

Recuperación de iones cobre desde soluciones acuosas utilizando líquidos iónicos y 1,1,1-trifluoruro-2,4-pentanediona

R. Sepúlveda¹, J. Castillo¹ y J. Romero²

¹ Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

² Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas (LabProSeM), Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile
rossana.sepulveda@uda.cl, jonathan.castillo@uda.cl

RESUMEN

En este trabajo se investigó la extracción de Cu^{2+} desde soluciones acuosas, por medio del contacto de las soluciones con líquidos iónicos (LI), y utilizando una β -dicetona como agente extractante. Se realizaron pruebas para comparar la eficiencia de extracción de LIs con y sin la presencia de β -dicetona. Los RTILs a ser estudiados son 1-butyl-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([bmim][Pf₆]), 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([hmim][Pf₆]) y 1-butyl-3-metilimidazolio bis(trifluorometil sulfonil)imide ([bmim][Tf₂N]), el agente extractante es el 1,1,1-trifluoruro-2,4-pentanediona (TFA). Las extracciones se realizaron en medio sulfato y además de una serie de pruebas en medio cloruro. Se pudo deducir que el sistema líquido iónico- β -dicetona permite extraer cobre desde una solución en medio sulfato, llegando a valores de recuperación de 77,6 y 36,6%, a partir de soluciones de 250 mg/L y 500 mg/L respectivamente.

Palabras Clave: Iones cobre, Líquido iónico, extracción líquido- líquido

ABSTRACT

In this work the Cu^{2+} extraction from aqueous solutions was investigated, through contact the solution with the ionic liquids (IL), and using a β -diketone as extracting agent. Tests to compare the extraction efficiency of ILs with and without the presence of β -diketone is performed. The RTILs to be studied are 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim] [PF₆]), 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([hmim] [PF₆]) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bmim] [Tf₂N]), the extracting agent is 1,1,1-trifluoride-2,4-pentanedione (TFA). The extractions were carried out in sulfate media and a series of tests in chloride medium. It was possible to deduce that the ionic liquid - β -diketone system allow the copper extraction from a solution in sulfate media, getting recovery values of 77,6 and 36,6%, from solutions of 250 mg/L and 500 mg/L respectively.

Keywords: Copper ions, ionic liquids, liquid-liquid extraction

1. INTRODUCCION

Los términos líquido iónico a temperatura ambiente (LITA), líquido iónico (LI) no acuoso, sal fundida y sal orgánica líquida describen sales orgánicas que están líquidas a temperatura ambiente, en contraste con sales fundidas a alta temperatura. Los líquidos iónicos se han descrito como sales orgánicas con puntos de fusión bajo los 373 K [1]. Estos compuestos tienen una serie única de propiedades fisicoquímicas que los hacen convenientes en varias aplicaciones donde los solventes orgánicos convencionales no son suficientemente eficaces o no aplicables [2].

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) se han aceptado como un nuevo tipo de solventes verdes, cabe destacar que cada día los LIs están siendo más estudiados y utilizados por investigadores, ya que presentan grandes ventajas sobre solventes orgánicos que se utilizan de manera intensiva en la industria.

Los puntos de fusión bajos de los líquidos iónicos son el resultado de la combinación de grandes cationes orgánicos asimétricos y complementos inorgánicos menores que bajan la energía de red. En algunos casos, incluso los aniones son relativamente grandes y juegan un papel bajando el punto de fusión [3].

Hoy en día, los líquidos iónicos a temperatura ambiente se han convertido en el principal objetivo de trabajo de diversos grupos de investigación en diferentes áreas, debido a que sus propiedades poco convencionales, permiten considerarlos solventes verdes. Los LITA permiten extraer una variada gama de compuestos, ya sea orgánicos [4, 5], o iones metálicos [6, 11].

Tal como los solventes, los LIs tienen múltiples ventajas sobre los solventes orgánicos convencionales, las que los hacen ambientalmente amigables: Los LIs tienen la habilidad de disolver diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos y órgano metálicos; son altamente polares; no se evaporan ya que tienen presiones de vapor muy bajas; son térmicamente estables, aproximadamente sobre 300°C; la mayoría tiene una ventana líquida sobre 200°C que permite un control cinético; tienen una alta

conductividad térmica y una gran ventana electroquímica; son inmiscibles con muchos solventes orgánicos; son alternativas polares no acuosas para los procesos de transferencia de fase, su carácter hidrófobo e inmisible en agua de ciertos LIs permiten su uso en extracción por solvente de compuestos desde soluciones acuosas; las propiedades solventes de los LIs pueden ponerse a punto para una aplicación específica variando la combinación anión-cación.

