

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIONES**



Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**Contribución al Diseño de Procesos de Separación con
Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas
Subterráneas Contaminadas con Cr(VI)**

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al
Título de Doctor por la Universidad de Cantabria**

EUGENIO BRINGAS ELIZALDE

DIRECTORAS DE TESIS:

DRA. INMACULADA ORTIZ URIBE

DRA. M^a FRESNEDO SAN ROMÁN SAN EMETERIO

SANTANDER, ABRIL 2008

2. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL SISTEMA DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN

Este capítulo tiene como objetivos parciales: i) la caracterización del sistema de extracción-reextracción, ii) el análisis y modelado del equilibrio de extracción y iii) la selección de la configuración más adecuada de la tecnología de extracción con disolventes asistida con membranas, para llevar a cabo las etapas de separación-concentración de cromo(VI) de otros aniones contaminantes (sulfato y cloruro) inicialmente presentes en las aguas subterráneas motivo de estudio.

2.1. Definición del Sistema de Extracción-Reextracción

En esta sección se define el sistema de extracción-reextracción lo que implica la caracterización del efluente problema así como la selección de los agentes de extracción y reextracción de acuerdo a los objetivos de separación y concentración planteados.

2.1.1. Caracterización del efluente problema

El efluente empleado como caso de estudio en esta Tesis Doctoral consiste en unas aguas subterráneas que contienen cromo(VI) como contaminante principal, otras especies iónicas mayoritarias (sulfato, cloruro y calcio), así como otros elementos presentes en diferentes niveles de concentración. En la Tabla 2.1 se muestran las principales características de las aguas así como las técnicas analíticas utilizadas para su determinación.

De acuerdo a los trabajos y resultados previos del grupo de investigación, el calcio presente en las aguas objeto de estudio debe de ser previamente eliminado ya que cuando se trabaja a valores de pH por encima de la neutralidad se producen precipitados en forma de carbonato y sulfato cálcico que pueden obstruir los poros de las membranas (Calzada, 2004). Para evitar esta influencia, se ha trabajado con disoluciones sintéticas que pretenden simular la composición aniónica de las aguas, teniendo en cuenta únicamente aquellas especies aniónicas mayoritarias (cromo, sulfato y cloruro). Sin embargo en trabajos previos (Calzada, 2004), se demuestra que los resultados obtenidos con aguas reales tratadas previamente mediante intercambio

iónico con el fin de eliminar el calcio, son muy similares a los obtenidos con aguas sintéticas.

Tabla 2.1. Caracterización de las aguas subterráneas.

Propiedad	Valor	Método de Medida
Color	Amarillo	
pH	7,2	pHmetro
Conductividad	11,8 mS/cm	Conductímetro Basic 30 (CRISON)
Componente	Concentración (mg/L)	Método Analítico
Cromo(VI)	500-1356 (9,6-26 mol/m ³)	Espectrofotometría de Absorción Atómica*
Cloruro	300-1032 (10-29 mol/m ³)	Cromatografía Iónica*
Sulfato	960-3214 (10-33 mol/m ³)	Cromatografía Iónica*
Calcio	543	Espectrofotometría de Absorción Atómica*
Carbonato	98,5	TOC (EUROGLAS 1200)
Silicio	14	Espectroscopía por ICP
Aluminio	58	Espectroscopía por ICP
COT	96,8	TOC (EUROGLAS 1200)
DQO	260	Espectroscopía Molecular de Absorción UV - Visible (Spectroquant VEGA 400)

* Descritas en esta sección

La disolución empleada como fase acuosa de alimentación se prepara a partir de los siguientes reactivos: i) cromato de sodio (Na₂CrO₄) suministrado por PANREAC (Panreac, 2008), ii) sulfato de sodio (Na₂SO₄) suministrado por PANREAC (Panreac, 2008) y iii) cloruro de sodio (NaCl) suministrado por PANREAC (Panreac, 2008). Todos estos reactivos tienen una pureza mayor del 99%.

Las proporciones de cromo, sulfato y cloruro en las diferentes disoluciones sintéticas de alimentación empleadas son las mismas que las respectivas proporciones en las aguas subterráneas (Tabla 2.1).

El agua empleada para la preparación de las disoluciones es agua desionizada, obtenida en un equipo Elix 3 (MILLIPORE).

En los diferentes experimentos el pH de la fase acuosa de alimentación se ajusta a valores por debajo de su pH inicial (≈ 8). Dependiendo del valor de pH requerido, el ajuste se realiza con ácido sulfúrico (H_2SO_4) con un grado de pureza del 95–97 % suministrado por PANREAC (Panreac, 2008) o empleando una disolución de ácido sulfúrico 1M.

La concentración de cromo se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones de cloruros y sulfatos se determinaron mediante cromatografía iónica. A continuación se describen las características y las condiciones de análisis para los diferentes métodos analíticos empleados en este estudio.

Espectrofotometría de absorción atómica

El análisis mediante esta técnica proporciona los valores de concentración de cromo total en las disoluciones iniciales y en las muestras recogidas, durante la experimentación, en las fases acuosas de alimentación y de reextracción. El cromo presente en las fases acuosas se encuentra mayoritariamente en su forma hexavalente, pudiendo suponer que los valores obtenidos mediante esta técnica son valores de concentración de cromo(VI).

El equipo empleado es un espectrofotómetro de absorción atómica modelo 3110B de la marca PERKIN ELMER el cual se muestra en la Figura 2.1. Como fuente de emisión externa se emplea una lámpara de cátodo hueco específica para cromo. La concentración de la muestra problema se obtiene por comparación con los patrones de calibrado introducidos. Se emplean como patrones una disolución blanco (sin cromo), y dos disoluciones con concentraciones de cromo de 2,5 y 5 mg/L. Estos patrones se preparan por dilución de una disolución comercial estándar

suministrada por MERCK con una concentración total de cromo de 1 g/L. La calibración se realiza en un intervalo lineal. Las condiciones en las que se realiza el análisis se recogen en la Tabla 2.2.



Figura 2.1. Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 3110B.

Tabla 2.2. Condiciones de análisis en la determinación de la concentración de cromo mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

Parámetro	Valor
Comburente-Combustible	Aire (4 bar)-Acetileno (1bar)
Longitud de onda	357,9 nm
Energía lámpara	77
Slit	0,7 nm
Intensidad lámpara	25 mA
Sensibilidad	0,078 mg/L
Concentración patrón chequeo	4 mg/L
Rango lineal de medida	0-5 mg/L
Caudal de comburente (aire)	2 (Posición Flotador Rotámetro)
Caudal de combustible (acetileno)	3 (Posición Flotador Rotámetro)
Color de llama	Naranja

Cromatografía iónica

La cromatografía iónica permite determinar cuantitativamente los iones presentes en disolución acuosa. Esta técnica se ha empleado en este estudio para determinar la concentración de los iones Cl^- y SO_4^{2-} en las fases acuosas de alimentación y de reextracción.

La Figura 2.2 muestra el cromatógrafo iónico modelo DX-120 de la marca DIONEX que se ha empleado en este trabajo.



Figura 2.2. Cromatógrafo iónico DIONEX DX-120.

La columna cromatográfica empleada es una columna aniónica Ion Pac modelo As9-HC de 4 mm. La columna supresora (SRS, Self Regenerating Supresor) utilizada es una columna modelo P/N 53946 que funciona en modo de recirculación lo cual evita la etapa de regeneración de la misma. El equipo también está dotado de una bomba y una válvula de inyección y dispone de un muestreador automático modelo AS 40 de la marca DIONEX y de un detector de conductividad ASR-ULTRA que mide la conductividad de la muestra eluída en cada momento. Tras la medición, la señal se recoge en la estación de trabajo (software PeakNet) donde se integra y se traduce a unidades de concentración mediante una calibración previa en un rango lineal.

Se emplean como patrones una disolución blanco (sin aniones), y tres disoluciones multicomponente con diferentes valores de concentración de sulfatos y cloruros. Estos patrones se preparan por dilución de disoluciones comerciales estándar suministradas por MERCK con concentraciones de sulfatos y cloruros de 1 g/L. Las condiciones empleadas para llevar a cabo el análisis de los iones sulfato y cloruro en las diferentes muestras acuosas se recogen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de análisis de la técnica de cromatografía iónica para la determinación de la concentración de los iones cloruro y sulfato.

Parámetro	Valor
Eluyente	Na ₂ CO ₃ (9M)
Caudal de eluyente	1 mL/min
Volumen de inyección de muestra	25 µL
Presión	3300 psi
Conductividad línea base	27 µS
Patrones Sulfato	10–30–50 mg/L
Patrones Cloruro	1–6–15 mg/L
Tiempo retención sulfato*	16,5 min
Tiempo retención cloruro*	6 min

*El tiempo de análisis ha de ser suficiente para permitir la elución de los diferentes aniones de la muestra con el fin de evitar interferencias.

En la Figura 2.3 se muestra un cromatograma típico obtenido del análisis de los aniones cloruro y sulfato mediante cromatografía iónica.

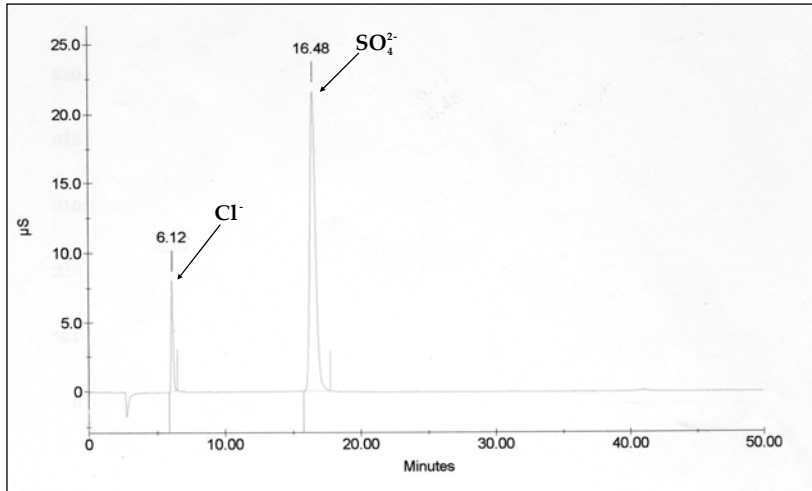


Figura 2.3. Cromatograma obtenido en la medición de sulfatos y cloruros.

2.1.2. Selección de los agentes de extracción y reextracción

Las características que ha de tener un agente extractante para que sea eficaz en un proceso de extracción en química analítica difieren bastante de las necesarias para operaciones de recuperación de metales a gran escala, especialmente en lo referente a la continuidad y economía del proceso.

Las características necesarias para que un extractante pueda ser empleado en un proceso de extracción-reextracción a escala industrial son las siguientes:

- Capacidad de extraer selectivamente el metal deseado de la disolución que lo contiene.
- Permitir la reextracción del metal en una disolución en la que pueda ser concentrado.
- Ser estable a las condiciones del proceso pudiendo ser reutilizado en el mismo.
- No ser inflamable, tóxico ni carcinogénico.
- Ser soluble en un diluyente orgánico de bajo valor añadido.

- Presentar altas velocidades de extracción y reextracción con el fin de minimizar el tamaño del equipo necesario.
- No formar emulsiones estables.
- Tener un coste aceptable.
- Ser un producto comercialmente disponible.

Normalmente, ningún extractante presenta todas las características anteriores, sin embargo, un extractante eficaz ha de poseer un buen equilibrio entre todas las propiedades citadas. Ningún extractante es selectivo para un único metal bajo cualquier condición, pero sí puede serlo en unas condiciones de operación determinadas. Por tanto, la selectividad de la extracción dependerá tanto de las características físico-químicas del efluente a tratar, como de las condiciones de operación.

La selección de un extractante selectivo requiere el conocimiento del sistema en el que se va a llevar a cabo la extracción. Los principales parámetros que se han de conocer para seleccionar un agente extractante son: la especie que se desea extraer, el rango de concentración en el que se encuentra, el pH del medio y la presencia de especies que puedan competir con la especie objetivo.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es la separación y concentración de cromo(VI) de forma selectiva minimizando la co-extracción de sulfatos y cloruros (especies aniónicas competitivas). El cromo(VI), en disolución acuosa da lugar a diferentes especies aniónicas (con el mismo estado de oxidación) dependiendo de cual sea la concentración y el pH de la disolución. Es necesario por tanto, conocer dichas condiciones con el fin de evaluar cual es la especie mayoritaria de cromo(VI) presente en la disolución (Rao y Sastri, 1980). La Figura 2.4 muestra el diagrama de especiación para cromo(VI) en disolución acuosa en función del pH y de la concentración total (Rivero et al., 2004).

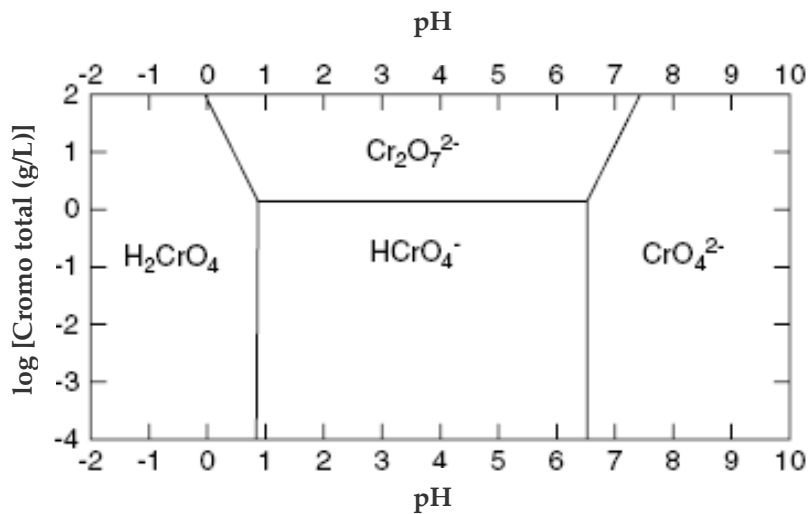


Figura 2.4. Diagrama de especiación del cromo(VI) en agua en función del pH y de la concentración total.

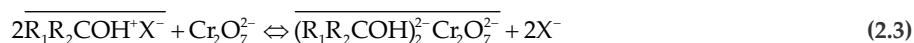
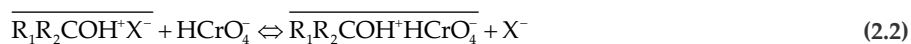
De acuerdo a la Figura 2.4 se puede decir que a pH básico la única especie presente es el cromato (CrO_4^{2-}) mientras que a pH ácido coexisten tres especies: bicromato (HCrO_4^-), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y ácido crómico (H_2CrO_4). La abundancia de cada una de estas especies dependerá del rango de pH y concentración de cromo en el que se esté trabajando.

Las aguas subterráneas objeto de estudio tienen un pH aproximadamente neutro (7,2). En este estudio se decide trabajar a pH ácido ya que, así se evita la posible precipitación de cualquier impureza que provocaría el ensuciamiento de los contactores de membranas empleados para tratar las aguas contaminadas (posible precipitación del calcio no eliminado en una etapa previa). Según el diagrama de especiación de la Figura 2.4, trabajando a pH ácido y mayor que 1 las únicas especies de cromo(VI) presentes son el bicromato y el dicromato independientemente de la concentración total de cromo. Por tanto, es necesario seleccionar un agente extractante capaz de extraer dichas especies de forma selectiva minimizando la extracción de los aniones sulfato y cloruro.

Los agentes extractantes que se utilizan para llevar a cabo la extracción selectiva de cromo hexavalente en medio ácido se pueden clasificar en tres grandes grupos: las cetonas, los extractantes solvatantes o neutros y las aminas (Rao y Sastri, 1980).

