

Extracción y recuperación de metales con membranas líquidas

**L. Hernández Cruz
F. Patiño Cardona
I. Rivera Landeros
E. Cardoso Legorreta
A. Arenas Flores**

Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

RESUMEN

En el trabajo se presenta una alternativa a procesos convencionales de extracción y purificación de metales mediante la implementación de un proceso extractivo novedoso basado en la tecnología de membranas líquidas. Dicha técnica es una variante al proceso de extracción con solventes. En él se investiga la separación específica de hierro (II) y níquel (II) a partir de sulfatos empleando como portador (extractante) ácido di-2etilhexilfosfórico (D2EHPA) y queroseno como diluyente, a 25°C. La membrana líquida empleada en la experimentación presentó mejor respuesta para la extracción de Fe (II) que para Ni (II). El análisis de resultados permite afirmar que este proceso es de fácil aplicación en la extracción de los metales estudiados

INTRODUCCIÓN

En muchos países desarrollados del mundo la extracción de metales no ferrosos por vía hidrometalúrgica se realiza fundamentalmente mediante la extracción con solventes.

Debido a los elevados costos de los reactivos utilizados, en ocasiones se hace necesario la sustitución de los solventes que permiten las mayores extracciones por otros menos costosos que aunque se logran extractables considerables no alcanzan los porcentajes necesarios de todos los componentes metálicos presentes en la solución lo que provoca de esta forma, considerables pérdidas de metales valiosos.

Con el desarrollo del proceso de transporte acoplado, basado en la tecnología de membranas líquidas, se tiene la posibilidad de utilizar solventes caros como membranas líquidas en calidad de reactivo portador, que se interpone entre dos soluciones acuosas para remover selectivamente iones metálicos a partir de mezclas. Esta técnica fue propuesta desde hace más de treinta años (Bloch, 1970) y desde entonces las películas líquidas inmovilizadas (SLM) han sido el centro de interés de muchas investigaciones. A nuestro modesto juicio,

uno de los trabajos de mayor importancia relacionado con las propiedades de transporte de las membranas líquidas respecto a diferentes especies metálicas presentes en soluciones acuosas lo constituyen el de Bautista (1993). En el mismo el autor analiza y resume el fenómeno de transporte permitiendo a otros investigadores contar con un incalculable material de consulta. Las membranas líquidas soportadas o inmovilizadas representan una alternativa novedosa para la extracción líquido-líquido en la remoción selectiva y concentración de cobre, zinc, uranio, mercurio, cobalto, níquel, oro y tierras raras mediante el empleo de diferentes reactivos portadores. En el presente trabajo se analizan los principales resultados obtenidos de la aplicación de ésta técnica en la extracción de níquel (II) y hierro (II) a partir de sulfatos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la determinación de la velocidad de extracción y transporte de Ni^{2+} y del Fe^{2+} a través de la membrana se trabajó con el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 1. El mismo permitió una operación continua de carga-descarga por lotes (Hernández-Cruz, Carrillo Romo, 1996) y fue posible determinar las velocidades de extracción en las fases de carga y descarga, la variación de la concentración del metal y pH en ambas secciones.

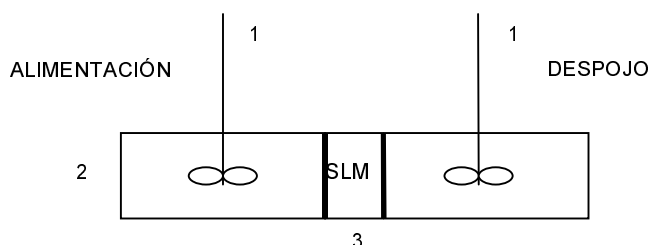


FIGURA 1. Dispositivo experimental utilizado para la extracción del Ni^{2+} e Fe^{2+} a través de la membrana. 1. Impelentes; 2. Recipiente; 3. Membrana

La fase de alimentación se preparó a partir de soluciones de sulfatos de níquel (II) y hierro (II) variando para ambos metales las concentraciones en 0.1, 0.25 y 0.50 g/dm^3 , en la fase de descarga se utilizó H_2SO_4 2 mol l^{-1} . Para todos los experimentos se empleó agua desionizada, tanto en la preparación de las soluciones como en los análisis químicos.