La química verde, también conocida como química sustentable, describe la búsqueda por reducir o incluso eliminar el uso de sustancias contaminantes en la producción de productos químicos y reacciones, las cuales son peligrosas para la salud humana y el medioambiente. El objetivo de la química verde es crear una química más sustentable y limpia, la que ha recibido cada vez más atención en los recientes años.

La situación ideal para un proceso químico verde y seguro es evitar, en lo posible, el uso de solventes orgánicos convencionales. Sin embargo, la mayoría de los procesos químicos depende de estos compuestos. Algunos de estos son solubles en agua y por consiguiente deben removerse antes de que dejen el proceso, no sólo por razones ambientales, sino también económicas.

La baja volatilidad de los líquidos iónicos es la propiedad clave que los convierte en buenos candidatos a ser utilizados como solventes verdes. Sin embargo, esta ventaja también causa problemas para la separación y recuperación del producto [2]. Existen diferentes técnicas para la recuperación de soluto desde los Lis, pudiendo extraerse productos volátiles por destilación o evaporación. Sin embargo, productos no volátiles o termo sensibles no pueden separarse con estos métodos. Los LIs que presentan inmiscibilidad en agua pueden extraerse con agua para separar solutos solubles en agua desde LI en la fase acuosa; pero este método no es conveniente para LIs hidrófilos [12]. Los solventes orgánicos como el hexano y tolueno pueden ser eficaces para recuperar productos desde LIs, pero esto obviamente compromete el principal objetivo de las tecnologías denominadas "verdes"

[13]. Además, la contaminación cruzada entre las fases representa otro problema a evaluar.

En este caso de estudio, la reacción de extracción de los iones cobre desde la solución acusa por efecto de acomplejamiento con el TFA disuelto en el LI se produce por la siguiente ecuación (1).



2. METODOLOGÍA

Reactivos y aparatos

El 1-butyl-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato y 1-butyl-3-metilimidazolio bis(trifluorometil sulfonil) imida, son líquidos iónicos de alta pureza, los que fueron adquiridos en Merck. El extractante 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona (TFA) fue comprado a Sigma-Aldrich®. La solución de alimentación fue preparada en base a la disolución de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ de grado analítico (Biopack) en agua destilada. La concentración de cobre en solución fue determinado mediante un espectrómetro de absorción atómica (GBC Sens AA).

Condiciones de extracción líquido-líquido

El extractante se adicionó al líquido iónico en una concentración de 310 mol/m^3 , luego este se contactó con un volumen igual (relación 1:1) de la solución que contiene los iones cobre. El sistema bifásico es vigorosamente agitado durante 45 min a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, luego de transcurrido las dos fases son separadas mediante una centrífuga de laboratorio, ocurrido esto se toma y analiza una muestra de la solución para obtener la concentración final de Cu^{2+} . La Tabla 1 muestra un resumen de la condiciones de trabajo de las pruebas.

Tabla 1 Condiciones de trabajo de las pruebas

Condición	Valor	Unidad
Cu^{2+} en solución	250; 500	mg/L
TFA en el LI	0; 310	mol/m^3
Tiempo de agitación	45	min
Tiempo de contacto	24	hr
pH inicial	original	
Temperatura	25 ± 1	$^\circ\text{C}$
Relación de fases	1:1	

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

a. Comportamiento del pH para pruebas de una contacto con y sin presencia de extractante

La eficiencia de extracción se determinó utilizando la ecuación (2), donde C_i y C_f son

la concentración inicial y final de cobre en la solución respectivamente. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos para la comparación de extracción en presencia y sin TFA para dos concentraciones de cobre en solución.

$$E(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Un fenómeno relevante que puede ser observado es la variación de pH durante el proceso de extracción. Para esto se midió pH antes y después de realizada las pruebas, notándose que cuando se utiliza el LI sin presencia de TFA el pH se mantiene casi constante. Una prueba sin β -dicetona y con 250 mg/L de Cu^{2+} en solución, el pH inicial fue de $5,4 \pm 0,1$ y al finalizada este valor disminuyó a $5,0 \pm 0,1$, por el contrario cuando se está en presencia de TFA en el LI a igual concentración de cobre, se tiene que el valor de pH cae desde un valor inicial de $5,4 \pm 0,1$ a $2,6 \pm 0,1$.