Cetonas

Las cetonas son reactivos capaces de extraer cromo(VI) en medio ácido siendo la metil isobutil cetona el extractante más utilizado dentro de este grupo. El mecanismo de extracción de cromo mediante cetonas incluye una etapa de protonación seguida de una reacción de intercambio iónico. La extracción mediante cetonas en medio ácido se puede describir a través de las siguientes reacciones (Rao y Sastri, 1980):



donde $\overline{R_1R_2CO}$ representa la cetona y HX el ácido que interviene en la formación del complejo intercambiador $\overline{R_1R_2COH^+X^-}$. La eficacia de la extracción depende del medio ácido empleado ya que las propiedades del complejo intercambiador son diferentes dependiendo del ácido que intervenga en su formación (Katz et al., 1962).

La mayor parte de las aplicaciones que se encuentran en la literatura pertenecen al campo de la química analítica siendo muy escasas las referencias relacionadas con el tratamiento de efluentes industriales o de aguas subterráneas contaminadas.

Extractantes solvatantes o neutros

Estos compuestos son capaces de extraer especies neutras y especies aniónicas en medio ácido. La extracción está basada en la interacción entre un grupo donante de electrones (normalmente un grupo fosfínico o fosfórico) y un grupo aceptor de electrones (el ión o molécula que se solvata y es extraído). La extracción

tiene lugar por un mecanismo de solvatación mediante el cual la molécula de extractante es rodeada por el soluto dando lugar a un intermedio orgánico. Se puede decir que no existe reacción química sino que es un fenómeno de tipo físico basado en fuerzas moleculares, de ahí que en muchas ocasiones se haya podido describir la etapa de extracción mediante mecanismos de adsorción (Niitsu and Sekine, 1976).

Los extractantes solvatantes mas utilizados en la extracción de cromo(VI) en medio ácido son el TOPO (óxido tri-n-octilfosfínico) (Frites et al., 2005; Huang et al., 1998a; Huang et al., 1998b; Murty et al., 1980), el TBP (tributil fosfato) (Chiha et al., 2006; Choi y Kim, 2005; Ouejhani et al., 2003; Soko et al., 2002; de Juan et al., 1998; Palanivelu et al., 1998), el Cyanex 921 (óxido tri-n-octil fosfínico) (Alguacil et al., 2004; Alguacil et al., 2003), el Cyanex 923 (mezcla de óxidos tri-alkil fosfínicos) (Alguacil et al., 2004; Alguacil y Alonso, 2003; Alguacil et al., 2000) y los éteres corona (Zouhri et al., 1999; Zouhri et al., 1995). El mecanismo general de extracción de especies aniónicas o neutras con extractantes solvatantes en medio ácido viene descrito mediante las siguientes reacciones:



donde $\overline{\text{EXT}}$ representa el extractante solvatante, H^+ son los protones, X^- la especie aniónica, HX la especie neutra y $\overline{\text{EXT} \cdot \text{HX}}$ el complejo organometálico formado como consecuencia de la reacción de extracción.

Diferentes autores han demostrado que la eficacia de la extracción de cromo hexavalente con extractantes solvatantes depende del ácido inorgánico presente en la disolución ya que en función del medio ácido cambia la especie de cromo extraída (Tuck y Walters, 1963).

Aminas

Es el grupo de extractantes más ampliamente utilizado en la extracción de cromo(VI) en medio ácido. Se les conoce también como extractantes aniónicos ya que son selectivos hacia especies aniónicas en disolución. Las aminas utilizadas en la extracción de cromo(VI) pueden ser primarias (Primene JM-T), secundarias (Amberlite LA-2), terciarias (Tri-n-octilamina (TOA), Tri-iso-octilamina (TIOA), Alamine 336, Tri-dodecilamina, Radiamine 6366 y Trilaurilamina) o sales de aminas cuaternarias (Aliquat 336 y Cloruro de tri-n-octil metil amonio). Las más ampliamente utilizadas son las aminas terciarias y las sales de aminas cuaternarias. La Tabla 2.4 muestra los principales trabajos en los que se emplean aminas para la extracción de cromo(VI).

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI).

AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
U(VI), Cr(VI), Tc(VII) NO ₃ ⁻	Primene JM-T Amberlite LA-2 Trilaurilamina	NaOH	Chiarizia, 1991
U(VI), Cr(VI), Tc(VII) NO ₃ ⁻	Primene JM-T Amberlite LA-2 Trilaurilamina	-----	Chiarizia et al, 1992
50-6000 mg/L Cr(VI) 1500 mg/L SO ₄ ²⁻ pH=1,5	Amberlite LA-2	NaOH (3 M)	Ho y Poddar, 2001

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI) (Continuación).

AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
2 g/L Cr(VI) Diferentes [H ₂ SO ₄]	Tri-n-octilamina (TOA)	NaOH (0,5 M)	Deptula, 1968
300 mg/L Cr(VI) TiO ₂	Alamine 336	Na ₂ CO ₃	Bonsack, 1970
2-8 g/L Cr(VI) pH=1-6	Alamine 336 Aliquat 336	-----	Zumer et al., 1974
Cr(VI) Cu(II)	Aliquat 336 LIX 64N	-----	Forrest y Hughes, 1975
100 mg/L Cr(VI) pH=1,6	Tri-dodecilamina	NaOH (0,1 M)	Hochhauser y Cussler, 1976
100 mg/L Cr(VI) Cd(II), Cr(III)	Alamine 336 Aliquat 336	NaCl, H ₂ SO ₄ NH ₄ Cl CH ₃ COONa	Loiacono et al., 1985 Molinari et al., 1989
100 g/m ³ Cr(VI) SO ₄ ²⁻ pH=1,6	TOA	LiOH (0,1-0,5 M)	Mori et al., 1990
1000 mg/L Cr(VI)	Tri-iso-octilamina (TIOA)	-----	Huang et al., 1991a
20 mg/L Cr(VI) HCl, HBr, HNO ₃	TIOA	-----	Huang et al, 1991b
20 mg/L Cr(VI) 1 mol/L Cl ⁻	TIOA	-----	Huang et al., 1992

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI) (Continuación).

AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
1-200 mg/L Cr(VI)	Aliquat 336	NaOH (10^{-5} -0,1 N)	Salazar et al., 1992a Salazar et al., 1992b
Cr(VI), Cu(II), Fe(II) Zn(II)	Alamine 336	-----	Kumar et al., 1993
100 mg/L Cr(VI) 500 mg/L Cu(II)	TOA	-----	Yun et al., 1993
50-500 g/m ³ Cr(VI)	Aliquat 336	-----	Alonso et al., 1994
200-300 mg/L Cr(VI) H ₂ SO ₄	Aliquat 336	NaOH (3 N)	Fraser et al., 1994
200 mg/L Cr(VI) 4-12 mmol/L SO ₄ ²⁻ pH=2-7	TOA	-----	Horn et al., 1994
Cr(VI)	TOA	NaOH	Ye et al., 1995
500 mg/L Cr(VI)	Aliquat 336	NaCl (1 M)	Ortiz et al., 1996a Ortiz et al., 1996b Ortiz et al., 2005
Cr(VI), Cu(II), Zn(II)	TOA	H ₂ SO ₄ (2 M) NaOH (0,1 M)	Yang et al., 1996a Yang et al., 1996b
64 mg/L Cr(VI) Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Zn, Ni, Pb pH=5,7-7,1	Aliquat 336	NaCl (1M)	Alonso et al., 1997a Alonso et al., 1999

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI) (Continuación).

AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
2,5-8 g/L Cr(VI) Na, Zn, Cd, K pH ácido	TOA	-----	Chaudry et al., 1997
100-6000 mg/L Cr(VI) 100-5000 mg/L Cu(II) 10-100 mg/L Zn(II) pH=2,5-4,4	TOA	-----	Chilukuri et al., 1998
Cr(VI) Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Aliquat 336	NaOH (1 M)	Lo y Shiue, 1998
Cr(VI)	Aliquat 336	-----	Datta y Agarwal, 1999
2 10 ⁻³ mol/L Cr(VI) 0,1 mol HCl	TOA	-----	Kozlowski, 2007
0,00192 – 0,027 mol/ L Cr(VI)	Rdiamine 6366 (terciaria)	-----	Harrington y Stevens, 2000 Youn et al., 2000 Harrington y Stevens, 2001
75-1000 mg/L Cr(VI) pH=5,5-11	Aliquat 336	NaOH	Banerjea et al., 2000 Banerjea et al., 2001
Cr(VI)	Aliquat 336	NaOH	Bhowal y Datta, 2001

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI) (Continuación).

AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
50 mg/L Cr(VI) pH<4,5 H ₂ SO ₄	Aliquat 336 Alamine 336	-----	Vincent y Guibal, 2000 Vincent y Guibal, 2001
3,85 10 ⁻⁵ -5,77 10 ⁻⁴ mol/L Cr(VI) pH=2-10	Aliquat 336	-----	Castillo et al., 2002
25-1000 mg/L Cr(VI) pH=9-12	Aliquat 336	HCl NaCl	Hossain y Ru, 2002
1 mg/L Cr(VI) HCl Zn(II), Cd(II), Fe(III)	TOA	-----	Kozlowski y Walkowiak, 2002
50-200 mg/L Cr(VI) pH=3	Aliquat 336	-----	Park et al., 2002
Cr(VI)	TOA	-----	Ding et al., 2004 Ding et al., 2005
Cr(VI), Zn(II), Cd(II) HCl	TOA Aliquat 336	NaOH (0,1 M)	Kozlowski y Walkowiak, 2004 Kozlowski y Walkowiak, 2005
250 mg/L Cr(VI) Ni, Cu, Zn, Cl ⁻	Cloruro de tri-n-octil metil amonio (TOMAC)	NaOH (1 M)	Nishihama et al., 2004
0,1 M Cr(VI) pH=1-6 SO ₄ ²⁻	TOA	(NH ₄) ₂ CO ₃ (0,1 M)	Sadoun y Hassaine-Sadi, 2004

Tabla 2.4. Aplicaciones en las que se emplean aminas como extractantes de cromo(VI) (Continuación).

AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS			
Efluente	Extractante	Reextractante	Referencia
1-10 mg/L Cr(VI) 0,75-1 mol/L SO ₄ ²⁻ pH=1-7	Alamine 336 Aliquat 336	NaOH (0,025 M)	Senol, 2004
700 mg/L Cr(VI) pH=1-6	Bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)	NaOH (0,1 M)	Venkateswaran y Palanivelu, 2004
700 mg/L Cr(VI) Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ pH=7,3	Aliquat 336	NaCl	Galán et al., 2005 Galán et al., 2006
Cr(VI) HCl	Alamine 336 Aliquat 336	-----	Someda et al., 2005
Cr(VI), Mo(VI) pH=2	Alamine 336 Aliquat 336 TOA	NaOH	Chakraborty et al., 2005a Chakraborty et al., 2005b Chakraborty et al., 2006
5000 mg/L Cr(VI) pH ácido	Alamine 336	NaOH	Ashraf y Mian, 2006

Como se puede observar en la Tabla 2.4 las aminas más ampliamente utilizadas en la extracción de cromo(VI) son las aminas terciarias y las cuaternarias. De entre las aminas terciarias cabe destacar el Alamine 336 (tri-octil/decil amina) y el TOA (tri-n-octilamina) mientras que el Aliquat 336 (mezcla comercial de cloruros de trialquilmetil amonio) es el derivado de una amina cuaternaria más importante de las empleadas en la extracción de cromo(VI).

De los posibles grupos de extractantes citados anteriormente que se pueden emplear para extraer selectivamente cromo(VI), es necesario seleccionar aquel con el que previsiblemente, se puedan obtener mejores resultados. La selección del agente de extracción para llevar a cabo la separación selectiva de cromo(VI) en medio ácido se realizó de acuerdo a varios criterios: i) eficacia de extracción, ii) análisis de antecedentes y iii) relación disponibilidad comercial/coste.

El primer paso fue decidir si se seleccionaba un extractante solvatante o una amina ya que las cetonas se descartan por la escasez de aplicaciones en el campo del tratamiento de efluentes industriales. Según Vincent y Guibal (2000), la extracción de cromo(VI) está más favorecida con aminas que con extractantes neutros tanto desde el punto de vista cinético como de equilibrio. Estos autores afirman que con las aminas es posible una extracción total de cromo mientras que con los extractantes neutros el equilibrio está controlado por el volumen de extractante empleado. Este hecho, unido a que el número de aplicaciones que se encuentra en la bibliografía relativa a la extracción de cromo(VI) con aminas es significativamente superior, al número de referencias en las que se emplean extractantes solvatantes, condujo a la selección de una amina como extractante selectivo para cromo(VI).

Las aminas más ampliamente utilizadas en la extracción de cromo(VI) son las terciarias y las cuaternarias. La diferencia fundamental entre ambos tipos de extractantes es que las aminas cuaternarias permiten la extracción de cromo y en general de aniones tanto en medio ácido como en medio básico. Sin embargo, las aminas terciarias únicamente son eficaces para extraer cromo(VI) en medio ácido. Esto es debido a que ambos tipos de aminas extraen aniones mediante mecanismos de extracción diferentes.

Mecanismo de extracción: aminas cuaternarias

La extracción de un soluto mediante una amina cuaternaria tiene lugar mediante un mecanismo de intercambio iónico (Alonso et al., 1994):



donde X^- representa la especie aniónica que se desea extraer.

Mecanismo de extracción: aminas terciarias

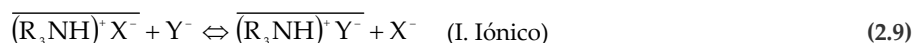
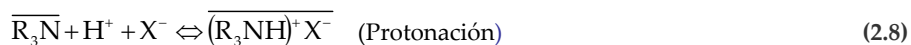
Las aminas terciarias contienen un átomo de nitrógeno que actúa como una base capaz de reaccionar con una gran cantidad de ácidos tanto inorgánicos como orgánicos para formar sales de amina. A su vez, estas sales pueden reaccionar con otros aniones a través de un mecanismo de intercambio iónico (Henkel_Corporation, 1990).

La extracción de aniones mediante aminas terciarias puede tener lugar por mecanismos de protonación (Senol, 2004):



donde $\overline{R_3N}$ representa la amina terciaria, H^+ los protones, X^- la especie aniónica que se desea extraer y $\overline{(R_3NH)^+ X^-}$ los complejos organometálicos.

En otras ocasiones la extracción tiene lugar a través de mecanismos combinados de protonación e intercambio iónico:



En este último mecanismo para llevar a cabo la protonación es necesaria la presencia de un ácido inorgánico HX siendo Y^- la especie a extraer.

Como se puede apreciar en los mecanismos de extracción para las aminas terciarias, reacciones (2.7) y (2.8), los protones participan activamente en la extracción de los aniones y por tanto un pH ácido permitirá conseguir mayores porcentajes de extracción.

Por el contrario, en el caso de la extracción de aniones con aminas cuaternarias los protones no participan directamente en el mecanismo de extracción (reacción 2.6) aunque dependiendo del pH, la especie en disolución puede cambiar pudiendo verse afectada la eficacia de la extracción. En el caso de la extracción de cromo(VI) con aminas cuaternarias, si se trabaja a pH ácido las especies a extraer

serán el dicromato y/o bicromato (dependiendo del pH y la concentración total de cromo), mientras que si se trabaja a pH básico la única especie a extraer será el cromato. Chakraborty et al., (2005b) demuestran experimentalmente que la extracción de cromo(VI) con Aliquat 336 (sal de amina cuaternaria) es más efectiva cuando la especie mayoritaria es el HCrO_4^- lo cual ocurre a pH ácido y baja concentración de cromo. Resultados similares fueron obtenidos por Venketeswaran y Palanivelu., (2004) trabajando con bromuro de tetrabutilamonio (TBAB). La Figura 2.5 muestra la variación del porcentaje de extracción de cromo(VI) para diferentes valores de pH de la fase acuosa cuando se emplean Alamine 336 (amina terciaria) y Aliquat 336 (amina cuaternaria) como agentes extractantes (Senol, 2004).