La membrana líquida inmovilizada estuvo formada por una mezcla de 50 vol. % D2EHPA (Química Reel) y 50 vol. % queroseno; ajustado a un pH = 5, con NaOH. El soporte sólido empleado para inmovilizar la membrana fue de teflón (millipore).

Estos valores fueron previamente establecido y fijados sobre la base de los resultados de la revisión bibliográfica realizada, donde los trabajos de extracción con solventes (Hernández-Cruz, Carrillo Romo, 1996), nos

permitieron corroborar que a bajos valores de pH (ácidos) la carga es relativamente baja comparada con la que tiene lugar a pH = 5. La duración de cada experimento fue de 24 horas.

El análisis de la concentración de los iones de estudio en las diferentes fases fue realizado empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, para la determinación de la cantidad de agua en la membrana líquida se utilizó la técnica de Karl-Fischer (American National Standard) y para la determinación de los espectros de la fase orgánica (membrana líquida) antes y después de la extracción, se realizaron análisis de espectrofotometría de infrarrojo.

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2, podemos observar el comportamiento del pH de la solución con relación al tiempo, este comportamiento puede ser explicado debido a que el pH de la membrana líquida fue previamente ajustado a 5 con NaOH, por lo que el D2EHPA, en lugar de efectuarse la reacción de intercambio con el H^+ , provocó un intercambio con el Na^+ convirtiéndose en una sal de sodio.

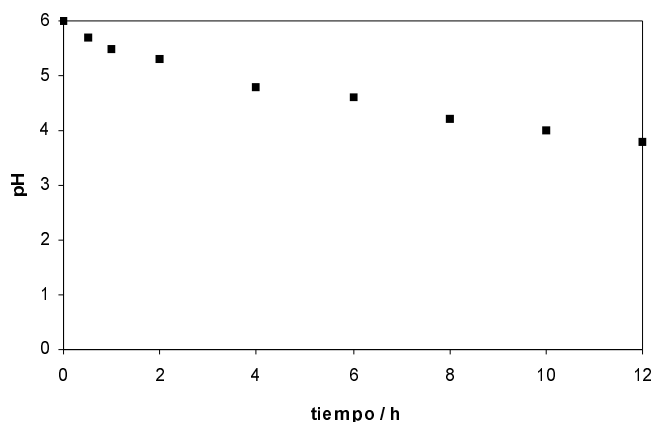


FIGURA 2. Comportamiento del PH de la solución con relación al tiempo.

Para confirmar la presencia del sodio en la fase de carga, antes y después de la prueba se practicó un análisis por absorción atómica, a la solución de alimentación, encontrándose que efectivamente se acumulaba este elemento. Para corroborar esta idea se hicieron análisis de espectrofotometría de infrarrojo a la membrana líquida con y sin ajuste de pH, dichos espectros se muestran en Figura 3.

De la Figura 3 podemos observar que en los resultados del espectro de la membrana neutralizada aparecen tres bandas que no se localizan en la membrana sin ajuste de pH. La solución de NaOH agregada cuando se ajusta el pH es la que contribuye a la formación de los tres picos que aparecen en 3392 cm^{-1} , 1702 cm^{-1} y 1649 cm^{-1} . Dos de estos picos se atribuyen a vibraciones del grupo OH en agua molecular asociada a los compuestos

