

EXTRACCIÓN DE COBRE Y PLATA CON BENZOILTIOUREAS DISUSTITUIDAS

Fernando Anaya M, Jorge Angulo C.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química e Ingeniería Química
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen: Se han evaluado dos tipos de ligandos 1,1, difenil-3- benzoiltiourea (BFBTU) y 1,1- dietil-3- benzoiltiourea (DEBTU), solubilizados en cloroformo, como extractantes de los iones metálicos Cu (II) y Ag (I), de concentración aproximadamente 0.01 M., ya que forman quelatos muy estables y con alta capacidad de extracción, particularmente cuando se incrementa el pH de la solución a extraer.

Palabras clave: Extracción, Benzoiltioureas disustituidas.

Abstract: The 1,1 biphenyl - 3 - benzoylthiourea (BFBTU) and 1,1 - biethyl - 3- benzoylthiourea (DEBTU), solubilized in chloroform were evaluated as extractant of metallic ions Cu(II) and Ag(I) approximately 0,01M, because they form stable chelats with high extraction capacity, particularly when the pH is increased. The higher extraction of Ag(II) compared with Cu(II) for both ligands is because the markedly preference of the S donor atom for Ag(I) ion.

Keywords: Extraction, disubstituted benzoylthioureas.

INTRODUCCIÓN

El procesamiento y producción de minerales refinados son la fuente principal de ingresos de divisas del Perú. La metalurgia extractiva del cobre se realiza por dos vías: a) Para minerales sulfurados por vía pirometalúrgica. b) Para minerales oxidados por vía hidrometalúrgica, mediante lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición.

Es en la extracción por solventes donde la química de coordinación juega un rol importante ya que están basados en su mayoría por el uso de agentes quelatantes. La literatura reporta a partir de finales de la década de los '70 gran interés por la síntesis y estudio de los ligandos del tipo aciltioureas mono y disustituidas^{1,2,3,4}. Esta tendencia se debe fundamentalmente a las grandes posibilidades que presentan estos compuestos O,S donantes de formar quelatos con los

iones metálicos, constituyéndose en potenciales agentes extractantes en los procesos hidrometalúrgicos.

En los últimos años se ha encontrado que ligandos del tipo benzoiltioureas forman complejos con algunos iones metálicos entre ellos Cu^{+2} , Ag^+ , etc. En relación 2 : 1 del tipo ML_2 , solubles en solventes orgánicos e insolubles en agua, electroneutrales y estables^{5,7,8,14}. De acuerdo a estas características es posible aplicar estos ligandos como posibles extractantes del cobre y la plata.

La benzoiltiourea tiene adicionalmente a los átomos donantes oxígeno, azufre, y dos átomos de nitrógeno, los cuales pueden actuar como donantes, de esta manera los ligandos estudiados ofrecen una adicional variedad de enlace.

El presente estudio consiste en la evaluación de las capacidades extractivas de las

benzoiltiureas disustituidas aplicados al cobre y plata, teniendo en cuenta que la transformación de los minerales a productos terminados como metales refinados genera un incremento en las divisas de nuestro país.

De la literatura se conoce que las benzoiltiureas disustituidas forman quelatos con varios iones metálicos^{2,4,5,14}.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales, Reactivos y Equipos

Los materiales empleados fueron de uso común de Laboratorio. Los reactivos empleados tanto en la preparación de los ligandos como para las pruebas experimentales y análisis cuantitativo fueron de grado analítico y sin purificación adicional. Las medidas de pH se realizaron mediante pH meter Orión Modelo 160 de Lectura digital. Los análisis cuantitativos de los iones metálicos se realizaron en la fase acuosa, y se determinaron por métodos complejométricos (Cu(II)) y de precipitación (Ag(I))^{10,11}.