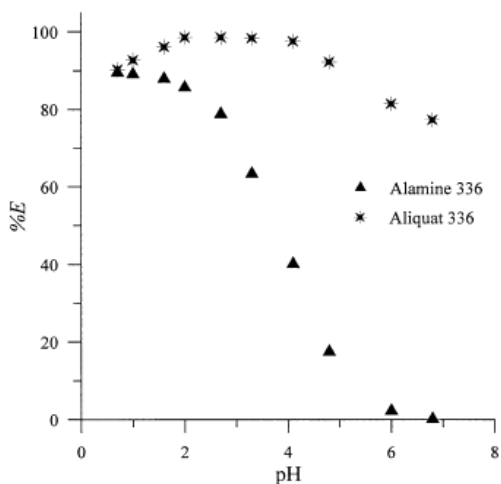


Figura 2.5. Isotermas de extracción de cromo(VI) con Alamine 336 y Aliquat 336 ($[\text{Cr}]_{\text{inicial}}=5,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (Senol, 2004).

Las isotermas que se muestran en la Figura 2.5 ilustran el análisis realizado a partir de los mecanismos de extracción descritos anteriormente. Se puede observar que cuanto mayor es el pH menor es porcentaje de extracción, siendo la influencia mucho mayor para el Alamine 336 que para el Aliquat 336 como cabe esperar.

Tal y como se ha descrito anteriormente, la extracción de cromo(VI) se lleva a cabo a pH ácido para evitar posibles precipitados en los contactores de membrana. Según las isotermas de la Figura 2.5, los extractantes Aliquat 336 y Alamine 336 son

adecuados para extraer cromo(VI) a pH ácido. Sin embargo, el Aliquat 336 es un cloruro de una amina cuaternaria que requiere del empleo de cloruro sódico como agente reextractante. Esto hace, que la fase acuosa de reextracción concentrada en cromo(VI) contenga cloruro pudiendo limitar el uso de dicha disolución en la industria de tratamiento superficial (Galán et al., 1994). Con el fin de evitar la presencia de cloruro se decide descartar el Aliquat 336 como agente extractante optando por la selección de una amina terciaria.

Según Ding et al., (2004; 2005) las aminas terciarias permiten alcanzar porcentajes de extracción de cromo(IV) en medio ácido superiores al 99%. En la Tabla 2.4 se puede observar que los extractantes comerciales basados en aminas terciarias más ampliamente usados son el TOA y el Alamine 336. En esta Tesis Doctoral se seleccionó como agente extractante el Alamine 336 (COGNIS) por su elevada eficacia contrastada en la bibliografía, así como por motivos de coste y disponibilidad.

Una vez seleccionado el agente extractante se seleccionó el agente reextractante. COGNIS recomienda la utilización de sales inorgánicas como NaCl, Na₂CO₃ y (NH₄)₂SO₄ o compuestos fuertemente básicos como el NaOH. En la bibliografía la mayor parte de los autores que emplean Alamine 336 en la extracción de cromo(VI) llevan a cabo la etapa de reextracción con disoluciones de NaOH. McDonald y Bajwa (1977) observaron una reextracción de cromo superior al 99,5 % trabajando con Alamine 336 como extractante y una disolución 4 M de NaOH como reextractante. Por estas razones se decide emplear como agente de reextracción hidróxido sódico.

2.2. Análisis y Modelado del Equilibrio de Extracción

En este apartado se ve a llevar a cabo el análisis y modelado del equilibrio de extracción cuyos parámetros se emplearán más adelante para llevar a cabo el modelado matemático del proceso de separación-concentración. Previamente se describen el sistema y procedimiento experimental empleados. Finalmente, se incluye un análisis de la influencia de las especies competitivas (sulfato y cloruro) en la extracción de cromo(VI), con el objetivo de evaluar como afectan al mecanismo de extracción.

2.2.1. Descripción del sistema experimental

En el proceso de extracción–reextracción mediante tecnologías de extracción con disolventes en contactores de membrana intervienen tres fases fluidas o corrientes: i) la fase acuosa de alimentación que contiene las diferentes especies de cromo(VI) (HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a pH ácido) así como los aniones competitivos sulfato y cloruro, ii) la fase orgánica, que contiene el agente extractante selectivo y, iii) la fase acuosa de reextracción que contiene el agente reextractante.

Fase acuosa de alimentación

Como fase acuosa de alimentación se emplean disoluciones sintéticas con las características mencionadas en la Sección 2.1.1.

Fase orgánica

Una vez seleccionados los agentes de extracción y de reextracción (Sección 2.1.2), es necesario formular la fase orgánica que se va a emplear en proceso de separación-concentración. La fase orgánica consiste en la mezcla de un extractante diluido en un disolvente de baja densidad, bajo coste y que no afecte al proceso de extracción. Aunque el uso del extractante puro sería ventajoso en términos de cantidad de metal transferida, algunos extractantes son muy viscosos en estado puro, lo que conduce a velocidades de transferencia de masa bajas e incluso a la precipitación de los complejos metálicos extraídos. Además cabe añadir que el uso de un extractante puro aumentaría mucho los costes de operación del proceso.

En la formulación de la fase orgánica además del agente extractante y el disolvente, se suelen añadir otros componentes que garantizan la estabilidad de la misma. En este estudio se empleará la tecnología de pertracción en emulsión (EPT) que requiere de la formación de una emulsión inestable entre la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción. Ho y Poddar (2001) recomiendan la siguiente formulación de la fase orgánica para extraer cromo(VI) en medio ácido empleando la tecnología EPT:

- Alamine 336, agente extractante (10 % v/v)
- 1-Dodecanol, agente modificador (1 % v/v)
- Pluronic PE 3100, surfactante (3 % v/v)
- Isopar L Fluid, disolvente

Alamine 336 (COGNIS) es el nombre comercial de una mezcla de aminas terciarias constituidas por grupos alquílicos C₈ y C₁₀ cuyas características principales se muestran en la Tabla 2.5 (Cognis, 2008). Además del agente extractante se utiliza 1-Dodecanol (CH₃(CH₂)₁₁OH, MERCK) como agente modificador. Este compuesto se añade con el fin de evitar la formación de terceras fases. En la Tabla 2.6 se recogen las principales propiedades del 1-Dodecanol (Merck-Chemicals, 2008). Para ampliar la información sobre ambos productos se pueden consultar las hojas de seguridad incluidas en la versión electrónica de la Tesis Doctoral (Carpeta Hojas de Seguridad).

Tabla 2.5. Propiedades del agente extractante Alamine 336.

Parámetro	Valor
Estado (T=20 °C)	Líquido
Color	Amarillo pálido
Riqueza	> 95 %
Peso molecular promedio	392 g/mol
Densidad	810 Kg/m ³
Viscosidad	23 CPS (40° C) 11 CPS (86° C) 6 CPS (140° C)
Solubilidad (g amina/100 g agua)	< 5 ppm
Temperatura flash (ASTM)	179° C
Punto de fusión (ASTM)	-54° C

Tabla 2.6. Propiedades del agente modificador 1-Dodecanol.

Parámetro	Valor
Estado (T=20 °C)	Sólido
Riqueza	> 98 %
Peso molecular promedio	186,34 g/mol
Densidad	830 Kg/m ³
Punto de ebullición	260 – 262 °C
Punto de fusión	24 -27 °C
Solubilidad en agua	Insoluble

En el apartado 2.3 se selecciona de forma razonada la configuración de la tecnología de extracción líquido-líquido en contactores de membrana que se emplea en el análisis cinético del proceso de separación-concentración. La configuración que se utilizará en la sección de evaluación técnica es la de pertracción en emulsión en la cual, la fase orgánica se ha de mezclar con la fase acuosa de reextracción para formar una emulsión. Por esta razón, es necesario añadir a la fase orgánica un agente surfactante con el fin de mantener la estabilidad de la emulsión. El surfactante ayuda a la formación inicial de la emulsión disminuyendo la tensión interfacial entre las fases.

En este trabajo se ha empleado Pluronic PE 3100 (BASF), un copolímero de bloque que actúa como surfactante no iónico. Está constituido por un grupo central de polipropilenglicol que está rodeado por dos grupos de polietilenglicol. El porcentaje de polietilenglicol en la molécula es del 10%. En la Tabla 2.7 se recogen las principales características del Pluronic PE 3100. La hoja de seguridad de este producto se incluye en la versión electrónica de la Tesis Doctoral.

Tabla 2.7. Propiedades del agente surfactante Pluronic PE 3100.

Parámetro	Valor
Estado (T=20 °C)	Líquido
Riqueza	Puro
Peso molecular promedio	1000 g/mol
Densidad(T=23 °C)	1020 Kg/m ³
Punto de fusión	-15 °C
Viscosidad (23 °C, Brookfield)	175 mPa·s
Tensión superficial (1 g/l en agua destilada, T=23 °C)	44 mN/m
Solubilidad en agua	Insoluble
Temperatura Flash (ASTM)	> 100° C

Finalmente, como agente disolvente de los distintos componentes de la fase orgánica se emplea Isopar L Fluid (ExxonMobile Chemical), un hidrocarburo iso-parafínico sintético. En la Tabla 2.8 se muestran las principales propiedades de este disolvente. La hoja de seguridad de este producto está incluida en la versión electrónica de la Tesis Doctoral (ExxonMobil Chemical, 2008).

Tabla 2.8. Propiedades del disolvente Isopar L Fluid.

Parámetro	Valor
Estado (T=20 °C)	Líquido
Densidad(T=15,6°C)	767 Kg/m ³
Punto de fusión	< -60 °C
Solubilidad en agua	Insoluble
Temperatura Flash (ASTM)	62 °C

Equipo experimental

Una vez definido el sistema de extracción-reextracción se lleva a cabo el análisis y modelado del equilibrio de extracción. Previamente se determina el tiempo de contacto necesario para que el sistema alcance el equilibrio y se analiza la influencia de las especies aniónicas competitivas, sulfatos y cloruros en la extracción de cromo(VI) como un paso previo al modelado del equilibrio de extracción. Para llevar a cabo este análisis se han realizado diferentes grupos de experimentos basados en tecnologías de extracción líquido-líquido dispersiva (convencional). A continuación se describe el sistema experimental empleado para la realización de dichos experimentos.

La tecnología de extracción líquido-líquido convencional requiere un contacto eficaz entre las fases líquidas empleadas (fase acuosa de alimentación y fase orgánica en este caso). Por ello es necesario utilizar un sistema de agitación que garantice la dispersión de ambas fases. El equipo empleado para la realización de los

experimentos basados en la tecnología de extracción líquido-líquido dispersiva es el equipo rotatorio SBS modelo ABT-4 de giro completo que se muestra en la Figura 2.6.

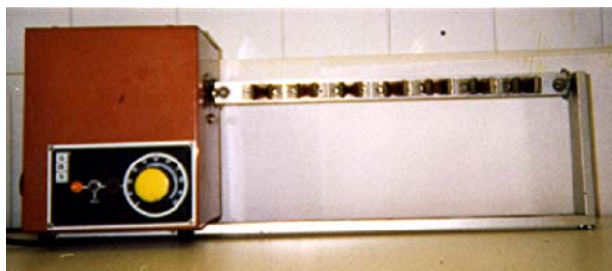


Figura 2.6. Equipo rotatorio SBS modelo ABT-4.

La capacidad del agitador es de 14 tubos de plástico o vidrio con tapón roscado de 50 cm³ de capacidad (tubos Falcom) siendo la velocidad de agitación regulable desde 5 a 140 r.p.m.

El pH de las fases acuosas antes y después de los experimentos se determina con un medidor de pH modelo pH 500 de HANNA INSTRUMENTS, con una medida de pH en el rango de (0-14) con una precisión de $\pm 0,02$ unidades de pH.

2.2.2. Descripción del procedimiento experimental

A continuación se describe la metodología de trabajo general seguida para llevar a cabo los experimentos en equipo rotatorio.

En esta Tesis Doctoral se han realizado diferentes experimentos de extracción en equipo rotatorio: i) experimentos para la determinación del tiempo de contacto necesario para que el sistema alcance el equilibrio, ii) experimentos realizados para determinar la influencia de las especies competitivas (sulfatos y cloruros) en la extracción de cromo(VI) y, iii) experimentos realizados para analizar el equilibrio de extracción.

El primer paso consiste en preparar la fase acuosa de alimentación con las concentraciones de cromo(VI), sulfato y cloruro requeridas (diferentes según el experimento) utilizando los reactivos detallados en la Sección 2.1.1. El pH de la fase acuosa de alimentación se ajusta al valor requerido utilizando H₂SO₄.

A continuación, se prepara la fase orgánica con la composición especificada en la Sección 2.2.1.

Para todos los experimentos realizados en el equipo rotatorio, se mezclan ambas fases en los contactores Falcom utilizando relaciones de volumen fase acuosa/fase orgánica de 1/1 (20 mL/20mL). Se colocan los tubos con las fases fluidas en el equipo rotatorio y se selecciona la velocidad de rotación (140 r.p.m. en todos los casos). Los tubos se cubren con un material opaco que impide el paso de la luz ya que algunos autores así lo recomiendan para evitar que los complejos organometálicos formados durante la extracción se vean afectados debido a su carácter fotosensible (Harrington y Stevens, 2000). Una vez finalizado el tiempo de contacto para que ambas fases alcancen el equilibrio (tiempo previamente determinado), se lleva a cabo la decantación de las mismas empleando decantadores de 50 mL. Transcurridos unos 5-10 minutos de decantación, se procede a la separación de las fases tomando una muestra de la fase acuosa de alimentación con el fin de analizar el contenido final en cromo(VI), sulfato y cloruro mediante las técnicas analíticas descritas en la Sección 2.1.1. Para ello puede ser necesario realizar diluciones de la muestra con el fin de que la concentración se encuentre dentro del rango de medida de la técnica analítica correspondiente. En todos los casos se mide el pH de equilibrio de la fase acuosa.

2.2.3. Determinación del tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio en la etapa de extracción

Antes de proceder a analizar y modelar el equilibrio de extracción, es necesario evaluar el tiempo de contacto para el cual, el sistema alcanza el equilibrio. Para ello se realizan dos grupos de experimentos: i) experimentos a tiempos largos (EXP1-3) y ii) experimentos a tiempos inferiores a una hora (EXP4-8). Todos los experimentos se realizan por duplicado con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. La Tabla 2.9 muestra las condiciones experimentales para ambos grupos de experimentos.

Tabla 2.9. Condiciones de los experimentos utilizados para la determinación del tiempo del contacto para el cual el sistema alcanza el equilibrio.

		EXP1-3	EXP4-8
Fase Acuosa Alimentación	[Cr ⁺⁶] (mol/m ³)	9,6	9,6
	[SO ₄ ²⁻] (mol/m ³)	10,4 (*)	10,4 (*)
	[Cl ⁻] (mol/m ³)	8,5	8,5
	pH	1,5	
Fase Orgánica		Sección 2.2.1	
Tiempo Contacto		1-3-6 h	5-10-20-40-60 min

(*) El valor de concentración de sulfatos se verá modificado ya que el ajuste de pH se realiza con ácido sulfúrico.

