

Investigación

Extracción de Fe (II) y Ni (II) con membranas líquidas

Leticia Hernández-Cruz,^{1*} Felipe Carrillo-Romo² y Francisco Patiño-Cardona¹

¹ Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km. 4.5, Pachuca 42072, Hidalgo, México. Tel.: (017) 7172-000, ext. 5989; Fax: (017) 7172-000, ext. 5960, E-mail: hcruz@uaeh.reduaeh.mx.

² Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Zacatenco. Apartado Postal 75-876, México 07738, D.F.

Recibido el 27 de enero del 2000; aceptado el 29 de marzo del 2001

Resumen. Se estudió la extracción de hierro (II) y níquel (II) a partir de sulfatos empleando como extractante al ácido di-2-etil hexil fosfórico (D2EHPA) y al queroseno como diluyente, a 298 K, mediante la implementación de un proceso extractivo novedoso que se basa en la tecnología de membranas líquidas. Dicha técnica es una variante del proceso de extracción con solventes. La membrana líquida empleada en la experimentación presentó mejor respuesta para la extracción de Fe (II) que para la extracción de Ni (II). El análisis de resultados permite afirmar que este proceso puede emplearse para la extracción de los metales estudiados, siempre y cuando éstos se encuentren en bajas concentraciones (menores de 10^{-3} M).

Palabras clave: Extracción, hierro, níquel, membranas líquidas.

Introducción

En México existen numerosos yacimientos de minerales metálicos, principalmente en forma de sulfuros, aunque también se encuentran en forma de óxidos, carbonatos y haluros. Estos yacimientos sirven de base a la industria metalúrgica en este país, la cual produce varios metales partiendo de diversos métodos de extracción. La continua demanda lleva implícita la necesidad de aumentar el rendimiento de las plantas existentes, así como la construcción de otras en las que se utilicen procesos de separación que abaten costos y problemas ambientales [1]. Debido a estas razones, ha llegado a ser atractiva la explotación de menas de bajo grado y residuos de proceso, así como la limpieza de aguas residuales que contienen metales en muy bajas concentraciones. En este tipo de residuos, metales como zinc, níquel, hierro, cobre, cobalto y cadmio pueden ser extraídos y/o separados por medio de un método hidrometalúrgico convencional, o bien puede utilizarse otro tipo de métodos.

Un proceso que ha adquirido importancia en el tratamiento terminal de menas, debido al desarrollo de extractantes (solventes) altamente selectivos, es el de extracción con solventes. No obstante, conforme decrece la concentración del elemento en los residuos, la extracción con solventes se vuelve incosteable debido a que este proceso requiere de áreas de trabajo extensas y, por consiguiente, de grandes cantidades de reactivos, con lo que se produce así una mayor posibilidad de pérdida de los

Abstract. The extraction of iron (II) and nickel (II) from sulfate solutions was studied. In the experimental development di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) was used as the extractant and kerosene was used as diluent at 298 K. This technique is a variation of solvent extraction process and is based on the use of liquid membranes. It was found that the liquid membrane used showed better extraction rates for Fe (II) than Ni (II). From the analysis of the results, it can be stated that the process is applicable to the extraction of the metals studied, at concentrations lower than 10^{-3} M.

Keywords: Extraction, iron, nickel, liquid membrane.

mismos. Dicha situación ha obligado a emplear preferentemente solventes económicos, con lo que se sacrifica la recuperación de los valores metálicos. Pese a la cantidad de investigaciones enfocadas en la búsqueda de extractantes selectivos, muchas veces no es posible separar algunos metales porque el equilibrio favorece la extracción simultánea de todos en las condiciones del proceso [2]. Con el desarrollo del proceso basado en la tecnología de membranas líquidas, se tiene la posibilidad de utilizar solventes caros como membrana líquida (reactivo portador) interpuesta entre dos soluciones acuosas para remover selectivamente iones metálicos a partir de mezclas [3].

Esta técnica fue propuesta desde hace más de 30 años y desde entonces dichas películas líquidas inmovilizadas (MLS) han sido el centro de interés de muchas investigaciones. Sus propiedades de transporte con respecto a diferentes especies metálicas presentes en soluciones acuosas han sido descritas y resumidas por Bautista [4]. Las membranas líquidas sopor- tadas o inmovilizadas representan una alternativa atractiva 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 (extractantes). Dichas membranas significan una ventaja en relación con otro tipo de procesos extractivos, los cuales serían inviables debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran estos metales. En este trabajo se representan los resultados de la aplicación de esta técnica en la extracción de hierro (II) y níquel (II) a partir de sulfatos.