Procedimiento

Para la Evaluación de los ligandos tipo benzoiltiureas disustituidas (DEBTU y DFBTU), como extractantes, se prepararon sus disoluciones orgánicas 0,01 M en cloroformo y disoluciones acuosas puras de cobre (II) y plata (I) aproxi-

madamente 0,01M a partir de CuSO₄ anhidro y AgNO₃ p.a. respectivamente. Se realizó la evaluación de cada uno de los parámetros que intervienen en la extracción por solventes:

Primero se determinó el tiempo óptimo de extracción (Cinética de Extracción) con Cu (II) y DEBTU por su facilidad de análisis. Luego se evaluaron los parámetros dependientes del Equilibrio que son: El pH óptimo de extracción (La Funcionalidad con respecto al pH) y la Selectividad del ligando en la extracción, manteniendo constante la concentración del ión metálico y ligando en una relación aproximadamente equimolar.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El tiempo óptimo de extracción o agitación, se determinó manteniendo constantes la concentración del ión metálico, el pH y la relación equimolar del ión metálico y ligando, haciendo variar el tiempo de agitación. Los resultados se muestran en el gráfico 1. Observándose que a 300 seg. = 5 min. Se alcanza el tiempo óptimo de agitación.

Para evaluar la funcionalidad del ligando respecto al pH, se mantuvo constantes los mismos parámetros y el tiempo de agitación (300 s.) excepto el pH que se varió en un rango de 0,5 a 6,0 (gráfico 2 a y b), observándose un incremento en la capacidad de extracción con ambos ligandos al aumentar el pH. Se observa que se produce una mayor extracción para el ion Ag (I)

TIEMPO ÓPTIMO DE EXTRACCIÓN

Cu(II) = 64.212 mg/L

pH = 3.80

VL = VM = 10 mL

DEBTU = 0.01M

No	Tiempo de agitación (s)	Cu Total mg	Cu (acuoso) mg	Cu (orgánico) mg	Extracción %
1	10	64.212	34.660	29.552	46.02
2	30	64.212	28.600	35.612	55.46
3	90	64.212	22.730	41.482	64.60
4	150	64.212	16.310	47.902	74.60
5	250	64.212	12.910	51.302	79.89
6	300	64.212	12.890	51.322	79.93

