) casi no se ha extraído de la fase de alimentación en las mismas condiciones de ensayo que el resto de metales y el balance de masa es prácticamente constante, no apreciándose acumulación de dicho metal en la membrana. Estos resultados pueden ser debidos a que el líquido iónico inmovilizado en la membrana no fuera suficiente para realizar una extracción efectiva, pues estudios anteriores mostraron una extracción del 80%.

Con el fin de estudiar si la presencia de otros metales en la disolución afecta a la extracción del ión metálico de interés, se lleva a cabo el mismo ensayo pero con una mezcla de Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II), con una concentración de 0.1g/L en cada uno de estos metales en HCl 1M.

Los perfiles de concentración obtenidos para cada uno de los metales (Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II)), son muy similares tanto en los ensayos de los metales aislados como los realizados con una mezcla de los mismos, lo que indica que no tienen lugar interferencias entre ellos en su transporte a través de la membrana. Las pequeñas diferencias existentes entre los perfiles de concentración de los diferentes ensayos se deben a que el líquido iónico presente en la membrana se satura más rápido cuando la concentración de metales en la fase de alimentación es más alta, por lo que la extracción es más lenta, como es el caso del Cd(II).

Para entender mejor estos resultados, en la Figura 3 se muestran los valores del factor de enriquecimiento (α) para cada una de las seis combinaciones de metales posibles. Este parámetro alcanza el valor de 8.4 para el sistema Zn/Fe bajando hasta 0.6 a las 168h. Esto se debe a que el Zn(II) se transporta hacia la fase de extracción más rápido que el Fe(III), aunque con el paso del tiempo la concentración de ambos metales tiende a igualarse entre las fases de alimentación y receptora.

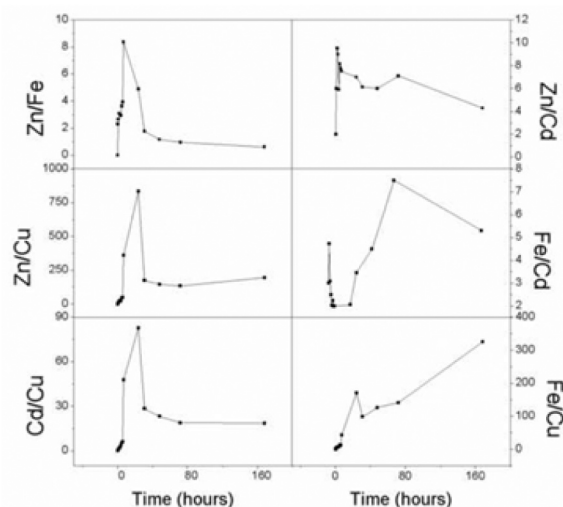


Fig. 3. Evolución con el tiempo de los factores de separación para las seis parejas de metales estudiadas.

En el caso del sistema Zn/Cd, el parámetro $\alpha_{Zn/Cd}$ rápidamente alcanza el valor de 10 (a las 2h), reduciéndose hasta 4.2 al final del experimento. Aunque ambos metales se extraen de la fase de alimentación, el Cd(II) permanece en la membrana mientras que el Zn(II) se encuentra en la fase de extracción. Estos resultados muestran la posibilidad de separar ambos metales entre sí.

Para la pareja Zn(II)/Cu(II) el factor de enriquecimiento es de 833 a las 48h, disminuyendo progresivamente hasta 200 a las 96h. Esto se debe a que el Cu(II) prácticamente no se extrae de la fase de alimentación. Por la misma razón, la pareja Fe(III)/Cu(II) se puede separar perfectamente ya que $\alpha_{Zn/Cu}$ se encuentra por encima de 250 durante todo el experimento.

El valores de α para el sistema Cd(II)/Cu(II) también son elevados, con un valor de 82 a las 96h. En este caso, la separación no tiene lugar por extracción-reextracción, sino por la retención de Cd(II) en la membrana líquida soportada.

Por último, el caso de $\alpha_{Fe/Cd}$ es similar al de las combinaciones Zn(II)/Cd(II) y Cd(II)/Cu(II), alcanzando un valor de 17.5 a las 168h. Esto se debe a que el Fe(III) es extraído en la fase de extracción mientras que el Cd(II) queda retenido en la membrana.

4. Conclusiones

Este estudio muestra la posibilidad de usar membranas líquidas soportadas en líquidos iónicos para separar de forma selectiva iones metálicos Fe(III), Zn(II), Cd(II) y Cu(II). Las membranas basadas en el líquido iónico cloruro de metiltrioctilamonio han permitido recuperar selectivamente el ión metálico Fe(III) casi en su totalidad a las 31h de proceso y usando agua MilliQ como agente reextractante. Los resultados son muy alentadores, pues incluso en el caso de que los metales se encuentren mezclados es posible su separación sin que la presencia de otros iones metálicos interfiera en el proceso.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España. (MICINN) y FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Regional), ref.CICYT ENE2010-18687 y ENE2011-25188, y por la Fundación Séneca 15260/PI/10.

Referencias

- [1] Ortiz, I., Bringas, E., Samaniego, H., San Román, M.F., Urtiaga, M.A. (2006) Membrane Processes for the Efficient Recovery of Anionic Pollutants. *Desalination*, 193, 375-380.
- [2] Hernández-Fernández, F.J., de los Ríos, A.P., Tomás-Alonso, F., Gómez, D., Rubio, M., Villora, G. (2007) Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 818-824.
- [3] Hernández-Fernández, F.J., de los Ríos, A.P., Tomás-Alonso, F., Palacios, J.M., Villora, G. (2009) Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *Journal of Membrane Science*, 341, 172-177.
- [4] Hernández-Fernández, F.J., de los Ríos, A.P., Rubio, M., Tomas-Alonso, F., Gomez, D., Villora, G. (2007) A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction. *J. Membr. Sci.*, 293, 73-80.