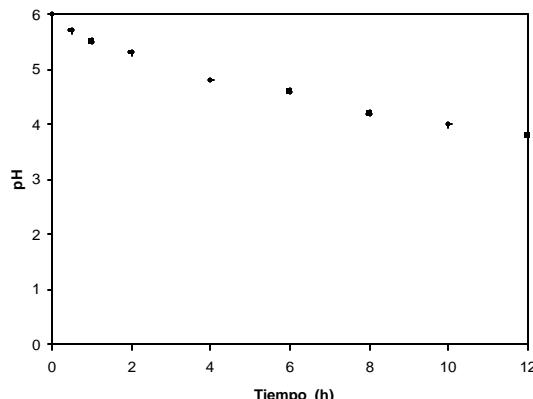


Fig. 1. Variación del pH en la solución de alimentación en función del tiempo para $[Ni]_0^0 = 0.50 \text{ g L}^{-1}$ ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$).

Parte experimental

Para determinar la velocidad de extracción y transporte de Fe (II) y Ni (II), se empleó un dispositivo experimental que permitió una operación continua de carga-descarga por lotes [5]. Con él fue posible determinar las velocidades de extracción en las secciones de alimentación (carga) y descarga, la variación de la concentración del metal y el pH en ambas secciones. Cada experimento duró 24 horas y para su realización se utilizó como membrana líquida inmovilizada una mezcla de 50 vol. % D2EHPA y 50 vol. % queróseno, ajustada a un pH de 5, con NaOH. Este valor ha sido previamente establecido y fijado en estudios anteriores de extracción con solventes [6], en los cuales se observó que a bajos valores de pH (ácidos) la carga es relativamente baja comparada con la que ocurre a pH = 5. El soporte sólido empleado para inmovilizar la membrana líquida fue de teflón.

La fase de alimentación se preparó a partir de soluciones de sulfatos de Fe (II) y Ni (II) a concentraciones de 0.1, 0.25 y 0.50 g L⁻¹ ($1.7 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$, $4.3 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$ y $8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$), y en la fase de descarga se utilizó H₂SO₄ 2M. Para el análisis de la concentración del ion en estudio se empleó la técnica de espectrofotometría de absorción atómica; para la determinación de la cantidad de agua en la membrana líquida se empleó la técnica de Karl-Fischer [7], y para la determinación de los espectros de la fase orgánica (membrana líquida), antes y después de la extracción, se hicieron análisis de espectrofotometría de infrarrojo con un equipo FT-IR, modelo 2000, marca Perkin Elmer.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la variación experimental del pH en función del tiempo. En ella se observa que, al inicio de la prueba, la solución de alimentación (carga) tenía un pH natural = 6, valor que fue disminuyendo hasta 3.5 en 12 horas de experimentación. Este comportamiento se debe a que se efectúa una reacción de intercambio entre los iones H⁺ del extrac-

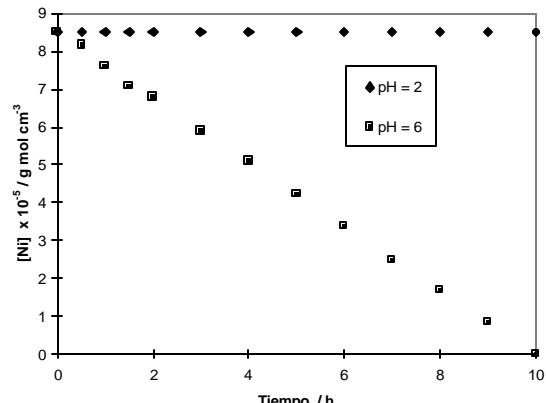


Fig. 2. Curvas de variación de la concentración de Ni en función del tiempo para la solución de alimentación, una con el pH de la solución de alimentación ajustado a 2 y otra con pH natural de 6 para $[Ni]_0^0 = 0.50 \text{ g L}^{-1}$ ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$).

tante utilizado como membrana líquida (D2EHPA) y los iones del metal contenidos en la sección de carga.