Los experimentos se realizan siguiendo el procedimiento experimental descrito en la Sección 2.2.2. El tiempo de contacto se determina teniendo únicamente en cuenta la extracción de cromo(VI) sin embargo de forma puntual, se analiza el contenido en sulfato y cloruro para evaluar si para dicho tiempo la extracción de ambos aniones ha alcanzado el equilibrio. A partir de los valores de concentración iniciales y finales se calcula el porcentaje de extracción a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Extracción } A^- = \frac{[A^-]_{\text{inicial}} - [A^-]_{\text{equilibrio}}}{[A^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (2.10)$$

donde A⁻ representa la especie aniónica que es extraída

En la Tabla 2.10 se muestran los resultados de los experimentos realizados a tiempos superiores a 1 hora.

Tabla 2.10. Porcentaje de extracción de cromo(VI) en los experimentos EXP1-3.

	t (h)	[Cr] _{inicial} (mol/m ³)	[Cr] _{eq} (mol/m ³)	pH _{eq}	% Extracción Cr(VI)
EXP1	1	9,27	0,79	2,29	91,4
EXP2	3	9,27	1,83	2,30	80,3
EXP3	6	9,27	3,96	2,50	57,3

Como se puede observar en la Tabla 2.10, a medida que aumenta el tiempo de contacto disminuye el porcentaje de extracción de cromo. Una posible explicación a este fenómeno se puede encontrar en la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar cuando el cromo hexavalente se reduce a cromo(III) al oxidar la fase orgánica.

A tiempos cortos, como la reacción de extracción del cromo(VI) con Alamine 336 es muy rápida, la reacción redox se puede considerar despreciable. Sin embargo, a tiempos de contacto mayores se produce una competencia entre la reacción de extracción y la reacción redox. Esto hace que parte del cromo en vez de ser extraído sea reducido a cromo(III) que como especie catiónica, no puede ser extraído por el Alamine 336 haciendo que el porcentaje de extracción sea menor a medida que adquiere importancia la reacción redox.

Esta hipótesis se ve reforzada empíricamente ya que en los experimentos a tiempos largos se observa que la fase acuosa adquiere un color verdoso característico del cromo trivalente.

De acuerdo a los resultados a tiempos largos se decide estudiar lo que sucede a tiempos inferiores a una hora, con el fin de minimizar la influencia de la reacción de oxidación-reducción.

La Tabla 2.11 muestra los resultados de los experimentos realizados a tiempos inferiores a 1 hora.

Tabla 2.11. Porcentaje de extracción de cromo(VI) en los experimentos EXP4-8.

	t (min)	[Cr] _{inicial} (mol/m ³)	[Cr] _{eq} (mol/m ³)	pH _{eq}	% Extracción Cr(VI)
EXP4	5	9,27	0,125	2,33	98,7
EXP5	10	9,27	0,160	2,33	98,3
EXP6	20	9,27	0,289	2,34	97,0
EXP7	40	9,27	0,462	2,35	95,1
EXP8	60	9,27	0,635	2,34	93,5

Como se puede observar en la Tabla 2.11 la extracción disminuye al aumentar el tiempo de contacto como ya se había observado en los experimentos realizados a tiempos superiores a 1 hora. Por tanto a partir de estos resultados se concluye que un tiempo de contacto de 5 minutos es suficiente para que el sistema alcance el equilibrio en la etapa de extracción con respecto al cromo. Este valor de tiempo coincide con el publicado por Harrington y Stevens (2000).

Los resultados anteriores únicamente tienen en cuenta el porcentaje de extracción de cromo. Para analizar el comportamiento de los aniones sulfato y cloruro, se determina el contenido inicial y en el equilibrio de dichas especies en los experimentos para tiempos de contacto de 5 minutos (EXP4) y 6 horas (EXP3). El objetivo es poder evaluar si hay diferencias en el porcentaje de extracción de ambos aniones a tiempos cortos y largos. Los porcentajes de extracción de sulfato y cloruro a las 6 horas de contacto son respectivamente, 67% y 56% mientras que los valores obtenidos tras 5 minutos de contacto son 66% y 53%, respectivamente. Se puede concluir que un tiempo de 5 minutos es suficiente para que el sistema alcance el equilibrio en la etapa de extracción con respecto a las tres especies presentes en disolución, cromo, sulfato y cloruro y por tanto se establece dicho tiempo de contacto para los experimentos en equipo rotatorio.

2.2.4. Análisis de la co-extracción de especies competitivas

El extractante Alamine 336 es un extractante aniónico y aunque ha quedado demostrada su eficacia para extraer cromo(VI) también es capaz de extraer en mayor o menor medida otros aniones presentes en disolución. Las aguas objeto de estudio contienen aniones sulfato y cloruro los cuales son co-extraídos con el cromo hexavalente. Este hecho plantea la necesidad de analizar la co-extracción de dichas especies con el fin de poder emplear la información resultante, en la propuesta de un mecanismo de extracción para el sistema estudiado.

La selectividad de un proceso de separación-concentración es inversamente proporcional a la extracción de especies competitivas que a su vez, depende de la afinidad del extractante por las especies en disolución y también de las variables de operación. No se han encontrado trabajos específicos en los que se analice la afinidad del Alamine 336 por los aniones sulfato y cloruro. Sin embargo, si que existen estudios en los que se analiza la influencia de las variables de operación en la co-extracción de especies competitivas siendo la concentración de cromo(VI) y el pH inicial en la fase acuosa de alimentación, las principales variables que afectan a la extracción de sulfato y cloruro.

Como se describe en la Sección 2.1.2, el pH inicial de la fase acuosa de alimentación tiene influencia sobre el porcentaje de extracción de cromo. Cuando se emplea Alamine 336 la eficacia de la extracción de cromo(VI) es tanto mayor cuanto menor es el pH de la fase acuosa. No se ha encontrado información explícita en la literatura sobre la influencia del pH en la extracción de sulfato y cloruro pero de acuerdo al mecanismo general de extracción del Alamine 336, es previsible que la extracción de ambos aniones se vea influenciada por el pH del medio.

En cuanto a la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) sobre la co-extracción de especies competitivas, Ho y Poddar (2001) demuestran experimentalmente para un sistema de extracción líquido-líquido asistida con membranas en el que se emplea el extractante Amberlite LA-2 (amina secundaria), que el flujo de sulfatos (masa de sulfato extraída por unidad de tiempo y de área de membrana) y por tanto, la selectividad del sistema dependen de la concentración

inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación. La Figura 2.7 ilustra los resultados obtenidos por estos autores.

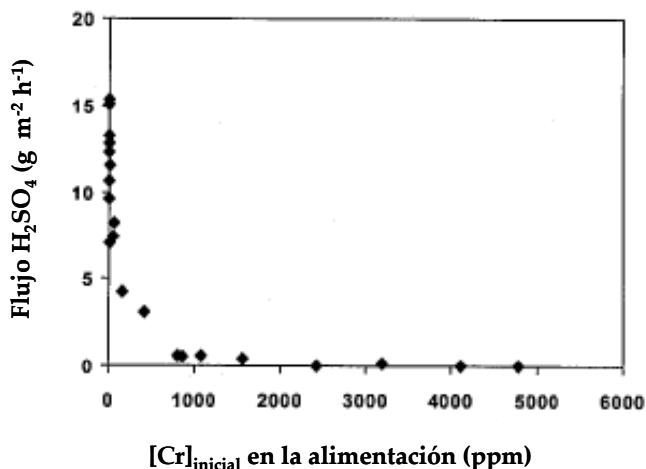


Figura 2.7. Flujo de H₂SO₄ para diferentes valores de la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación (Ho y Poddar, 2001).

En la Figura 2.7 se puede observar que en el rango de concentración entre 100-1000 mg/L, la co-extracción de sulfato depende de la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa y será tanto menor cuanto mayor sea el valor de dicha concentración. Este comportamiento se ajusta al hecho de la gran afinidad que tiene el extractante por los compuestos de cromo hexavalente. Sin embargo, para concentraciones iniciales de cromo(VI) mayores de 1000 mg/L (19 mol/m³) la influencia de dicha variable sobre la extracción de sulfatos se puede considerar despreciable.

Estos autores también analizan experimentalmente como varía el flujo de cromo(VI) al modificar su concentración en la fase acuosa de alimentación (Figura 2.8).

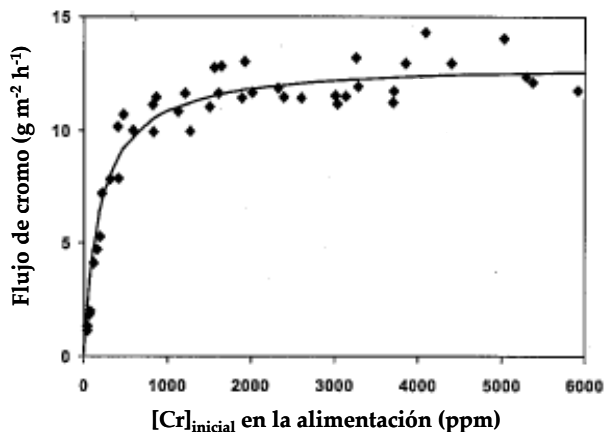


Figura 2.8. Flujo de cromo para diferentes valores de la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación (Ho y Poddar, 2001).

En la Figura 2.8 se puede apreciar que para concentraciones de cromo(VI) inferiores a 1000 mg/L, al aumentar la concentración inicial aumenta el flujo de cromo(VI). Al igual que en el caso del sulfato, para concentraciones de cromo mayores de 1000 mg/L el flujo es independiente de la concentración inicial de este metal.

A diferencia del estudio realizado por Ho y Poddar (2001), en este estudio el efluente problema contiene además de sulfato, aniones cloruro y el extractante empleado es Alamine 336 (amina terciaria) en vez de Amberlite LA-2 (amina secundaria) diferencias por las cuales, se decide analizar la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) sobre la eficacia de la extracción de cromo, sulfato y cloruro y su influencia sobre el mecanismo de extracción. Para ello se realizan tres series de experimentos trabajando con diferentes sistemas: i) sistema binario con cromo y sulfato (EXP9-14), ii) sistema binario con cromo y cloruro (EXP21-26) y iii) sistema ternario con cromo, sulfato y cloruro (EXP15-20).

En la Tabla 2.12 se muestran las condiciones experimentales en las que se realizan los experimentos para determinar la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) en la alimentación sobre el porcentaje de extracción de cromo, sulfato y cloruro (EXP9-26).

Tabla 2.12. Condiciones de los experimentos EXP9-26.

		EXP9-14	EXP15-20	EXP21-26
		Cromo-Sulfato	Cromo-Sulfato-Cloruro	Cromo-Cloruro
Fase Acuosa Alimentación	[Cr ⁺⁶] (mol/m ³)	29-19-15-10-6-2	29-19-15-10-6-2	29-19-15-10-6-2
	[SO ₄ ²⁻] (g/L)*	31 (*)	----- (*)	-----
	[Cl ⁻] (g/L)	-----	25	----- (*)
	pH inicial	1,5		
Ácido ajuste pH		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl
Fase Orgánica		Sección 2.2.1		

(*) El valor de concentración se verá modificado debido al ajuste de pH con el ácido correspondiente

En la Tabla 2.12 se observa que el estudio se lleva a cabo en un rango de concentración de cromo entre 2 y 29 mol/m³ (0,1-1,5 g/L) que es el rango de influencia de dicha variable según la información bibliográfica analizada anteriormente. Se realizaron tres grupos de experimentos: i) experimentos con una fase acuosa de alimentación con cromo y sulfato (EXP9-14), ii) experimentos con una fase acuosa de alimentación con cromo, sulfato y cloruro (EXP15-20) y iii) experimentos con una fase acuosa de alimentación con cromo y cloruro (EXP21-26). Todos los experimentos se han realizado por duplicado siguiendo el procedimiento experimental descrito en la Sección 2.2.2 con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. En estos experimentos se analizó el contenido inicial y final de cromo, sulfato y/o cloruro mediante las técnicas analíticas descritas en la Sección 2.1.1 A partir de los valores de concentración se calcularon los porcentajes de

extracción de cada una de las especies presentes en disolución. El tiempo de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica es de 5 minutos.

La Figura 2.9 muestra los porcentajes de extracción de cromo y sulfato así como el pH de equilibrio para los diferentes experimentos en los que se varía la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación la cual únicamente contiene cromo y sulfato (EXP9-14).

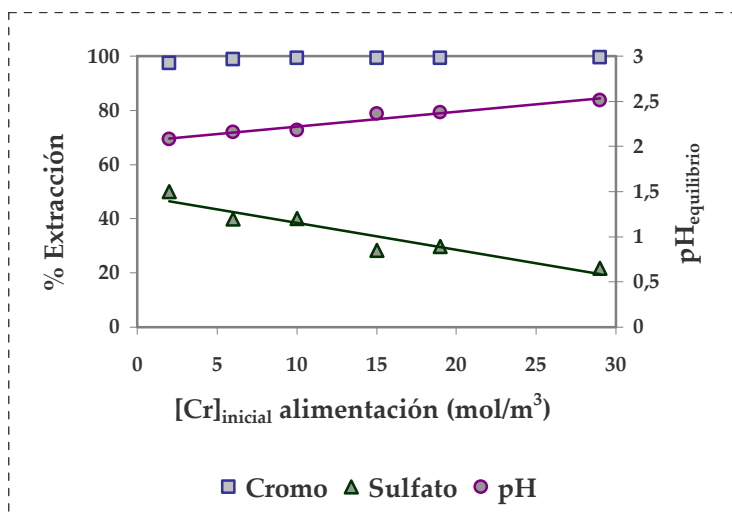


Figura 2.9. Porcentaje de extracción de cromo y sulfato frente a la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación (EXP9-14).

Como se puede observar en la Figura 2.9 la extracción de cromo en el rango de concentración estudiado (2-29 mol/m³) es prácticamente constante (en torno a un 100%) e independiente de la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación. Este hecho se puede explicar de acuerdo a que el extractante es altamente selectivo para el cromo y en todos los casos se encuentra en exceso desde el punto de vista estequiométrico. Sin embargo en el caso de los sulfatos se observa como a medida que aumenta la concentración de cromo inicial en la alimentación, disminuye linealmente el porcentaje de extracción de sulfatos desde un 50% hasta un 22% para concentraciones iniciales de cromo en la alimentación que van desde 2 hasta 29 mol/m³. De forma global, un aumento de la concentración inicial de cromo

en 27 mol/m^3 provoca una disminución en el porcentaje de extracción de sulfatos aproximadamente en un 28%. Al mismo tiempo el pH de equilibrio aumenta cuando aumenta la concentración inicial de cromo o lo que es lo mismo, cuando aumenta la cantidad de cromo extraída. Este hecho permite justificar la participación de los protones en el mecanismo de extracción como ya se había descrito anteriormente.

La Figura 2.10 muestra los porcentajes de extracción de cromo, sulfato y cloruro para los experimentos en los que se varía la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación que contiene los tres aniones (EXP15-20).

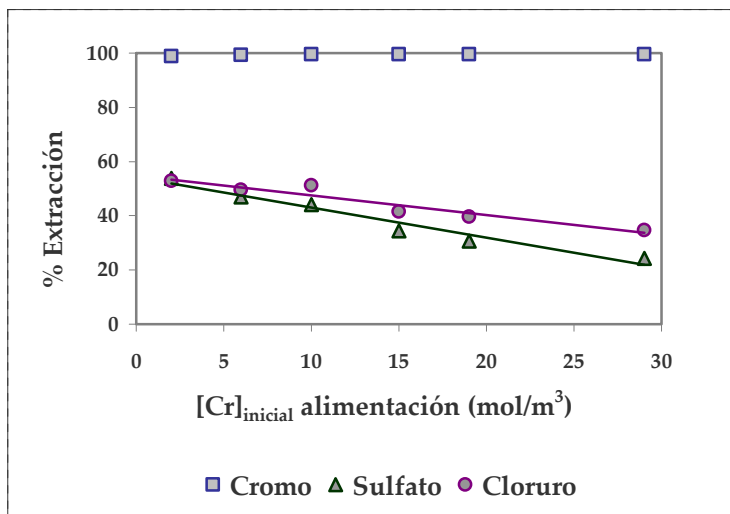


Figura 2.10. Porcentaje de extracción de cromo, sulfato y cloruro frente a la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación (EXP15-20).