De los resultados mostrados en la Figura 1 y del comportamiento del pH en la extracción, es posible observar que el mecanismo de extracción varía dependiendo de la presencia o no de β -dicetona. En ausencia de TFA, es posible observar que la eficiencia de extracción depende del tipo de líquido iónico utilizado, por otro lado, la adición de TFA en el LI parece impulsar la extracción a través de un intercambio catiónico entre el ion cobre y el extractante.

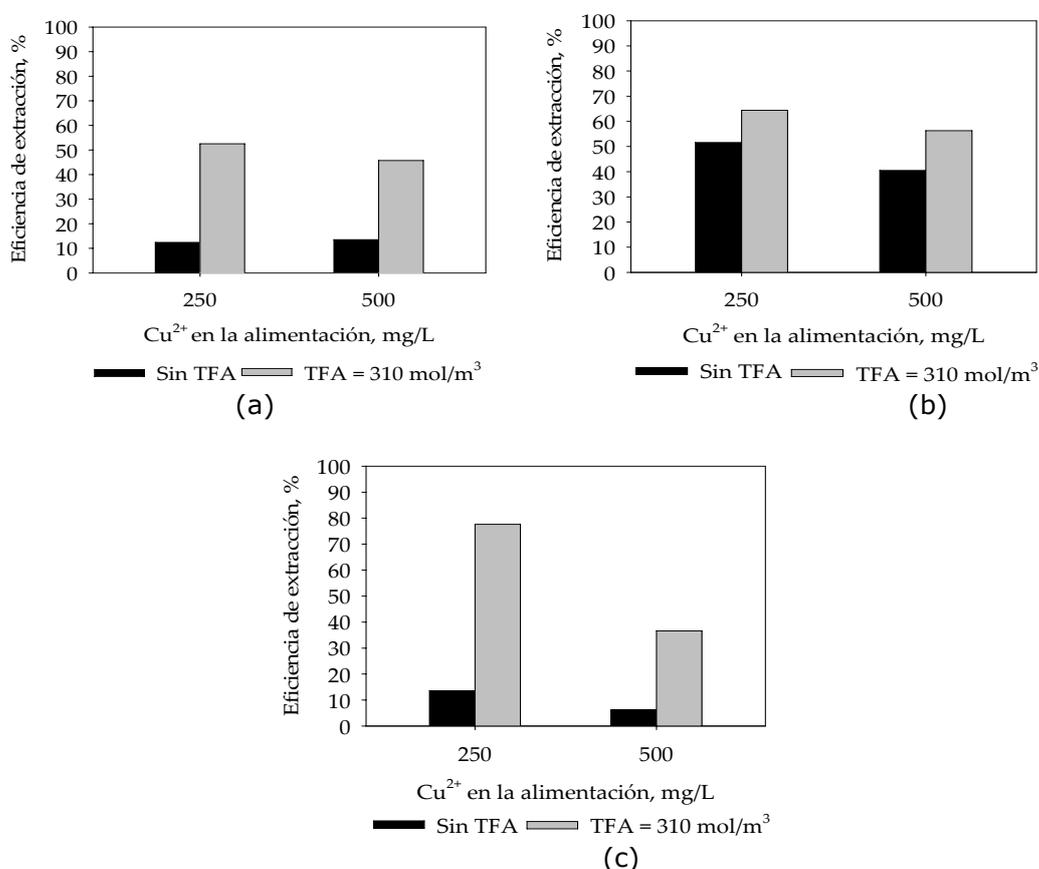


Figura 1 Eficiencia de extracción al realizar un contacto, (a) [bmim][PF₆]; (b) [hmim][PF₆]; (c) [bmim][Tf₂N]

3.2. Extracción de Cu^{2+} en presencia de extractante, para cuatro contactos

Para determinar la capacidad de carga del LI, se realizó una prueba similar a la anterior, con la diferencia de que se efectuaron cuatro cargas consecutivas. Los contacto se realizaron en relación 1:1 (1 ml de líquido

iónico: 1 ml de solución), la concentración de TFA utilizada es de 310 mol/m³ en la carga inicial (no se agregó extractante nuevamente), la solución fresca contiene 250 mg/L de cobre en solución (4,2 mg de cobre total en los cuatro contactos), cada vez que realizó una extracción se retiró la solución y se agregó solución fresca para continuar con

la siguiente extracción. Los resultados para esta prueba se muestran en la Figura 2 y 3, en la primera se muestran las eficiencias de extracción y en la segunda las concentraciones másicas que se lograron.