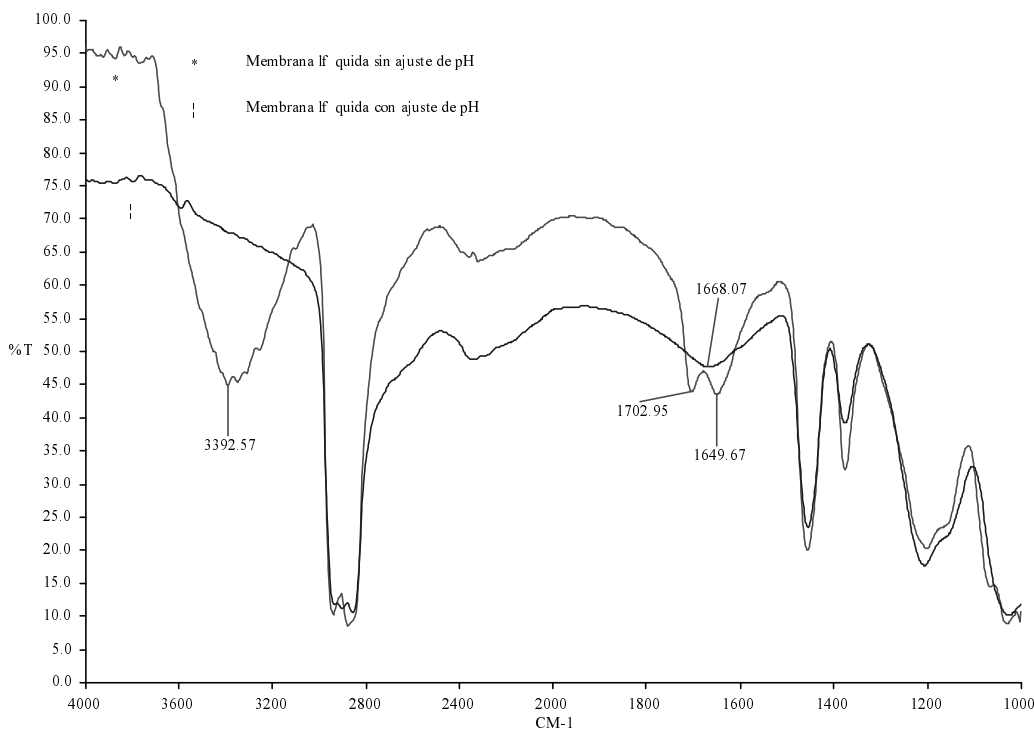


FIGURA 3. Resultado de la expertofotometría de infrarojo.

orgánicos por puentes de hidrógeno; esto lo confirma el ensanchamiento de la banda en 3392 cm⁻¹ correspondiente a una vibración asimétrica de estiramiento. La banda que aparece en 1649 cm⁻¹ se debe a una vibración de deformación en plano (Colthup y otros, 1090). A diferencia del espectro de la membrana líquida con ajuste de pH, el espectro sin ajuste, presenta un pico característico del grupo fosfato en 1668 cm⁻¹. Dicho pico desaparece al ajustar el pH, formándose otro en 1702 cm⁻¹ debido a la formación de la especie iónica como consecuencia de la adición del álcali. Aunque en esta región no aparecen picos correspondientes al Na⁺, la existencia del ion fosfato implica la presencia de su contrario (Na⁺).

La neutralización ayuda considerablemente a la extracción pero su efecto no duraría por mucho tiempo en membranas delgadas, en donde los iones sodio son rápidamente reemplazados por iones hidrógeno provenientes de la fase de despojo. Para poder emplear membranas no neutralizadas, el pH de la solución de alimentación no debe alcanzar un valor menor de 3. Para hacer esto posible, se debe conseguir una de las dos siguientes condiciones:

1. La fase de alimentación debe contener un amortiguador de pH.
2. La concentración inicial de níquel debe ser menor de 10⁻³ mol l⁻¹.