Para favorecer la reacción de extracción, inicialmente el pH de la membrana líquida (extractante) se ajustó a 5 con una solución de NaOH. Esta neutralización permite obtener una mayor extracción, pero su efecto no dura mucho en membranas delgadas debido a la reacción de intercambio que se efectúa con la solución de alimentación, en la que los iones Na⁺ son rápidamente reemplazados por iones H⁺ provenientes de la solución de despojo (H₂SO₄). Con el propósito de apreciar mejor este efecto, se realizó una prueba en la que, desde el inicio, se ajustó el pH de la solución de alimentación a 2 con H₂SO₄. En la figura 2 se comparan tales resultados con los obtenidos al trabajar con una solución de alimentación en la que se mantuvo desde el inicio el pH natural de 6. De las curvas de la variación de la concentración de Ni (II) en función del tiempo a diferente pH, se observa que, cuando se trabaja con un pH inicial de 6, es posible obtener en 10 horas una extracción de 100 % en la membrana líquida, a diferencia de 0 % de extracción que se obtuvo al trabajar con un pH de 2. Esto comprueba que cuando se alcanzan valores de pH menores de 3 en la solución de alimentación no es posible ya efectuar extracción alguna.

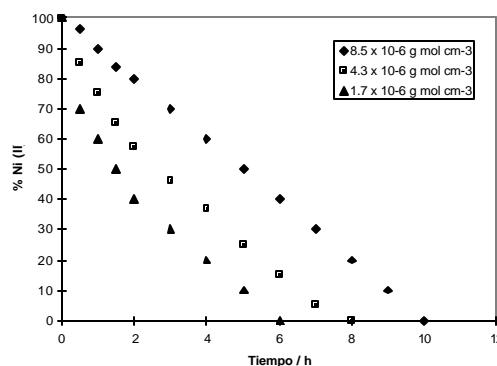


Fig. 3. Variación de la concentración de Ni en función del tiempo en la solución de alimentación a diferentes concentraciones.

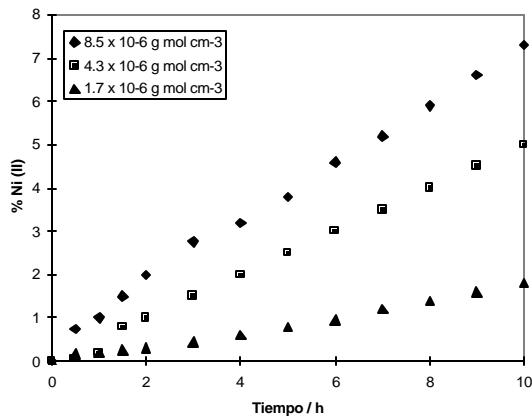


Fig. 3a. Variación de la concentración de Ni en función del tiempo en la solución de descarga a diferentes concentraciones.

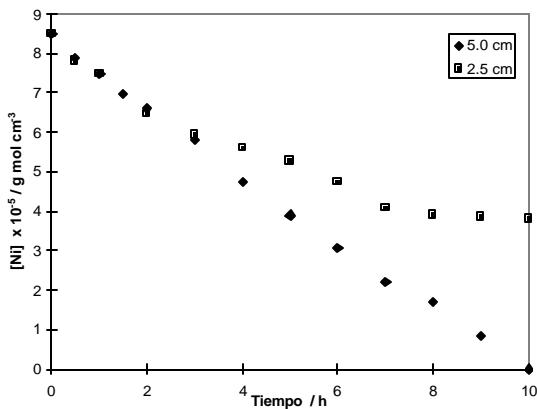


Fig. 4. Variación de la concentración de Ni en función del tiempo en la solución de alimentación, a dos diferentes espesores de membrana líquida para $[Ni]_0^{\text{total}} = 0.50 \text{ g L}^{-1}$ ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$).

En las figuras 3 y 3a se muestran los resultados experimentales obtenidos en porcentajes de extracción de Ni (II) para las soluciones de alimentación y descarga, respectivamente, a las diferentes concentraciones de trabajo. Se observa que en un lapso de 6 a 10 h es posible extraer todo el níquel a la membrana líquida dependiendo de la concentración inicial de la solución de alimentación, es decir, en menor tiempo para la menor concentración. En lo que se refiere a la descarga, y de acuerdo con la figura 3a, se aprecia que en 10 h (tiempo en que el níquel ha pasado a la membrana líquida) es posible obtener 7.3 % de extracción cuando se trabaja con una solución de alimentación de 0.50 g L^{-1} ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$), y 5 y 2 % cuando se trabaja con las concentraciones de 0.25 ($4.3 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$) y 0.1 ($1.7 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$) g L^{-1} , respectivamente. En dichas figuras se aprecia que a bajas concentraciones la extracción es más rápida pero la descarga es más lenta, lo cual es un efecto de la difusión.