La Figura 2 y 3 muestran la diferencia que existe en la extracción con los tres LIs, podemos determinar que el LI que presenta un mejor extracción durante los cuatro contactos es el [bmim][Tf₂N], ya que la

eficiencia de extracción de los otros dos LIs cae drásticamente en el cuarto contacto, lo que no ocurre con el [bmim][Tf₂N], con el cual se podría continuar extrayendo cobre si se realizaran otros contactos. Además vemos que la máxima capacidad de concentración másica del [bmim][PF₆] y [hmim][PF₆] es muy baja no superando los 2 mg de un máximo de 4,2 mg que ingresaron al sistema en los cuatro contactos.

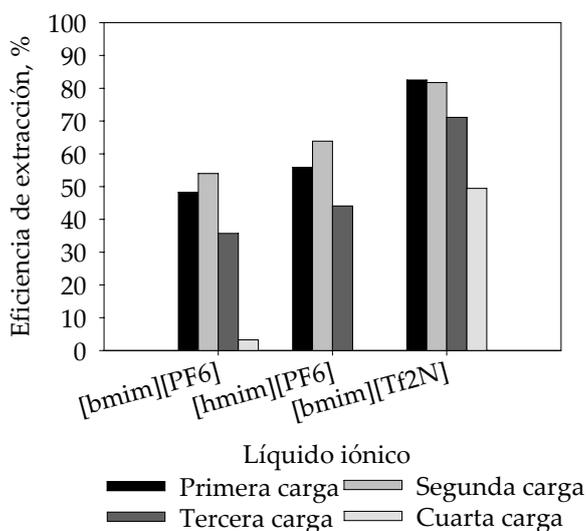


Figura 2 Eficiencia de extracción al realizar cuatro cargas simultaneas con solución fresca, Cu²⁺ = 250 mg/L, TFA = 310 mol/m³

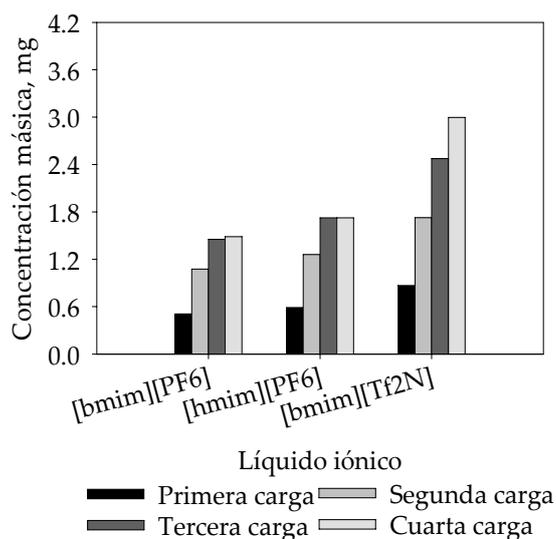


Figura 3 Concentración másica al realizar cuatro cargas simultaneas con solución fresca, Cu²⁺ = 250 mg/L, TFA = 310 mol/m³

3.3. Extracción en medio sulfato versus extracción en medio cloruro

Además de las pruebas de extracción en medio sulfato se realizó una serie de pruebas en las mismas condiciones en medio cloruro, con el fin de estudiar el efecto que pudiese presentar el medio sobre la eficiencia de extracción. La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para las pruebas sin y con TFA.

Si se comparan los resultados de eficiencia de extracción con y sin TFA para los dos medios de la solución acuosa, podemos ver que el comportamiento en extracción es similar, el medio cloruro muestra valores de extracción ligeramente mayores a los obtenidos en medio sulfato para los dos casos, pero si se ve desde un punto de vista de la minería del cobre, vemos que la mayoría de las soluciones manejadas en la industria corresponden a medio sulfato.