Una forma sencilla de comprobar lo antes expuesto, fue mediante el análisis de los resultados de una prueba en donde, desde un inicio, se ajustó el pH de la solución de alimentación a 2 con H₂SO₄. En la Figura 4 se presentan las curvas obtenidas en la sección de alimentación, en donde se observa que en un tiempo de 10

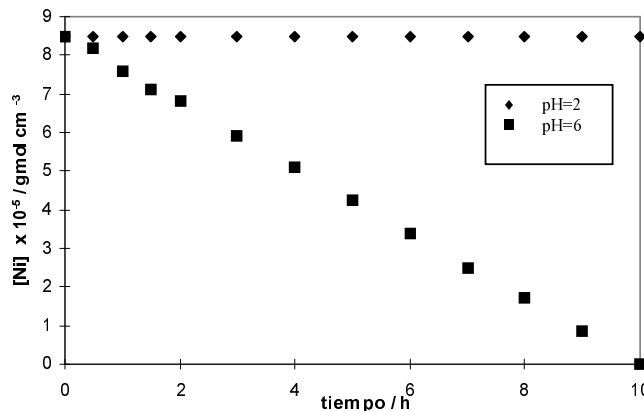


FIGURA 4. Curvas de la variación de la concentración de Ni en función de tiempo en la fase de carga, una ajustado el pH de la solución de alimentación a 2 y otra con pH natural de 6 para [Ni]⁰_{total}=0.5 g l⁻¹ (8.5 x 10⁻⁶ gmol cm⁻³) (membrana neutralizada).

horas, cuando se trabaja con un pH inicial de 6, es posible obtener en este tiempo, una extracción de 100% en la membrana líquida.

Esto comprueba que cuando se alcanzan valores de pH menores de 3 en la solución de alimentación, ya no es posible efectuar extracción alguna.

A continuación en las Figuras 5 y 5a, se muestran los resultados experimentales en porcentajes de extracción de níquel para la fase de alimentación y descarga, respectivamente, para diferentes concentraciones.

Se observa que en un tiempo de 8 a 10 horas es posible extraer todo el níquel a la membrana líquida desprendido de la concentración inicial de la solución de alimentación.

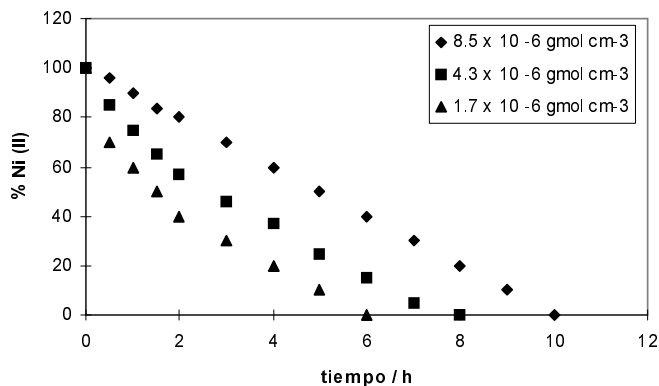


Figura 5. Variación de la concentración de Ni en función de tiempo en la fase de alimentación a diferentes concentraciones (membrana neutralizada).

En lo que se refiere a la descarga y de acuerdo a la Figura 5a, se aprecia que en 10 horas (tiempo en que el níquel ha pasado a la membrana líquida) es posible obtener 7.3% de extracción para cuando se trabaja con una solución de alimentación $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$, 5 y

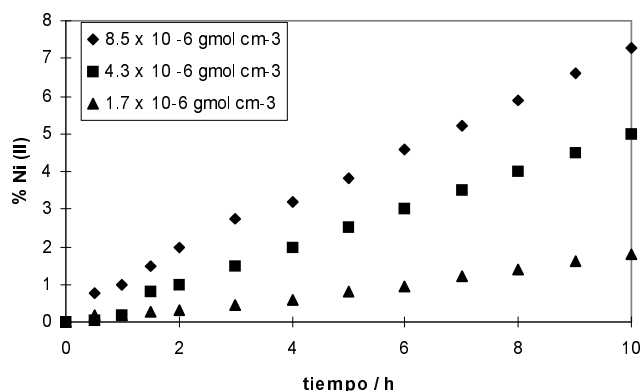


FIGURA 5a. Variación de la concentración de Ni en función de tiempo en la fase de descarga a diferentes concentraciones (membrana neutralizada).

2% cuando se trabaja con las concentraciones de 4.3 y $1.7 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$, respectivamente.

En las figuras anteriores se aprecia que a bajas concentraciones la extracción es más rápida pero la descarga es más lenta. Esto puede ser explicado como un efecto de la difusión.