TIEMPO ÓPTIMO DE EXTRACCIÓN

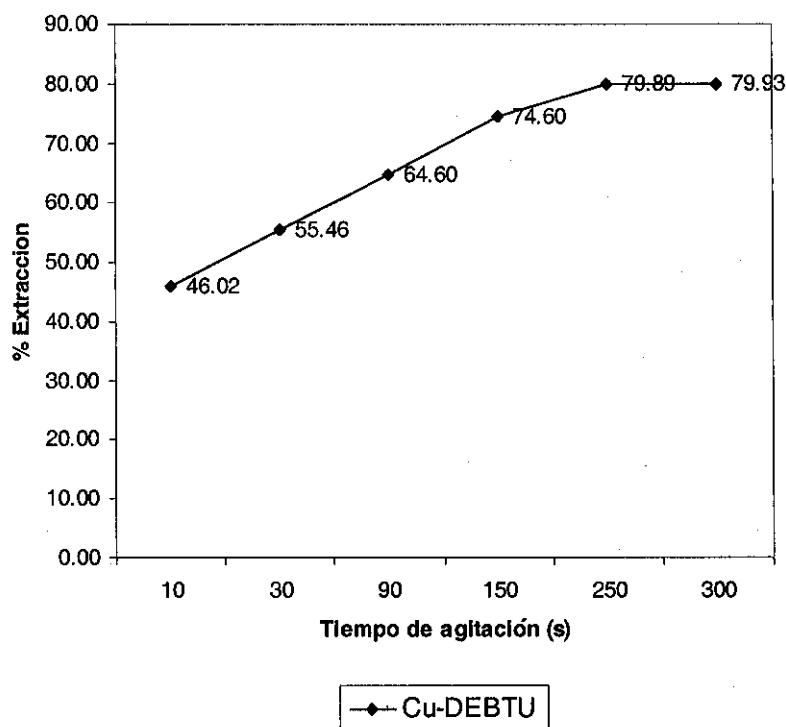


Gráfico N.º 1

en comparación con la del Cu (II) para ambos ligandos, porque hay una preferencia marcada del átomo donante de S por los iones Ag (I). Esto es congruente con los conceptos ácidos-bases duros y blandos de Pearson. Como se sabe el ion Ag (I) es un ácido blando y el S-donante es una base blanda, por lo tanto el complejo formado por un ácido blando con una base blanda será más estable.

Con los mismos datos se calculó la Selectividad del ligando, siendo el más selectivo el DEBTU ya que forma complejos más estables con los iones metálicos, probablemente debido a efectos estereoquímicos, ya que los sustituyentes-etilo son menos voluminosos que los grupos -fenilo del DFBTU. Los resultados se muestran en el gráfico 3.

FUNCIONALIDAD DEL LIGANDO RESPECTO AL PH

Cu (II) = 0.9564 mg/mL
DFBTU = 0.01M

t agitación = 5 min.

VL = VM = 10 mL

No	pH	Cu Total	Cu (acuoso)	Cu (orgánico)	% Extracción	D	log D
1	1.15	9.564	8.301	1.263	13.21	0.152	-0.82
2	1.90	9.564	6.456	3.108	32.50	0.481	-0.32
3	2.40	9.564	5.239	4.325	45.22	0.826	-0.08
4	3.95	9.564	5.104	4.460	46.63	0.874	-0.06
5	5.20	9.564	5.051	4.513	47.19	0.893	-0.05

DEBTU = 0.01M

No	pH	Cu Total	Cu (acuoso)	Cu (orgánico)	% Extracción	D	log D
1	1.15	9.564	8.020	1.544	16.14	0.193	-0.72
2	1.90	9.564	5.743	3.821	39.95	0.665	-0.18
3	2.40	9.564	3.558	6.006	62.80	1.688	0.23
4	3.95	9.564	1.722	7.842	81.99	4.554	0.66
5	5.20	9.564	1.626	7.938	83.00	4.882	0.69