Como pudo observarse en esta investigación, una de las desventajas potenciales de la extracción utilizando membranas líquidas soportadas es el elevado tiempo que se requiere 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 se incrementa como una función del espesor al cuadrado. Por esta razón, es posible que

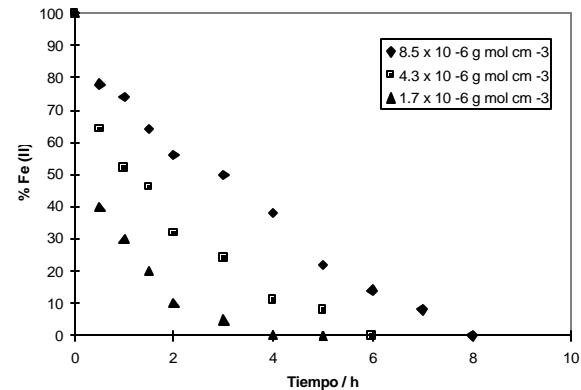


Fig. 5. Variación de la concentración de Fe en función del tiempo en la solución de alimentación a diferentes concentraciones.

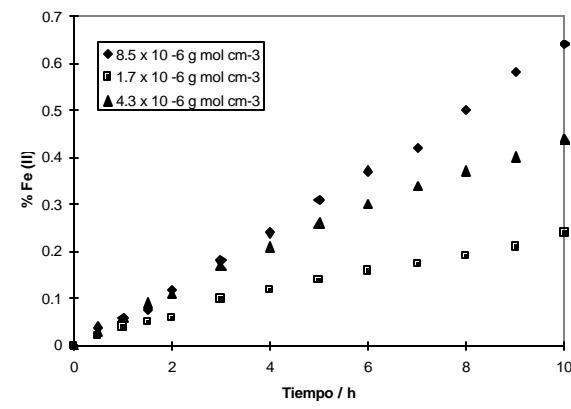


Fig. 5a. Variación de la concentración de Fe en función del tiempo en la solución de descarga a diferentes concentraciones.

sólo membranas muy delgadas sean capaces de competir con el proceso tradicional de extracción por solventes, tal y como lo apunta Danesi [8], quién logró emplear membranas líquidas de espesores pequeños (graduadas en μm). En el presente trabajo, en forma congruente con el diseño del dispositivo experimental, tan sólo fue posible reducir el espesor de la membrana de 5 a 2.5 cm, lo que en términos de volumen significa de 55 a 22.5 mL. Para dichas pruebas se empleó como solución de trabajo una concentración inicial de níquel de 0.5 g L^{-1} en la solución de alimentación.

En la figura 4 se observa que al trabajar con la membrana de menor espesor la velocidad de extracción es decir el paso del metal a la membrana líquida, es más lento; este resultado es aparentemente contrario al que se esperaría. Sin embargo, este comportamiento se debe a que entre menor sea el espesor, más rápidamente se agota el sodio de la membrana líquida, y esto permite 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.

Por otra parte, al igual que para el níquel y tomando como base las mismas consideraciones, se hicieron pruebas similares, pero ahora con hierro a diferentes concentraciones. En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos para la solu-

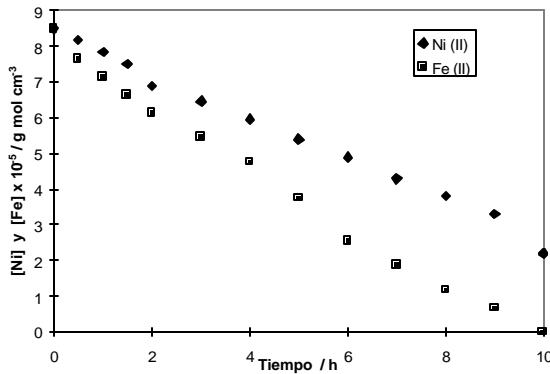


Fig. 6. Variación de la concentración de Ni y Fe en función del tiempo en la solución de alimentación para una concentración inicial de $[Ni]_0^{total} = 0.50 \text{ g L}^{-1}$ ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$).