Como se puede ver, de acuerdo con la experimentación en este trabajo, una de las ventajas potenciales de la extracción con membranas líquidas soportadas es el gran tiempo requerido para descargar el metal en la fase de despojo. Como es de esperarse en un proceso controlado por difusión, el tiempo para pasar el níquel a través de la membrana incrementa como una función del espesor al cuadrado. Por esta razón, es posible que solo membranas muy delgadas sean capaces de competir con el proceso tradicional de extracción por solventes.

Este hecho se corrobora con lo publicado por Danesí (1985), quién logró emplear membranas líquidas

de espesores pequeños (μm). En el presente trabajo, de acuerdo con el diseño del dispositivo experimental, tan solo fue posible reducir el espesor de la membrana de 5 a 2.5 cm, que en términos de volumen, es de 55 a 22.5 ml. Para dichas pruebas se empleó como solución de trabajo una con una concentración inicial de níquel de $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ en la fase de carga.

En la Figura 6 para la selección de carga se observa que cuando se trabaja con la sección de menor espesor, la velocidad de extracción, o en otras palabras, el paso del metal a la membrana líquida es más lento, aparentemente contrario a lo que habría de esperarse. Sin embargo, este comportamiento se debe a que entre menor sea el espesor, más rápidamente se agota el sodio de la membrana líquida

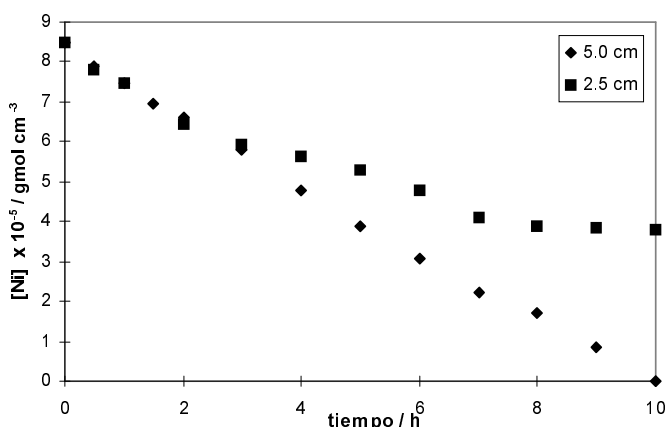


FIGURA 6. Variación de la concentración de Ni en función de tiempo en la fase de alimentación, a dos diferentes espesores de membrana líquida para $[\text{Ni}]^0_{\text{TOTAL}} = 0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ (membrana neutralizada).

da, permitiendo el intercambio con los iones H^+ provenientes de la solución de descarga, con lo que se alcanzan valores de pH cercanos a 2 y consecuentemente el arribo al equilibrio de la reacción de extracción.

Al igual que para el níquel y tomando las mismas consideraciones, se hicieron pruebas similares, pero ahora con hierro a diferentes concentraciones. En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos para la sección de carga. Al trabajar con una solución de sulfato ferroso de $0.17 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ en 5 horas es posible obtener 100 % de extracción en la membrana líquida, al trabajar la misma solución pero ahora con una concentración de $0.43 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ se consigue el mismo porcentaje de extracción en 6 horas, y en el caso de la solución de $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ en 8 horas.

Para este mismo metal pero, en la sección de descarga, se observa en la Figura 7a que las extracciones son muy bajas, ya que el máximo valor alcanzado fue tan solo de 0.64 % para cuando se trabajó con una solución inicial en la solución de alimentación $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$ de Fe. Los resultados anteriores permiten predecir una cierta selectividad por parte del portador hacia el níquel ya que el hierro permanece más tiempo den-