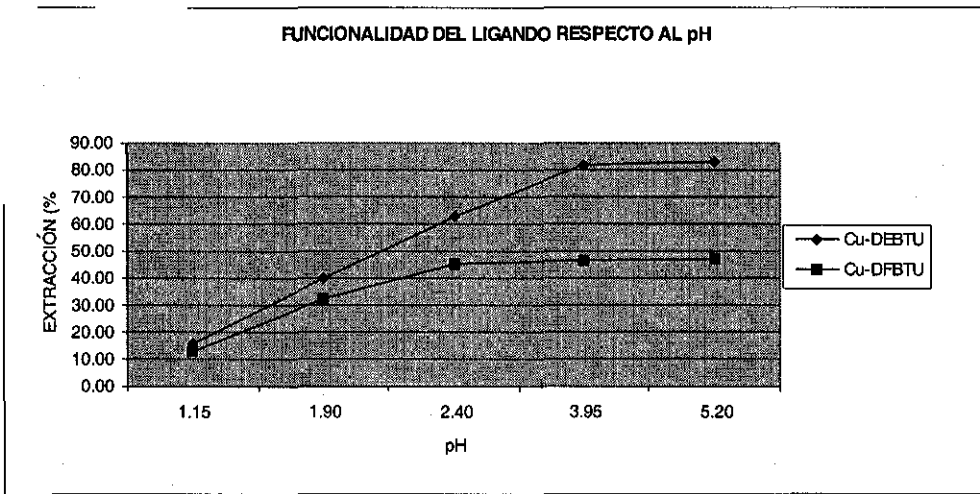


Gráfico N.º 2a

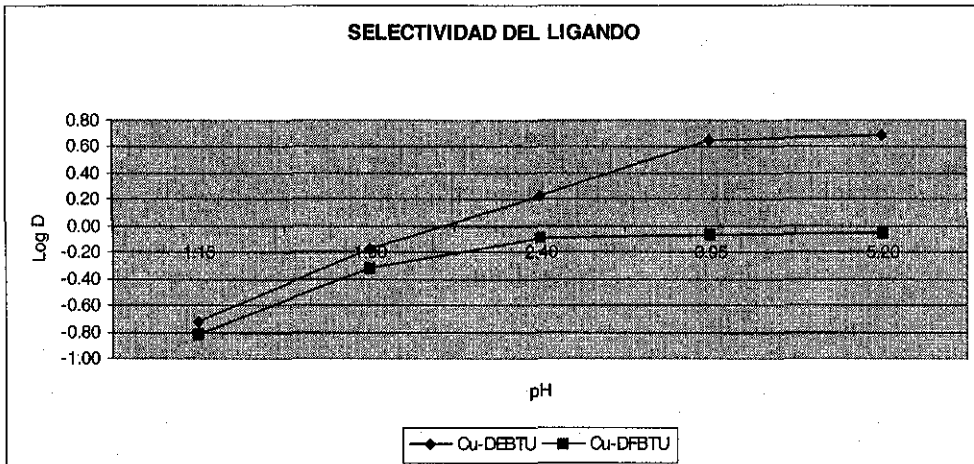


Gráfico N.º 3a

FUNCIONALIDAD DEL LIGANDO RESPECTO AL PH

Ag (I) = 1.0350 mg/mL
DFBTU = 0.01M

t agitación = 5 min.

VL = VM = 10 mL

No	pH	Ag Total	Ag (acuoso)	Ag (orgánico)	% Extracción	D	log D
1	1.07	10.350	6.150	4.200	40.58	0.683	-0.17
2	1.3	10.350	5.300	5.050	48.79	0.953	-0.02
3	2.3	10.350	3.925	6.425	62.08	1.637	0.21
4	3.05	10.350	3.775	6.575	63.53	1.742	0.24
5	5.68	10.350	3.500	6.850	66.18	1.957	0.29

DEBTU = 0.01M

No	pH	Ag Total	Ag (acuoso)	Ag (orgánico)	% Extracción	D	log D
1	1.07	10.350	6.024	4.326	41.80	0.718	-0.14
2	1.3	10.350	0.709	9.641	93.15	13.598	1.13
3	2.3	10.350	0.305	10.045	97.05	32.934	1.52
4	3.05	10.350	0.248	10.102	97.60	40.734	1.61
5	5.68	10.350	0.228	10.122	97.80	44.395	1.65