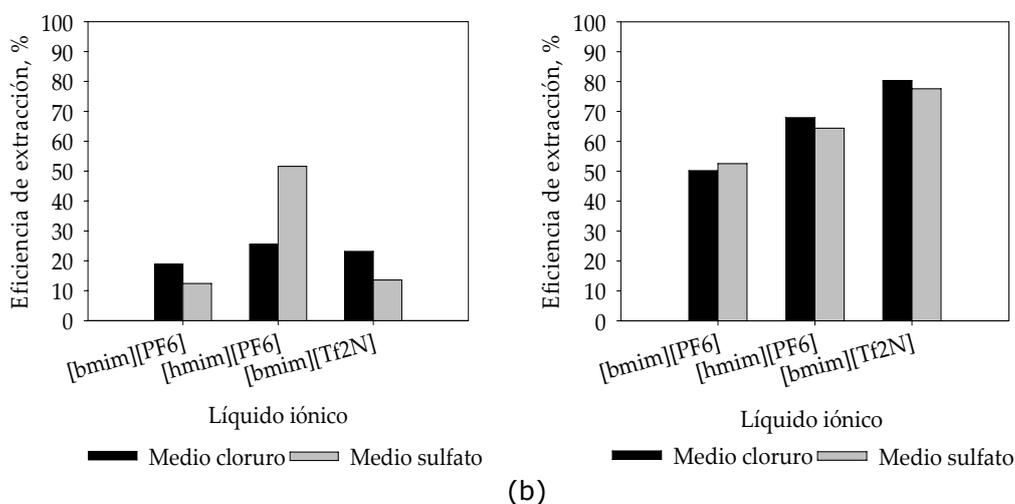


Figura 4 Comparación de la extracción de Cu^{2+} (250 mg/L) en medio sulfato versus medio cloruro (a) Sin TFA; (b) Con TFA (310 mol/m^3)

4. CONCLUSION

Podemos concluir que la utilización de líquido iónico y β -dicetona es un técnica viable para la extracción de iones cobre desde soluciones acuosas, además es posible observar que los

mejores resultados se obtienen utilizando [bmim][Tf₂N] y que el medio de la solución a tratar no afecta le eficiencia de extracción.

5 REFERENCIAS

- [1] Roth, M. (2009) 'Partitioning behaviour of organic compounds between ionic liquids and supercritical fluids', *Journal of Chromatography A*, 1216, pp. 1861–1880.
- [2] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U. & Hortaçsu, O. (2007) 'A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications', *The Journal of Supercritical Fluids*, 43, pp. 150–180.
- [3] Yang, Q. & Dionysiou, D.D. (2004) 'Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids', *Journal Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 165, pp. 229–240.
- [4] Poole, C. & Poole, S. (2010) 'Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids', *Journal of Chromatography A*, 1217, pp. 2268–2286.
- [5] Izák, P., Ruth, W., Fei, Z., Dyson, P. & Kragl, U. (2008) 'Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid–polydimethylsiloxane membrane by pervaporation', *Chemical Engineering Journal*, 139, pp. 318–321.
- [6] Wei, G-T., Chen, J-C. & Yang, Z. (2003) 'Studies on liquid/liquid extraction of copper ion with room temperature ionic liquid', *Journal of the Chinese Chemical Society*, 50, pp. 1123–1130.
- [7] Wei, G-T., Yang, Z. & Chen, J-C. (2003) 'Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions', *Analytica Chimica Acta*, 488, pp. 183–192.
- [8] Domańska, U. & Rękawek, A. (2009) 'Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids', *Journal of Solution Chemistry*, 38, pp. 739–751.
- [9] Liao, C-Y., Peng, C-Y., Wang, H-C., Kang, H-Y. & Wang, H. P. (2011) 'Extraction of arsenic from a soil in the blackfoot disease endemic area with ionic liquids', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 652, pp. 925–927.
- [10] de los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Lozano, L. J., Sánchez, S., Moreno, J. I. & Godínez, C. (2010) 'Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, pp. 605–608.
- [11] Cocalia, V. A., Holbrey, J. D., Gutowski, K. E., Bridges, N J. & Rogers, R. D. (2006) 'Separations of metal ions using ionic liquids: The challenges of multiple mechanisms', *Tsinghua Science and Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 188–608.
- [12] Huddleston, J.G., Willauer, H.D., Swatloski, R.P., Visser, A.E. & Rogers, R.D. (1998) 'Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction', *Chemical Communication*, pp. 1765–1766.
- [13] Zhao, H., Xia, S. & Ma, P. (2005) 'Review Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, pp. 1089–1096.