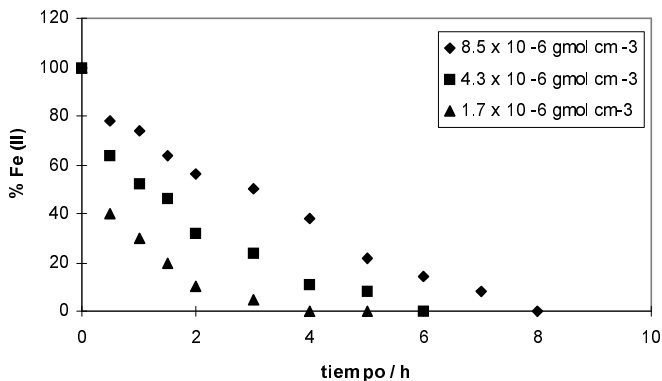


FIGURA 7. Variación de la concentración de Fe en función de tiempo en la fase de carga a diferentes concentraciones (membrana neutralizada).

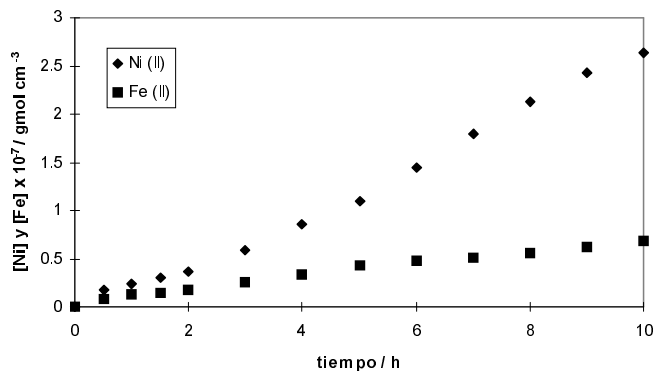


FIGURA 8A. Variación de la concentración de Ni y Fe en función de tiempo en la fase de descarga para una concentración inicial de $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$.

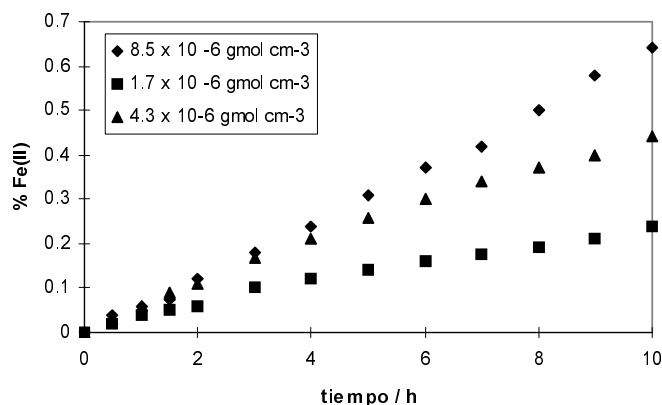


FIGURA 7a. Variación de la concentración de Fe en función de tiempo en la fase de descarga a diferentes concentraciones (membrana neutralizada).

tro de la membrana líquida. Probablemente los complejos formados entre este metal y el D2EHPA tengan difusividades más lentas que las que se tienen con el níquel.

La conclusión anterior puede ser demostrada mediante las Figuras 8 y 8a, en donde se muestra los resultados de la variación de la concentración de

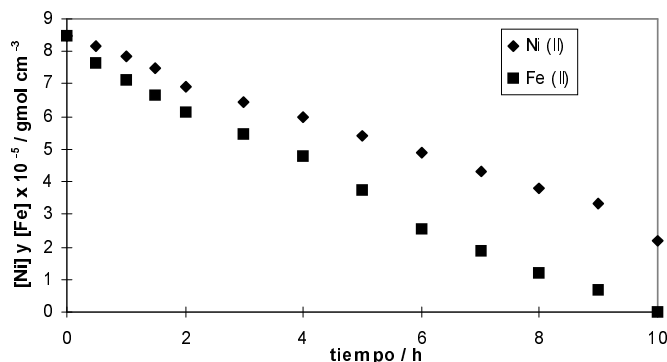


FIGURA 8. Variación de la concentración de Ni y Fe en función de tiempo en la fase de carga para una concentración inicial de $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$.

níquel y de hierro en las secciones de alimentación y descarga, respectivamente, cuando se trabajó con una solución que contenía inicialmente a ambos elementos en una concentración de $0.85 \times 10^{-5} \text{ g mol cm}^{-3}$.