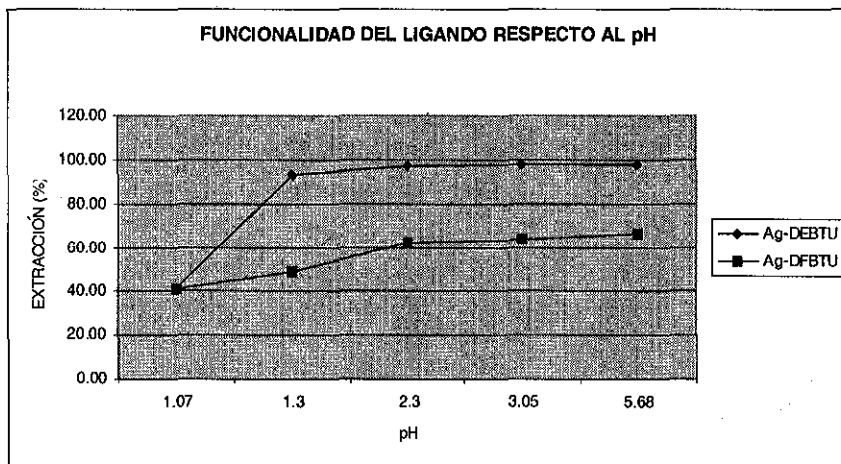


Gráfico N.º 2b

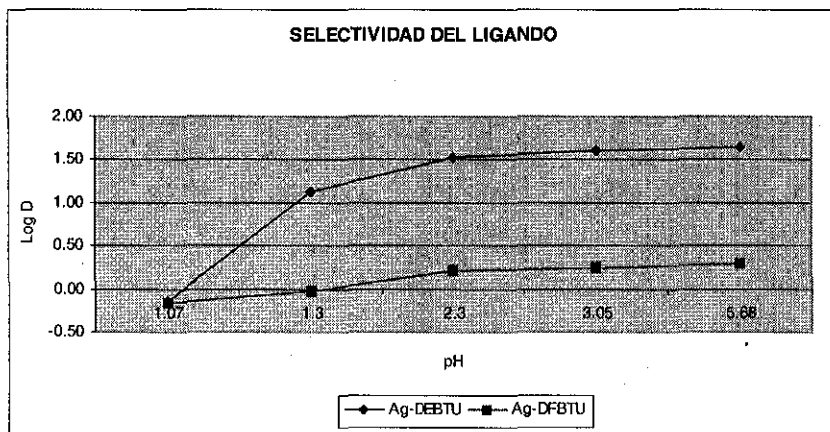


Gráfico N.º 3b

CONCLUSIONES

Es posible el empleo de las benzoiltiureas como extractantes de los iones metálicos ya que forman quelatos muy estables y con alta capacidad de extracción, particularmente cuando se incrementa el pH de la solución a extraer.

Se produce mayor extracción de Ag (I) en comparación con la del Cu (II) para ambos ligandos porque hay una preferencia marcada del átomo de S por los iones de Ag (I).

El ligando más selectivo es el DEBTU ya que forma complejos más estables con iones metálicos similares, probablemente debido a efectos estereoquímicos, ya que los sustituyentes -etilo son menos voluminosos que grupos -fenilo del DFBTU. El grupo fenilo tiene alta densidad electrónica que de alguna forma produce que el flujo de electrones vaya hacia él, generando desprotección del S y por tanto disminuye la estabilidad del complejo metálico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Beyer, Revista colombiana de química vol. 12, No 1, 1983.
- [2] INCITEMI Seminario sobre Intercambio Iónico y Electrodeposición, 1977.
- [3] H. Hartmann, I. Reuther, J. Prakt. Chem., 315, 1973
- [4] L. Beyer, XIII Cong. Lat. Quím., 1978, Lima, Perú. Resumen, p. 58.
- [5] J. Angulo C., *Preparation and properties of copper complexes with chelating ligands*, S.T.U., Bratislava 1993.
- [6] A. Lillo Solvent Extraction/Electrowinning for the cooper industry, cooper 87, vol 3, 1986.
- [7] J. Angulo, M. Valko, G. Ondrejovic, D. Valigura, Proc. 14th Conference on coordination chemistry, smolenice 1993.
- [8] L. Aguilar, *Síntesis de Ligandos tipo N-Aciltiureas y complejos de cobre*, Tesis UNMSM, 1994.
- [9] S. Amer Amézaga, Ingeniería Química, Febrero 1985.
- [10] F. Welcher, *The Analytical uses of EDTA*. Van Nostrand Co. USA., 1965.
- [11] D. Skoog, D. West, *Química Analítica*. Mc. Graw Hill. México. 1989.
- [12] J. Slerakoski, H. Hein. Practical aspects of cooper solvent extraction, cooper 87, vol 3, 1986.
- [13] K. Sutil, Solvent Extraction a key in maintaining cooper production, 190, 1980.
- [14] Hernández Gorriti, Wilfredo. Tesis de Maestría. UNI, 1999.