Como se puede observar en la Figura 2.10 la extracción de cromo en el rango de concentración estudiado ($2-29 \text{ mol/m}^3$) es prácticamente del 100%, independientemente de la cantidad de cloruros y sulfatos presentes en la alimentación, así como de la concentración inicial de cromo en la alimentación. Los resultados obtenidos para el sistema ternario junto a los obtenidos para el sistema binario con cromo y sulfato, permiten plantear la hipótesis de que el cromo es extraído a través de un mecanismo independiente en el que no participan ni los sulfatos ni los cloruros.

En el caso de los sulfatos, se observa que al aumentar la concentración de cromo inicial en la alimentación, el porcentaje de extracción disminuye linealmente aproximadamente en un 30%, situación muy similar a la que ocurría en el estudio anterior, en el que no había presencia de cloruros, lo que permite concluir que la presencia de cloruros no afecta a la extracción de sulfatos.

Respecto a la influencia de la concentración de cromo inicial en la extracción de cloruros, se observa que el porcentaje de extracción de cloruro disminuye linealmente en torno al 20% al aumentar la concentración de cromo en la alimentación de 2 a 29 mol/m³.

Finalmente, la Figura 2.11 muestra los porcentajes de extracción de cromo y cloruro para los experimentos en los que se varía la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación la cual contiene únicamente cromo y cloruro (EXP21-26).

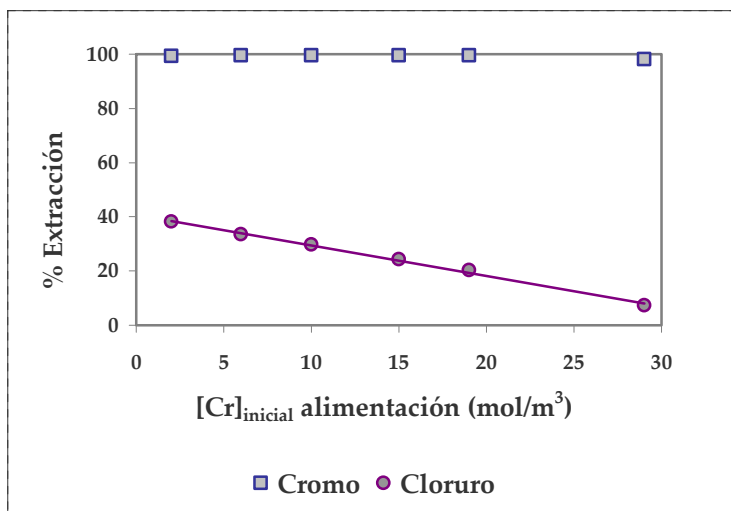


Figura 2.11. Porcentaje de extracción de cromo y cloruro frente a la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación (EXP21-26).

Al igual que en los experimentos realizados anteriormente la extracción de cromo se encuentran entorno al 100%, independientemente de la concentración inicial del mismo.

El porcentaje de extracción de cloruro disminuye aproximadamente un 30% al aumentar la concentración inicial de cromo en la alimentación en 27 mol/m^3 . Sin embargo, los porcentajes de extracción de cloruro son mayores en presencia de sulfato (entre un 35% y un 53% frente a valores entre el 7,5% y el 38% en ausencia de sulfato) de ahí, que se pueda plantear la hipótesis de que el sulfato interviene activamente en el mecanismo de extracción de los iones cloruro. También es cierto que el cloruro es extraído en ausencia de sulfato y por tanto las especies de cromo(VI) pueden participar en la extracción de cloruro. Todo este análisis lleva al planteamiento de la hipótesis de que el mecanismo de extracción de cloruro puede variar dependiendo del sistema analizado (binario o ternario).

Del análisis de los experimentos en los que se varía la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación se pueden plantear las siguientes conclusiones e hipótesis que servirán como punto de partida al análisis y modelado del equilibrio de extracción:

- 1) *El porcentaje de extracción de cromo(VI) (en torno a un 100% de extracción) es independiente de su concentración inicial en la fase acuosa de alimentación y de las especies presentes en la disolución (sulfatos y cloruros). Esto lleva a plantear la hipótesis de que el cromo es extraído a través de un mecanismo independiente en el que no participan las especies competitivas.*
- 2) *El porcentaje de extracción de sulfato no se ve afectado por la presencia de cloruros en la disolución y disminuye a medida que aumenta la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación, lo cual conlleva a pensar que el sulfato es extraído independientemente del cloruro.*
- 3) *La extracción de cloruro es mayor en presencia de sulfato, de ahí que se pueda plantear la hipótesis de que el sulfato interviene activamente en el mecanismo de extracción de los iones cloruro.*
- 4) *La extracción de cloruro también tiene lugar en ausencia de sulfato, lo cual puede llevar a la conclusión de que el mecanismo de extracción de cloruro puede variar dependiendo del sistema analizado (binario o ternario).*

- 5) *Cuanto mayor sea la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación menor será la co-extracción de sulfato y cloruro y por tanto mayor será la selectividad de la etapa de extracción.*

2.2.5. Mecanismo y modelado del equilibrio de extracción

En esta Sección se lleva a cabo el análisis y modelado del equilibrio de extracción para el sistema Alamine 336-Cromo/Sulfato/Cloruro. Este estudio ha dado lugar a una publicación internacional en la revista *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, que se adjunta al final de la sección (Bringas et al., 2006a).

La etapa de diseño del proceso de separación-concentración requiere del desarrollo de un modelo matemático multicomponente que permita describir la cinética de las etapas de extracción y reextracción. A su vez el desarrollo de un modelo cinético requiere del análisis y modelado de las reacciones interfaciales de extracción y reextracción con el fin de obtener los parámetros característicos (cinéticos o de equilibrio) que permitan caracterizar dichas reacciones.

Las reacciones de extracción, al tener lugar entre especies iónicas se pueden considerar suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio instantáneamente pudiéndose despreciar la influencia de la velocidad de reacción. Esto implica poder considerar que en la interfase de reacción, las especies que intervienen en la etapa de extracción se encuentran en concentraciones dadas por los parámetros de equilibrio de dichas reacciones (Juang, 1993; Ortiz et al., 2001a; Ortiz et al., 2001b). De acuerdo a esta hipótesis será necesario determinar los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción entre el Alamine 336 y las especies aniónicas implicadas en la etapa de extracción (cromo, sulfato y cloruro).

El análisis y modelado del equilibrio de extracción se ha llevado a cabo en dos sistemas diferentes: sistema binario que contiene únicamente aniones sulfato y cloruro y sistema ternario que contiene cromo(VI), sulfato y cloruro. El análisis del sistema binario tiene como objetivo la comprobación de dos hipótesis: i) el sulfato participa en el mecanismo de extracción de cloruro (conclusión 3, Sección 2.2.4) y ii) el sulfato es extraído mediante un mecanismo de reacción independiente del cloruro

(conclusión 2, Sección 2.2.4). El estudio del sistema ternario tiene como objetivo: i) verificar que el cromo es extraído independientemente de las especies competitivas (conclusión 1, Sección 2.2.4), ii) analizar si el sulfato se ve afectado por la presencia de cromo (análisis no realizado en la Sección 2.2.4) y iii) comprobar si hay modificaciones en el mecanismo de extracción de cloruro en presencia de cromo como apunta la conclusión 4 de la Sección 2.2.4. De acuerdo a estas hipótesis iniciales, se procede a llevar a cabo el análisis y modelado de las reacciones de extracción que tienen lugar en ambos sistemas comparando a continuación los resultados obtenidos con el fin de obtener unas conclusiones generales.

Sistema binario (sulfato y cloruro)

El objetivo de este apartado es la obtención de las isothermas de extracción para el sistema Alamine 336-Sulfato/Cloruro así como la propuesta y validación experimental de un mecanismo que permita describir el equilibrio de extracción de los aniones sulfato y cloruro.

Para ello se realizaron diferentes experimentos en los que se varió el pH inicial de fase acuosa de alimentación calculando los porcentajes de extracción, a partir de las concentraciones de sulfato y cloruro, que se representaron frente al pH de equilibrio obteniendo los diferentes puntos de las isothermas de extracción. Se empleó como fase acuosa de alimentación una disolución sintética que contenía únicamente aniones sulfato y cloruro y que se preparó a partir de los reactivos descritos anteriormente al igual que la fase orgánica. Todos los experimentos se han realizado por duplicado, siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente, con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. El contenido inicial y final de sulfato y cloruro en la fase acuosa se determinó mediante las técnicas analíticas descritas en la Sección 2.1.1. A partir de los valores de concentración se calcularon los porcentajes de extracción de cada una de las especies presentes en disolución.

La Tabla 2.13 muestra las condiciones de los experimentos realizados para determinar las isotermas de extracción de sulfato y cloruro para el sistema binario.

Tabla 2.13. Condiciones de los experimentos para la determinación de las isotermas de extracción de sulfato y cloruro en un sistema binario.

		EXP27-39
Fase Acuosa Alimentación	[SO ₄ ²⁻] (mol/m ³) ^(a)	5,2-10,4
	[SO ₄ ²⁻] (mol/m ³) ^(b)	6,8-71
	[Cl ⁻] (mol/m ³)	4,2-8,5
	pH inicial	1-1,5-1,7-1,8-2-2,2-2,3-2,5-3-3,5-4-5-6
Ácido ajuste pH		H ₂ SO ₄
Fase Orgánica		Alamine 336, (10 % v/v) 1-Dodecanol, (1 % v/v) Pluronic PE 3100, (3 % v/v) Isopar L Fluid

(a) Antes del ajuste de pH con H₂SO₄

(b) Después del ajuste de pH con H₂SO₄

La Figura 2.12 muestra la representación del porcentaje de extracción de sulfato y cloruro frente al pH de equilibrio (isotermas de equilibrio) obtenidas en el rango de concentraciones estudiado (Tabla 2.13) y trabajando con un 10% (v/v) de Alamine 336.

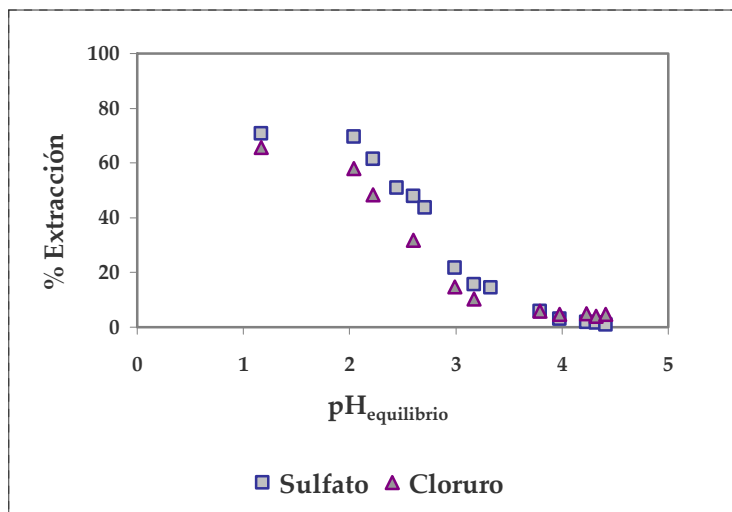


Figura 2.12. Isotermas de extracción de sulfato y cloruro.

Experimentalmente se observa que el pH de equilibrio es mayor que el pH inicial lo cual se debe a la participación de los protones en las reacciones de extracción. En la Figura 2.12 se puede observar que cuanto más ácido sea el pH de equilibrio (y por tanto el pH inicial) mayor es el porcentaje de extracción de sulfato y cloruro. Ambos aniones tienen un comportamiento similar pudiéndose concluir que para valores de pH de equilibrio inferiores a 2 (o pH inicial <1,5) la extracción de sulfato y cloruro es máxima ($\approx 70\%$) mientras que para valores de pH de equilibrio mayores que 4 (o pH inicial >3) la extracción de ambas especies se puede considerar despreciable.

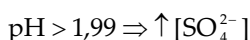
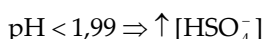
Para proponer un mecanismo de extracción es necesario conocer en que forma se encuentran los aniones presentes en disolución. En el caso del cloruro no hay duda, ya que no se especia en disolución acuosa. Por el contrario el sulfato, al igual que el cromo, da lugar a diferentes especies en disolución acuosa pudiendo estar presente como SO_4^{2-} (sulfato), HSO_4^- (bisulfato) o bien como una mezcla de ambos, dependiendo del pH de la disolución y del rango de concentración. La especiación del sulfato en fase acuosa se puede describir a través de la siguiente reacción:



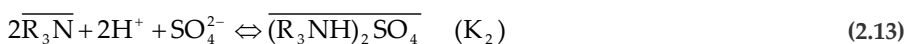
Colina y Arce (1987) publican un valor experimental de $\text{pK}_1=1,99$ muy similar al obtenido mediante cálculos termodinámicos por Harrington y Stevens (2000), $\text{pK}_1=1,91$. A partir de estos valores se puede deducir la siguiente expresión:

$$\log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \text{pH} - 1,99 \quad (2.12)$$

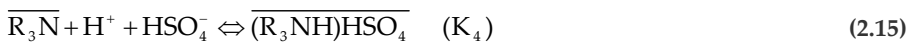
Según la ecuación 2.12 se puede concluir:



En la Figura 2.12 se puede observar que la extracción de sulfato tiene lugar en un rango de pH de equilibrio entre 1,2 y 3,5 por tanto ambas especies van a estar presentes en la fase acuosa y por tanto habrá que proponer un mecanismo de extracción que las tenga en cuenta. De acuerdo a los mecanismos de extracción de solutos aniónicos con aminas terciarias descritos en la Sección 2.1.2, las reacciones propuestas para describir la extracción de las especies sulfato y bisulfato en un sistema binario que contiene además aniones cloruro en medio sulfúrico son las siguientes:



Sumando las reacciones 2.13 y 2.14 se obtiene la siguiente reacción:



En cuanto a la extracción de cloruro, se había observado experimentalmente que la presencia de sulfato hace que aumente el porcentaje de extracción de cloruro y ello conlleva a plantear la hipótesis de que el sulfato participe en el mecanismo de extracción de los aniones cloruro. De acuerdo a esta hipótesis se plantea la siguiente reacción de intercambio iónico para describir la extracción de cloruro:



Asumiendo que la fase acuosa de alimentación y la fase orgánica tienen un comportamiento ideal se pueden escribir las expresiones de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones 2.15 y 2.16:

$$\text{K}_4 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH})\text{HSO}_4}]}{[\text{R}_3\text{N}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]} \quad (2.17)$$

$$\text{K}_5 = \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\overline{(\text{R}_3\text{NH})\text{Cl}}]}{[\text{Cl}^-] \cdot [\overline{(\text{R}_3\text{NH})\text{HSO}_4}]} \quad (2.18)$$

Estas expresiones se pueden reorganizar con el fin de obtener expresiones linealizadas que permitan ajustar los datos experimentales para validar el mecanismo propuesto y obtener los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción. Reorganizando las ecuaciones 2.17 y 2.18 se obtienen las siguientes expresiones:

$$\log \frac{D_1}{[\text{R}_3\text{N}]} = -\text{pH} + \log \text{K}_4 \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{D_1} = \text{K}_5 \cdot \frac{1}{D_2} \quad (2.20)$$

$$D_1 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH})\text{HSO}_4}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (2.21)$$

$$D_2 = \frac{[\overline{(\text{R}_3\text{NH})\text{Cl}}]}{[\text{Cl}^-]} \quad (2.22)$$

Los valores de las concentraciones de equilibrio de sulfato, cloruro y el pH de la fase acuosa se determinan experimentalmente. Los valores de concentración de estas especies en la fase orgánica así como la concentración del extractante libre ($\overline{\text{R}_3\text{N}}$) se determinan mediante balance de materia. Para cada punto de las isotermas de equilibrio se obtiene un valor de D_1 , D_2 , $\overline{\text{R}_3\text{N}}$ y pH que son los valores que se emplean para ajustar los datos experimentales a las ecuaciones 2.19 y 2.20. Solo se emplean aquellos valores experimentales en los que los porcentajes de

extracción son inferiores al 95% del valor máximo y superiores al 5% del valor mínimo ya que fuera de este rango apenas hay variación del porcentaje de extracción con el pH. Las Figuras 2.13 y 2.14 muestran respectivamente el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 2.19 y 2.20. En la Figura 2.13 se representan los valores de $\log(D_1/[R_3N])$ frente a los valores del pH de equilibrio para cada punto de la isoterma, mientras que en la Figura 2.14 se representan los valores de $1/D_1$ frente a los de $1/D_2$. En ambos casos se hace un ajuste lineal de los datos experimentales para evaluar la bondad del ajuste y por tanto la validación del mecanismo propuesto con el fin de obtener los valores de los parámetros de equilibrio, K_4 y K_5 .