En ellas se observa que en 10 horas el hierro pasa en su totalidad a la membrana líquida y posteriormente lo hace el níquel. Este último metal disminuyó su velocidad de extracción a diferencia de cuando se encontraba solo en la solución de alimentación, probablemente debido a la mayor disminución del pH y al incremento de complejización con el ion sulfato. En la descarga, es posible obtener 4% de níquel a diferencia de tan solo un 0.8% de hierro.

Por lo que se concluye que mediante este proceso aplicado a soluciones que contengan a estos dos elementos, que el hierro difundirá más lentamente dentro de la membrana líquida y que el níquel podrá ser separado en su totalidad.

CONCLUSIONES

Del estudio sobre la extracción de los iones Ni (II) e Fe(II) mediante transporte acoplado a través de una membrana líquida soportada conteniendo D2EHPA como portador y queroseno como diluyente, a 25°C se concluye que:

1. Cuando se trabajó con una solución de concentración inicial de metal igual a 0.5 g l^{-1} y con una membrana líquida de 5 cm de espesor, en 8 horas fue posible extraer 100 % de hierro y 80 % de níquel. Sin embargo, esta membrana presentó mejor respuesta para la descarga del Ni (II) que para la del Fe (II), debido a que los complejos que forma este último elemento con el D2EHPA difunden más lentamente dentro de esta.
2. El ajuste del pH en la membrana líquida (neutralizada) ayuda favorablemente a la extracción, pero el remplazo de los iones sodio por los iones hidrógeno provenientes de la fase de despojo original produce que su efecto en la extracción dure poco tiempo, razón por la cual no es recomenda-

ble el empleo de membranas delgadas a menos que la fase de alimentación contenga un amortiguador de pH o que la concentración inicial de metal sea muy baja.

3. El proceso de extracción de metales mediante transporte acoplado basado en el empleo de membranas líquidas es de fácil aplicación en la extracción de los metales estudiados, siempre y cuando estos se tengan en bajas concentraciones (menores de 10^{-3} mol l⁻¹) y se usen membranas líquidas delgadas (del orden de $1\mu\text{m}$).

De acuerdo con los resultados obtenidos se cree que este proceso puede llegar a ser competitivo con el proceso de extracción con solventes, por lo que en un futuro se podría aplicar la misma metodología a sistemas que contengan diferentes especies metálicas. Además, se trabajaría con soluciones reales para poder emplear este proceso a nivel de planta piloto con miras a una futura aplicación industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- BLOCH, R.: *Membrane Science and Technology*, Ed. Plenum, 1970, pp. 171-187.
- BAUTISTA, G.G.: "Liquid Membrane Separations of Metals in Aqueous Solutions", en *Minerals, Metals and Materials Society*, 1993, pp. 257-287.
- RICEY, G.M. y A.W. ASHBROOK: *Solvent Extraction. Principles and Applications Process Metallurgy*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1984, pp. 35.
- HERNÁNDEZ-CRUZ, L.: "Construcción de Diagramas de Equilibrio entre fases cuasiternarios $\text{MSO}_4\text{-H}_2\text{O-SOLVENTE}$ a 25 °C", Tesis de grado de Máster en Ciencias, IPN, México, 1992, pp. 4-40.
- HERNÁNDEZ-CRUZ, L. y CARRILLO-ROMO, F.J.: "Extracción con solventes de metales usando transporte facilitado", memorias del VI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, México, 1996, pp. 89-98.
- AMERICAN NATIONAL STANDAR: *Standard Test Method for Water Using Karl Fischer Reagents*, ANSI/ASTM, E 203-75, 781-783.
- COLTHUP, N.B., DALY, L.H. and WIBERLEY, S.E.: *Introduction to Infrared Apectroscopy*, Ed. Academic. Press, 1990, pp. 42.
- DANESÍ, P.R.: "Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes", *Sep. Sci Technol.*, 1985, pp. 857-894.