ción de alimentación. Al trabajar con una solución de sulfato ferroso de 0.1 g L^{-1} ($1.7 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$, la concentración menor) en 5 h es posible obtener 100 % de extracción en la membrana líquida; al trabajar la misma solución con una concentración de 0.25 g L^{-1} ($4.3 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$) se consigue el mismo porcentaje de extracción en 6 horas, y en el caso de la solución de 0.50 g L^{-1} ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$) en 8 horas. Para este mismo metal, cuando se efectúa el análisis en la solución de descarga, se observa que las extracciones son muy bajas (Fig. 5a), ya que el máximo valor alcanzado fue de tan sólo 0.64 % al trabajar con una solución inicial en la solución de alimentación de 0.50 g L^{-1} de Fe. Dichos resultados permiten predecir una cierta selectividad del extractante estudiado por el níquel, puesto que el hierro permanece más tiempo dentro de la membrana líquida debido a que las especies organometálicas formadas entre este metal y el D2EHPA cuentan con difusividades más lentas que las del níquel.

Por último, en las figuras 6 y 6a se presentan los resultados obtenidos de la variación de la concentración de níquel y de hierro al analizar las soluciones de alimentación y descarga, respectivamente, cuando se trabajó con una solución que contenía inicialmente a ambos elementos en una concentración de 0.50 g L^{-1} . Se observa que en 10 h 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, debido a la disminución del pH y al aumento de complejación con el ion sulfato. En la descarga, es posible obtener 4 % de níquel a diferencia de sólo 0.8 % de hierro. Por ello, se concluye que, mediante este proceso aplicado a soluciones que contengan estos dos elementos, el hierro difundirá más lentamente dentro de la membrana líquida y el níquel podrá ser separado en su totalidad.

Conclusiones

Al estudiar la extracción de los iones Fe (II) y Ni (II) a través de una membrana líquida soportada conteniendo D2EHPA como extractante y queroseno como diluyente, a 298 K, se

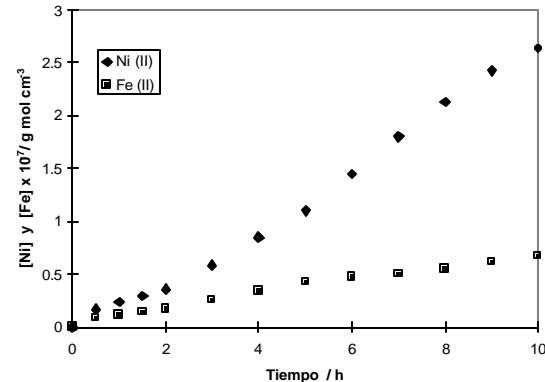


Fig. 6a. Variación de la concentración de Ni y Fe en función del tiempo en la solución de descarga para una concentración inicial de $[Ni]_0^{total} = 0.50 \text{ g L}^{-1}$ ($8.5 \times 10^{-6} \text{ g mol cm}^{-3}$).

concluye que 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 de Ni (II) que para la de Fe (II) debido a que los complejos organometálicos que forman este último elemento con el D2EHPA se difunden con mayor lentitud.

El ajuste del pH en la membrana líquida (neutralización) favorece la extracción, pero el reemplazo de los iones Na^+ por los iones H^+ provenientes de la fase de descarga origina que su efecto en la extracción dure poco tiempo. Este proceso extractivo basado en el empleo de membranas líquidas es de fácil aplicación en la extracción de los metales estudiados, siempre y cuando éstos se encuentren en bajas concentraciones (menores de 10^{-3} M). De acuerdo con los resultados obtenidos, este proceso puede llegar a ser competitivo respecto del proceso de extracción con solventes, por lo que en un futuro se podría aplicar la misma metodología a sistemas que contengan diferentes especies metálicas.

Referencias

1. Twidwell, L. G.; Miller, J. D. *Unit Processes in Extractive Metallurgy*. National Science Foundation, **1989**, 439-441.
2. Hernández, L. E.; Lapidus, G. T. y Carrillo F. J. *Hydromet.* **1998**, 48, 265-276.
3. Juang, R. S. *J. Membr. Sci.* **1993**, 85, 157-166.
4. Bautista, G.G. *J. Min. Met. Soc.* **1993**, 257-287.
5. Hernández, L. E.; Carrillo, F. J. En Memorias del VI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, México, **1996**, 89-98.
6. Ritcey, G. M.; Ashbrook, A. W. *Solvent Extraction Principles and Applications Process Metallurgy*. Elsevier, **1984**, 35.
7. American National Standards Institute. *Standard Test Method for Water using Karl Fischer Reagents*. ANSI/ASTM, E 203-75, **1996**, 781-783.
8. Danesí, P.R. *Sep. Sci. & Technol.* **1985**, 857-894.