La Tabla 2.14 muestra los valores de los coeficientes de regresión (r^2), pendientes (sp) y ordenadas en el origen (o.o.) de las rectas de ajuste así como los valores de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones de extracción de sulfato y cloruro.

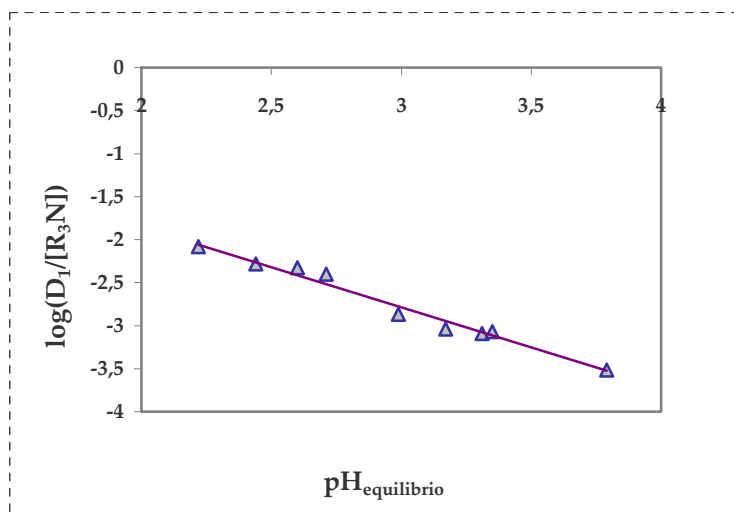


Figura 2.13. Ajuste lineal de los datos experimentales del sulfato a la Ecuación 2.19 (Sistema Binario: Sulfato-Cloruro).

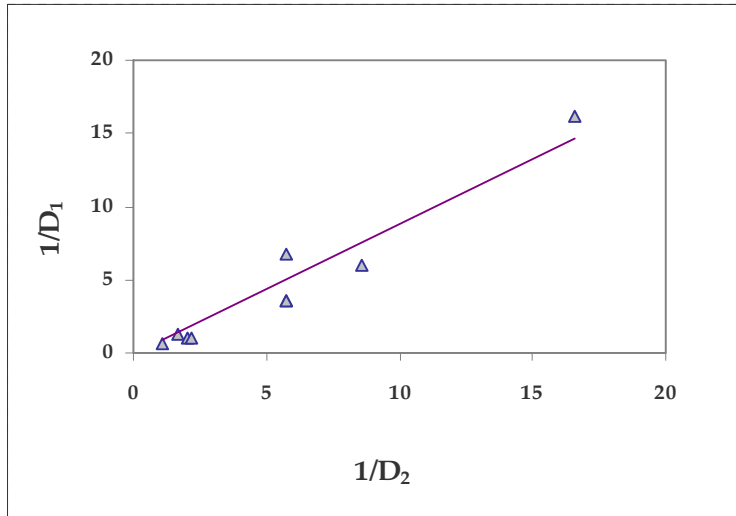


Figura 2.14. Ajuste lineal de los datos experimentales del cloruro a la Ecuación 2.20 (Sistema Binario: Sulfato-Cloruro).

Tabla 2.14. Parámetros de ajuste de los datos experimentales del sistema binario.

Reacción	sp	o.o.	r ²	K _i
$\overline{R_3N} + H^+ + HSO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_3NH)HSO_4}$	-0,96	0,084	0,98	$K_4 = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$
$\overline{(R_3NH)HSO_4} + Cl^- \Leftrightarrow \overline{(R_3NH)Cl} + HSO_4^-$	0,88	0	0,96	$K_5 = 0,88$

En la Tabla 2.14 se puede observar que el valor de la pendiente de la recta de ajuste en la Figura 2.13 es -0,96 muy próximo a -1 que es el valor esperado según la ecuación 2.19. Se puede también observar que la recta de ajuste de la Figura 2.14 pasa por el origen de coordenadas como cabría esperar según la ecuación 2.20. De acuerdo a estos resultados se puede concluir que el mecanismo propuesto para la extracción de sulfato y cloruro en un sistema binario en medio sulfúrico es válido para el rango de concentraciones estudiado. Estos resultados permiten confirmar las hipótesis planteadas con respecto al sistema binario sulfato-cloruro al inicio de esta sección.

Sistema ternario (cromo, sulfato y cloruro)

El objetivo de este apartado es la obtención de las isotermas de extracción para el sistema Alamine 336-Cromo/Sulfato/Cloruro así como, la propuesta y validación experimental de un mecanismo que permita describir el equilibrio de extracción de las tres especies aniónicas presentes en el efluente problema. Además, se compararán los valores de los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción de sulfato y cloruro para sistemas binarios y ternarios con el fin de verificar las hipótesis planteadas con respecto al sistema ternario al inicio de esta sección. El procedimiento seguido con el sistema ternario es el mismo que el descrito para el sistema binario. La Tabla 2.15 muestra las condiciones experimentales de los experimentos realizados para determinar las isotermas del sistema ternario en medio ácido sulfúrico.

Tabla 2.15. Condiciones de los experimentos para la determinación de las isotermas de extracción de cromo, sulfato y cloruro en un sistema ternario.

		EXP40-53
Fase Acuosa Alimentación	[Cr ⁺⁶] (mol/m ³)	9,6-15,4
	[SO ₄ ²⁻] (mol/m ³) ^(a)	10,4-16,7
	[SO ₄ ²⁻] (mol/m ³) ^(b)	24-70
	[Cl ⁻] (mol/m ³)	8,5-13,5
	pH inicial	1,5-1,6-1,7-1,8-1,9-2-2,2-2,3-2,5-2,7-3-3,5-4-5
Ácido ajuste pH		H ₂ SO ₄
Fase Orgánica		Alamine 336, (10 % v/v) 1-Dodecanol, (1 % v/v) Pluronic PE 3100, (3 % v/v) Isopar L Fluid

(a) Antes del ajuste de pH con H₂SO₄

(b) Después del ajuste de pH con H₂SO₄

La Figura 2.15 muestra las isotermas de extracción de cromo, sulfato y cloruro obtenidas en el rango de concentraciones estudiado (Tabla 2.15) y trabajando con un 10% (v/v) de Alamine 336.

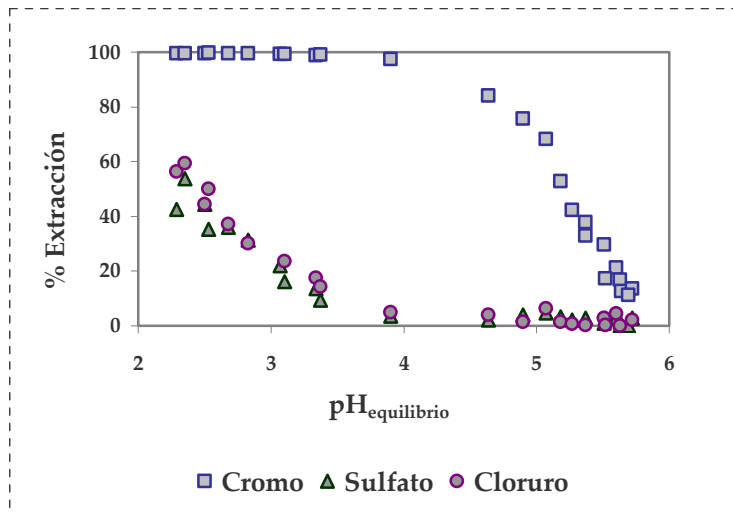


Figura 2.15. Isotermas de extracción de cromo, sulfato y cloruro.

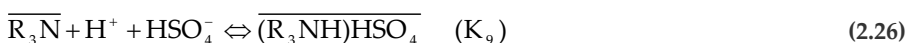
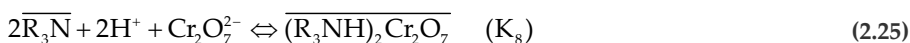
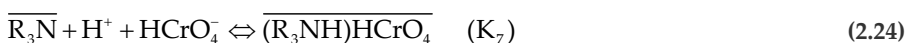
Del análisis de las isotermas de extracción de la Figura 2.15 se pueden obtener varias conclusiones:

- 1) El cromo hexavalente presenta un comportamiento diferente al de los aniones sulfato y cloruro lo cual se puede explicar por la alta afinidad del extractante Alamine 336 por el cromo(VI), tal y como se había observado.
- 2) El sulfato y cloruro tienen un comportamiento similar no observándose diferencias apreciables entre estas curvas y las obtenidas para un sistema binario (sin cromo(VI)).
- 3) En la Sección 2.2.4 se había planteado la hipótesis de que la selectividad del proceso de separación concentración puede depender del pH de fase acuosa de alimentación. Del análisis de las isotermas de extracción se puede confirmar dicha hipótesis. A modo de ejemplo, cabe citar que cuando el pH de equilibrio tiene un valor de 4 el porcentaje de extracción de cromo es mayor del 98%

mientras que los porcentajes de extracción de sulfato y cloruro son inferiores al 5%. Por tanto el pH y la concentración de cromo(VI) en la fase de acuosa de alimentación serán variables de operación que permitirán controlar la selectividad del proceso.

De la misma forma que para el sistema binario, el siguiente paso es proponer un mecanismo de extracción para los diferentes aniones presentes en disolución. En el caso del sulfato y cloruro se supondrá el mismo mecanismo descrito anteriormente.

Anteriormente se había observado experimentalmente que la extracción de cromo no se ve influenciada por la presencia de sulfato y cloruro. Este hecho lleva a la conclusión de que el cromo se extrae por reacción directa con el agente extractante e independientemente de la extracción de sulfato y cloruro. Además y como ha descrito anteriormente, el cromo en disolución acuosa da lugar a diferentes especies aniónicas dependiendo del pH del medio y de la concentración total. En el rango de concentraciones y pH en el que se ha obtenido la isoterma de equilibrio el cromo está presente mayoritariamente como bicromato (HCrO_4^-) y como dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Por tanto al igual que sucede para el sulfato, el mecanismo de extracción propuesto para cromo(VI) incluye las reacciones de las dos especies de cromo presentes (bicromato y dicromato) con el Alamine 336 (Huang et al., 1991b; Harrington y Stevens, 2000) así como la reacción de especiación del cromo en fase acuosa. Por tanto el mecanismo de extracción para el sistema ternario constará de las siguientes reacciones:



El valor del parámetro de equilibrio para la reacción de dimerización del cromo en fase acuosa es (K_6) tiene un valor de $0,0331 \text{ mol}^{-1}\text{m}^3$ (Tandon et al., 1984). Con el valor de la constante de dimerización y el valor de concentración total de cromo en cada punto de la isoterma se pueden determinar las concentraciones de bicromato y dicromato en cada punto.

Asumiendo que la fase acuosa de alimentación y la fase orgánica tienen un comportamiento ideal se pueden escribir las expresiones de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones 2.24 y 2.25:

$$K_7 = \frac{[(R_3NH)HCrO_4]}{[R_3N] \cdot [H^+] \cdot [HCrO_4^-]} \quad (2.28)$$

$$K_8 = \frac{[(R_3NH)_2Cr_2O_7]}{[R_3N]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]} \quad (2.29)$$

Reorganizando las Ecuaciones 2.28 y 2.29 se obtienen las siguientes expresiones linealizadas de los parámetros de equilibrio:

$$\log \frac{D_3}{[R_3N]} = -pH + \log K_7 \quad (2.30)$$

$$\log \frac{D_4}{[R_3N]^2} = -2 \cdot pH + \log K_8 \quad (2.31)$$

$$D_3 = \frac{[(R_3NH)HCrO_4]}{[HCrO_4^-]} \quad (2.32)$$

$$D_4 = \frac{[(R_3NH)_2Cr_2O_7]}{[Cr_2O_7^{2-}]} \quad (2.33)$$

Las expresiones de los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción de sulfato y cloruro son las mismas que las formuladas en el sistema binario (Ecuaciones 2.17 y 2.18). Las Figuras 2.16-2.19 muestran respectivamente el ajuste de los datos experimentales de equilibrio a las ecuaciones 2.30 ($HCrO_4^-$), 2.31 ($Cr_2O_7^{2-}$), 2.19 (HSO_4^-) y 2.20 (Cl^-).

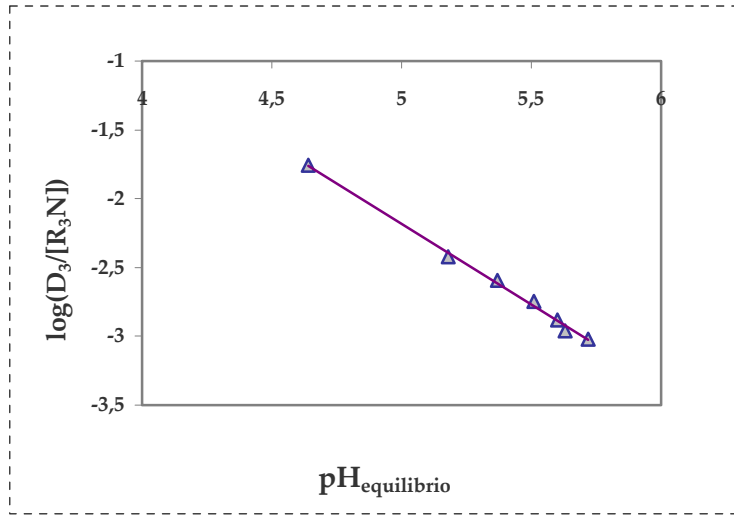


Figura 2.16. Ajuste lineal de los datos experimentales del HCrO_4^- a la ecuación 2.30 (Sistema Ternario).

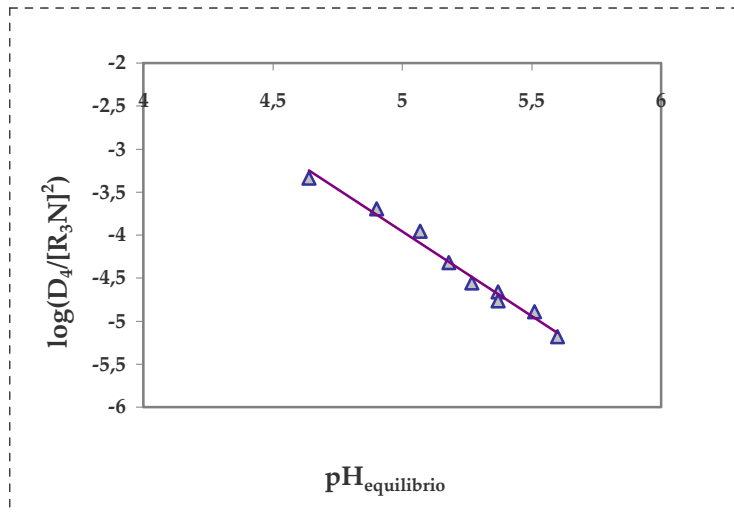


Figura 2.17. Ajuste lineal de los datos experimentales del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a la ecuación 2.31 (Sistema Ternario).

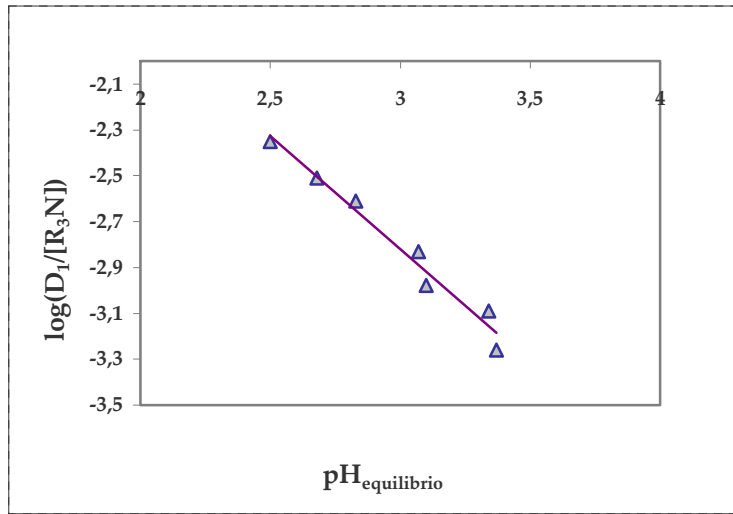


Figura 2.18. Ajuste lineal de los datos experimentales del HSO_4^- a la ecuación 2.19 (Sistema Ternario).

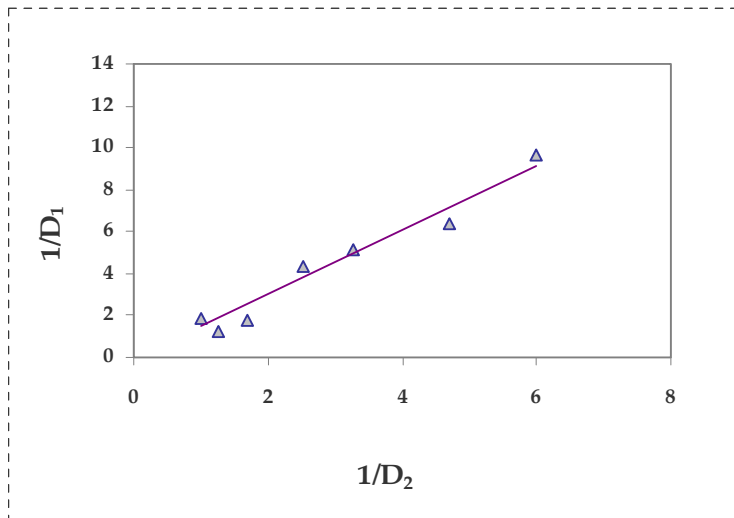


Figura 2.19. Ajuste lineal de los datos experimentales del Cl^- a la ecuación 2.20 (Sistema Ternario).

La Tabla 2.16 muestra los valores de los coeficientes de regresión (r^2), pendientes (sp) y ordenadas en el origen (o.o.) de las rectas de ajuste así como los valores de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones de extracción de bicromato, cromato, sulfato y cloruro.

Tabla 2.16. Parámetros de ajuste de los datos experimentales del sistema ternario.

Reacción	sp	o.o.	r^2	K_i
$\overline{R_3N} + H^+ + HCrO_4^- \leftrightarrow \overline{(R_3NH)HCrO_4}$	-1.17	3,68	0,99	$K_7 = 4,83 \text{ mol}^{-2}\text{m}^6$
$2\overline{R_3N} + 2H^+ + Cr_2O_7^{2-} \leftrightarrow \overline{(R_3NH)_2Cr_2O_7}$	-1.97	5,87	0,98	$K_8 = 0,74 \text{ mol}^{-4}\text{m}^{12}$
$\overline{R_3N} + H^+ + HSO_4^- \leftrightarrow \overline{(R_3NH)HSO_4}$	-0,97	0,137	0,98	$K_8 = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{m}^6$
$\overline{(R_3NH)HSO_4} + Cl^- \leftrightarrow \overline{(R_3NH)Cl} + HSO_4^-$	1,52	0	0,96	$K_{10} = 1,52$

En la Tabla 2.16 se puede observar que los datos experimentales se ajustan a las expresiones de equilibrio linealizadas obteniéndose coeficientes de regresión mayores de 0,96 en todos los casos. Además los valores de las pendientes de las rectas de ajuste se aproximan a los valores de las pendientes en las expresiones linealizadas de los parámetros de equilibrio. Esto conduce a confirmar que el mecanismo propuesto con los parámetros de equilibrio obtenidos, permite describir satisfactoriamente la extracción de cromo, sulfato y cloruro en un sistema ternario en medio ácido sulfúrico y en el rango de concentraciones analizado. De la misma forma que en el sistema binario, se confirman las hipótesis planteadas al inicio de la sección:

- i) El cromo es extraído independientemente de las especies presentes en disolución.
- ii) La extracción de sulfato no se ve afectada por la presencia de cromo ya que los valores de las constantes de extracción en ambos sistemas son similares ($K_4=1,21 \cdot 10^{-3}$ y $K_9=1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{m}^6$).

iii) La extracción de cloruro se ve afectada por la presencia de cromo debido a la diferencia en los valores de los parámetros de equilibrio obtenidos para esta especie en ambos sistemas ($K_5=0,88$ y $K_{10}=1,52$). A continuación se profundizará en estas conclusiones.

En la Tabla 2.17 se muestran algunos de los valores de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones de extracción de cromo en medio ácido con aminas secundarias y terciarias recogidos en la bibliografía.

Tabla 2.17. Valores de los parámetros de equilibrio recogidos en la bibliografía relativos a las reacciones de extracción de cromo(VI) con aminas.

Extractante	Reacción	Medio	K_i
Amberlite LA-2	$\overline{R_2NH} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_2NH_2)HCrO_4}$	H ₂ SO ₄	$5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ (1)
TIOA	$\overline{TIOA} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(TIOAH)HCrO_4}$	HCl	$1,1 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ (2)
Rdiamine 6366	$\overline{R_3N} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_3NH)HCrO_4}$	H ₂ SO ₄	$17-66 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ (3)
TOA	$2\overline{R_3N} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_3NH)_2HCrO_4}$	H ₂ SO ₄	$10^6 \text{ mol}^{-3} \text{ m}^9$ (4)
TIOA	$\overline{TIOA} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(TIOAH)HCrO_4}$	H ₂ CrO ₄	$3,9 \cdot 10^{-2}-53,7 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ (5)
Tridodecilamina	$\overline{R_2NH} + H^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_2NH_2)HCrO_4}$	H ₂ CrO ₄	$320 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ (6)

(1) Ho y Poddar, 2001 (2) Huang et al., 1992 (3) Harrington y Stevens., 2000
 (4) Horn et al., 1994 (5) Huang et al., 1991b (6) Lee e lhm, 1984

En la Tabla 2.17 se puede observar que existe una gran variabilidad en los valores de los parámetros de equilibrio dependiendo del extractante empleado, del medio y de los rangos de concentración de cromo. El valor del parámetro de equilibrio obtenido experimentalmente para la reacción de extracción de bicromato es $4,83 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$. Este valor coincide en orden de magnitud con el obtenido por Huang et al., (1991b; 1992). Sin embargo se observan diferencias con los valores publicados por Ho y Poddar (2001) y Harrington y Stevens (2000). Para los aniones sulfato y cloruro, en la bibliografía se encuentran mecanismos complejos de reacción

cuyos parámetros no son comparables con los parámetros obtenidos en este estudio experimental.

Comparación de los sistemas binario y ternario

El punto de partida para llevar a cabo la comparación entre ambos sistemas son los valores de los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción de sulfato y cloruro que se han obtenido en cada caso.

Para los aniones sulfato en los sistemas binario y ternario los valores de los parámetros de equilibrio son respectivamente, $K_4=1,21 \cdot 10^{-3}$ y $K_9=1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2}\text{m}^6$. La diferencia entre ambos valores es asumible y puede atribuirse al error experimental y al error matemático derivado del tratamiento de datos. De aquí se deduce que la presencia de cromo no tiene una influencia apreciable sobre la extracción de sulfato. En la Sección 2.2.4 ya se había demostrado experimentalmente que la presencia de cloruro tampoco influye en la extracción de sulfato. Este comportamiento puede ser debido a que el sulfato después del ajuste de pH con ácido sulfúrico, se convierte en el anión mayoritario con respecto al cromo y al cloruro lo cual podría favorecer la reacción de protonación y por tanto, la extracción de los aniones sulfato.

En el caso de los aniones cloruro los valores de los parámetros de equilibrio para los sistemas binario y ternario son respectivamente, $K_5=0,88$ y $K_{10}=1,52$. En este caso la diferencia es considerable y esto lleva a plantear la hipótesis de que la presencia de cromo influye en la extracción de cloruro. Inicialmente se ha planteado que en la extracción de cloruro participan los aniones bisulfato tanto en el sistema binario como en el ternario (reacciones 2.16 y 2.27). Para tener en cuenta la influencia del cromo en la extracción de cloruro, y de acuerdo a la información suministrada por el fabricante relativa al extractante Alamine 336 (Henkel Corporation, 1990), se plantea el siguiente mecanismo de extracción para los aniones cloruro en un sistema ternario:



Las expresiones de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones 2.34 y 2.35 son las siguientes:

$$K_{11} = \frac{[(R_3NH)HCrO_4] \cdot [HSO_4^-]}{[HCrO_4^-] \cdot [(R_3NH)HSO_4]} \quad (2.36)$$

$$K_{12} = \frac{[(R_3NH)Cl] \cdot [HCrO_4^-]}{[Cl^-] \cdot [(R_3NH)HCrO_4]} \quad (2.37)$$

Sumando las reacciones 2.34 y 2.35 se obtiene la siguiente ecuación estequiométrica:



La reacción 2.38 es la que se había propuesto inicialmente para describir la extracción de cloruro en ambos sistemas (reacción 2.27). Por tanto el parámetro de equilibrio de la reacción 2.38 (K_{10}) se puede relacionar con los parámetros de equilibrio de las reacciones 2.34 y 2.35 (K_{11} y K_{12}) a través de la siguiente expresión:

$$K_{10} = K_{11} \cdot K_{12} \quad (2.39)$$

Linealizando las Ecuaciones 2.36 y 2.37 se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{D_1} = K_{11} \cdot \frac{1}{D_3} \quad (2.40)$$

$$\frac{1}{D_3} = K_{12} \cdot \frac{1}{D_2} \quad (2.41)$$

donde D_1 , D_2 y D_3 se calculan respectivamente mediante las ecuaciones 2.21, 2.22 y 2.32.

Siguiendo el mismo procedimiento que se ha detallado anteriormente se ajustan los datos experimentales a las ecuaciones 2.40 y 2.41. Las Figuras 2.20 y 2.21 muestran el ajuste de los datos experimentales a dichas ecuaciones.

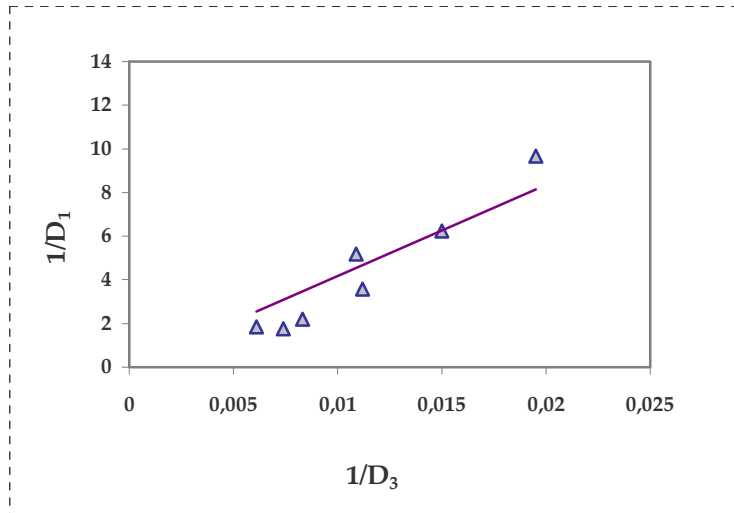


Figura 2.20. Ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación 2.40.

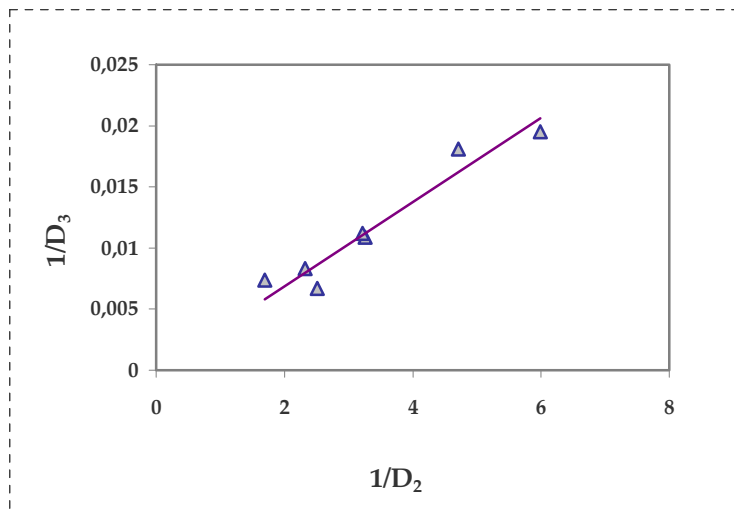


Figura 2.21. Ajuste lineal de los datos experimentales a la ecuación 2.41.

La Tabla 2.18 muestra los valores de los coeficientes de regresión (r^2), pendientes (sp) y ordenadas en el origen (o.o.) de las rectas de ajuste así como los valores de los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones 2.34 y 2.35.

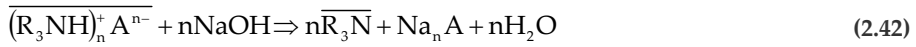
Tabla 2.18. Parámetros de ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 2.40 y 2.41.

Reacción	sp	o.o.	r^2	K_i
$\overline{(R_3NH)HSO_4} + HCrO_4^- \Leftrightarrow \overline{(R_3NH)HCrO_4} + HSO_4^-$	416,5	0	0,83	$K_{11}=416,5$
$\overline{(R_3NH)HCrO_4} + Cl^- \Leftrightarrow HCrO_4^- + \overline{(R_3NH)Cl}$	0,0035	0	0,93	$K_{12}=0,0035$

A partir de los valores de K_{11} y K_{12} (Tabla 2.18) obtenidos mediante ajuste lineal de los datos experimentales, se puede calcular el valor de K_{10} mediante la ecuación 2.39. Realizando el cálculo se obtiene $K_{10}=1,46$ valor muy próximo a $K_{10}=1,52$ que se obtuvo mediante ajuste de los datos experimentales a la expresión de equilibrio linealizada correspondiente a la reacción de extracción de cloruro en el sistema ternario (ecuación 2.27).

Se puede por tanto concluir que la extracción de cloruro en un sistema binario (sulfato y cloruro) se puede describir mediante una reacción de intercambio iónico entre los aniones cloruro y los complejos organometálicos formados por reacción entre el Alamine 336 y los aniones bisulfato siendo el valor del parámetro de equilibrio $K_5=0,88$. En un sistema ternario (cromo, sulfato y cloruro) se puede definir un parámetro global de equilibrio $K_{10}=1,52$ que permite describir la extracción de cloruro mediante la misma reacción que en el sistema binario (reacción 2.27). Sin embargo esta reacción global es combinación lineal de dos reacciones de intercambio iónico en la que participan los aniones bicromato y bisulfato.

Una vez descrito el equilibrio correspondiente a la etapa de extracción se procede a analizar la reacción de reextracción. La reacción que tiene lugar entre el agente reextractante seleccionado, NaOH, y los complejos organometálicos fruto de la reacción entre el Alamine 336 y las especies aniónicas se describe de forma general mediante la siguiente ecuación estequiométrica:



donde $\overline{(\text{R}_3\text{NH})_n^+ \text{A}^{n-}}$ representa el complejo organometálico formado entre el anión A^{n-} y el extractante $\overline{\text{R}_3\text{N}}$ y Na_nA es el producto formado por reacción del agente reextractante NaOH y la especie aniónica.

En la práctica se suele trabajar con exceso de NaOH de tal forma que las reacciones de reextracción pueden considerarse instantáneas e irreversibles (Chakraborty et al., 2006). En esta Tesis se ha asumido esta hipótesis y por tanto no se han analizado ni modelado las reacciones de reextracción entre el NaOH y los complejos organometálicos de cromo, sulfato y cloruro.

2.3. Tecnología de Extracción con Disolventes en Contactores de Membrana

Hasta el momento se ha llevado a cabo la caracterización del sistema de extracción y reextracción mediante la selección de los agentes extractante y reextractante así como el análisis y modelado del equilibrio de extracción. En el capítulo de introducción (capítulo1) se había mencionado que en este estudio, la separación-concentración de cromo(VI) se va a llevar a cabo mediante la tecnología de extracción con disolventes en contactores de membrana. Por tanto, el objetivo de este apartado es describir las posibles configuraciones de dicha tecnología y seleccionar aquella que se considere más adecuada desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.

La extracción líquido-líquido convencional es un proceso de separación con múltiples aplicaciones tanto desde el punto de vista de proceso como medioambientales (Ulmann, 2005):

- Separación de compuestos con puntos de ebullición similares (ej. separación de compuestos aromáticos e hidrocarburos alifáticos).
- Separación de mezclas con elevados puntos de ebullición (ej. vitaminas)
- Separación de compuestos sensibles a cambios de temperatura
- Separación de azeótropos (ej. extracción de ácido acético y fórmico).
- Extracción de compuestos orgánicos de disoluciones con elevada concentración de sales (ej. caprolactama).
- Extracción de sales de disoluciones poliméricas.
- Extracción de metales de elevado valor añadido de menas metálicas (ej. cobre).
- Extracción y recuperación de metales de efluente residuales (ej. cromo, zinc, cadmio, etc.).

De forma general, en la extracción líquido-líquido la fase acuosa de alimentación con las especies a separar se dispersa en una fase de naturaleza orgánica que contiene un extractante selectivo hacia uno o varios de los compuestos que han de ser separados de la disolución acuosa. El contacto entre ambas fases se consigue por medio de agitación mecánica (tanques agitados) o bien mediante columnas empaquetadas. La principal desventaja de la extracción líquido-líquido convencional radica en los fenómenos de coalescencia y dispersión, que dificultan la necesaria etapa de decantación después de la etapa de extracción (Samaniego, 2006).

La utilización de membranas microporosas como forma de contacto entre las fases líquidas permite evitar los problemas derivados de la dispersión entre fases propios de la extracción líquido-líquido convencional. Habitualmente, las membranas microporosas se emplean compactadas en lo que se conoce como contactores de membrana. Además de evitar la dispersión entre fases, los contactores de membrana tienen las siguientes ventajas: i) la relación área interfacial/volumen de equipo es mucho mayor que en los equipos convencionales (30 veces mayor que en columnas empaquetadas y 10 veces mayores que las obtenidas en tanques agitados), ii) el área de contacto efectiva (área interfacial) es conocida, constante e independiente de las condiciones fluidodinámicas, iii) el diseño modular facilita el cambio de escala y el funcionamiento en un amplio rango de condiciones de operación, iv) no se requiere una diferencia de densidad entre fases ampliándose el espectro de aplicación de la tecnología, v) el uso de extractantes selectivos permite la extracción de aquellos componentes que se desea separar, vi) los costes de operación son menores que en las tecnologías de extracción convencionales, vii) permiten la separación en aquellos sistemas con limitaciones derivadas del equilibrio de reacción y viii) es posible realizar las etapas de extracción y reextracción simultáneamente.

También se pueden citar algunas desventajas: i) la membrana introduce una resistencia adicional al transporte de materia. La geometría de la membrana perjudica la velocidad de transporte a través de propiedades como la porosidad, tortuosidad, y espesor, que intervienen directamente en el coeficiente de transferencia de materia en la membrana (Calzada, 2004). Por otro lado, la geometría

de la membrana a menudo induce a un flujo laminar de las fases externas a ella, lo que se traduce en un aumento de la resistencia difusional a través de las fases, ii) las membranas tienen una vida finita y por tanto hay que tener en cuenta los costes derivados de la sustitución de las membranas y iii) los adhesivos empleados en el sellado de los contactores pueden ser atacados por los disolventes empleados en la formulación de la fase orgánica (Gabelman and Hwang, 1999).

En principio el balance entre las ventajas y desventajas de la tecnología de extracción líquido-líquido en contactores de membrana permite considerar dicha tecnología como una alternativa viable para la sustitución de los métodos de tratamiento convencionales (Ferraz et al., 2007). Además, la sustitución de tecnologías de tratamiento convencionales por otras más compactas, modulares, con menor consumo energético y con menor impacto ambiental, se ajusta a los principios de las estrategias de desarrollo sostenible y de intensificación de procesos (Drioli et al., 2005; Charpentier, 2007).

Los contactores de membrana más ampliamente utilizados en los procesos de extracción líquido-líquido son los módulos de fibras huecas (HFM) que están constituidos por un conjunto de membranas, de geometría cilíndrica denominadas fibras huecas, dispuestas en una configuración de carcasa y tubos. En estos sistemas la membrana no es selectiva en sí misma sino que actúa como barrera para evitar el mezclado de las fases fluidas. La selectividad en la separación se consigue seleccionando un agente extractante con elevada afinidad por la especie o especies que han de ser separadas. La interfase de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica se establece en la pared de la membrana porosa la cual puede ser hidrófoba o hidrófila. Lo más habitual es emplear fibras de polipropileno que es un material hidrófobo de tal forma que los poros de la membrana se impregnen de la fase orgánica. En este caso es necesario aplicar una presión mayor a la fase acuosa de alimentación con el fin de evitar que la fase orgánica se mezcle con la fase acuosa pudiéndose así establecer una interfase estable acuosa-orgánica en la boca de los poros de la membrana.

2.3.1. Selección de la configuración del proceso de separación-concentración

La tecnología de extracción con disolventes en contactores de fibras huecas recibe diferentes nombres dependiendo de la configuración de proceso seleccionada para llevar a cabo las etapas de separación-concentración. Se pueden distinguir cuatro configuraciones principales que dan lugar a cuatro posibles alternativas para llevar a cabo la extracción y reextracción simultánea de un soluto: i) membranas líquidas soportadas (HFSLM), ii) membranas líquidas contenidas (HFCLM), iii) extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX), y iv) pertracción en emulsión (EPT). Las cuatro alternativas tienen en común que emplean el mismo sistema de extracción-reextracción (fase acuosa de alimentación, fase orgánica con el extractante selectivo y fase de reextracción) y los mismos contactores de fibras huecas. Sin embargo, existen diferencias en lo referente al número de contactores empleados y al modo en el que se ponen en contacto las diferentes fases fluidas.

En el campo de las membranas líquidas cabe destacar en la bibliografía varios trabajos en los que se realiza una revisión de dicha tecnología: i) Sastre et al., (1998a) recopilan los principales trabajos basados en la tecnología de membranas líquidas publicados entre 1990 y 1997, ii) Yang et al., (2003) realizan una comparación de diferentes configuraciones de la tecnología de membranas líquidas, iii) Kubota y Goto, (2005) analizan los avances y aplicaciones más recientes de dicha tecnología, iii) Ferraz et al., (2007) centran su estudio en el desarrollo de nuevas membranas y agentes extractantes, así como en la descripción de los mecanismos de extracción todo ello ilustrado con varias aplicaciones prácticas. A continuación se describen las características principales de cada una de estas configuraciones y se evalúan sus ventajas e inconvenientes.

Membranas líquidas soportadas (HFSLM)

La configuración denominada membranas líquidas soportadas (HFSLM), se basa en la inmovilización de la fase orgánica o del agente extractante en el interior de los poros de las fibras huecas haciendo circular por el interior y exterior de las mismas, las fases acuosas de extracción y reextracción. La Figura 2.22 muestra un esquema de la configuración HFSLM.

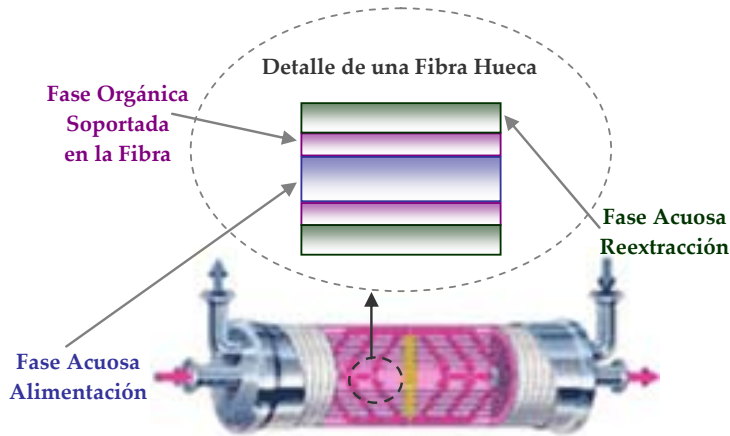


Figura 2.22. Esquema de la configuración HFSLM en módulos de fibras huecas.

Como se muestra en la Figura 2.22 por una parte de la fibra se hace circular la fase acuosa de la que se necesita extraer el soluto y por la otra, se hace circular la fase de reextracción en la que se concentra el soluto extraído. De esta manera, las operaciones de extracción y reextracción se llevan a cabo de forma simultánea en un único módulo de membranas (Abellán, 2005). Como principal inconveniente de las HFSLM cabe citar, la dificultad para estabilizar la fase orgánica en las fibras debido al fenómeno de arrastre provocado por la circulación de las fases acuosas de alimentación y reextracción. Este hecho supone la disminución con el tiempo de la eficacia del proceso y por tanto, hace de las HFSLM una configuración de difícil aplicación a gran escala (Drioli et al., 2006; Alonso et al., 1993).

Existe un gran número de referencias sobre el empleo de esta tecnología. Cabe destacar los primeros trabajos realizados por Babcock et al., (1980) sobre transporte de metales pesados y radionucleidos, seguido por el impulso de los estudios de Danesi (1984a, 1984b) y Danesi y Cianetti, (1984). Destaca el trabajo de revisión de la tecnología realizado por De Gyves y De San Miguel, (1999). Otras aplicaciones son la separación y concentración de compuestos orgánicos (Venkateswaran y Palanevelu, 2006; Matsumoto et al., 2006a; Urtiaga et al., 1992a, 1992b); aplicaciones relacionadas con la industria farmacéutica (Yamini et al., 2006);

la recuperación de metales procedentes de la industria del acabado de superficies metálicas así como de otras aplicaciones industriales (Alguacil, 2002a; Van de Voorde, 2004; Marchese y Campderrós, 2004; Darbi et al., 2005; Kozłowski y Walkowiak, 2005; Bukhari et al., 2006; Buonomenna et al., 2006; Kozłowski, 2006; Chaudry et al., 2007a; Chaudry et al., 2007b; Elhassadi et al., 2007; Kocherginsky y Yang, 2007; Kozłowski, 2007; Singh et al., 2007); la separación de metales preciosos (Rovira y Sastre, 1998; Sastre et al., 1998b; Kumar et al., 2000; Alguacil, 2002b, Alguacil et al., 2005; Miguel et al., 2007); la remediación de aguas subterráneas contaminadas (Liu et al., 2007) y la separación-recuperación de contaminantes o compuestos de alto valor añadido empleando líquidos iónicos (Hernández-Fernández et al., 2007; Matsumoto et al., 2006b; Matsumoto et al., 2005). Cabe destacar el reciente trabajo de revisión de la tecnología elaborado por Kocherginsky et al., (2007).

En lo referente a la separación de cromo(VI) mediante la aplicación de la configuración HFSLM, la mayor parte de los trabajos emplean membranas planas aunque también existen referencias relativas a la utilización de fibras huecas. Entre los trabajos más recientes destacan el desarrollado por Ashraf y Mian (2006) donde se analiza la separación selectiva y concentración de cromo (VI) a pH ácido empleando Alamine 336 como agente extractante utilizando membranas planas y de fibras hueca. Kozłowski y Walkowiak (2005) evalúan el comportamiento de las membranas planas como soporte de membranas líquidas que contienen aminas terciarias y sales de aminas cuaternarias como extractantes selectivos. También analizan la etapa de reextracción empleando NaOH como agente reextractante. Choi y Kim, (2005) estudian la viabilidad de las membranas líquidas soportadas en módulos de fibras huecas para separar cromo(VI) cuando se emplean D2EHPA, TBP, LIX79 y TOA como agentes extractantes. Venkateswaran y Palanivelu (2005) estudian el comportamiento de las membranas líquidas soportadas sobre politetrafluoroetileno en configuración plana cuando se emplea TBP como agente extractante. Alguacil et al., (2003) analizan el transporte de cromo(VI) presente en disoluciones de HCl empleando una membrana líquida soportada en configuración plana con Cyanex 921 como extractante selectivo. El trabajo desarrollado por Yang et al., (2001) estudian la

eliminación y recuperación de Cu, Cr y Zn de efluentes de lavado procedentes de la industria superficial.

Membranas líquidas contenidas (HFCLM)

Una configuración que permite mejorar la estabilidad de las membranas líquidas soportadas es la configuración de membranas líquidas contenidas en módulos de fibras huecas (HFCLM). En este caso el módulo o contactor está constituido por dos tipos de fibras microporosas entremezcladas y empaquetadas en un módulo. Por un conjunto de fibras se hace pasar la fase acuosa que contiene el soluto a extraer, mientras que por el otro conjunto de fibras se hace circular la fase de reextracción. Por el exterior de ambas se hace circular la fase orgánica que impregna los poros constituyendo una membrana orgánica que se estabiliza en la boca de los mismos, debido a la sobrepresión ejercida por las fases acuosas. Al igual que el caso de la configuración HFSLM la extracción y reextracción del soluto se lleva a cabo en un único módulo de fibras huecas. El principal inconveniente para aplicar esta tecnología es la dificultad de encontrar módulos comerciales a escala industrial con las características citadas y con un coste asumible. Con esta tecnología de membranas se han desarrollado aplicaciones en el campo de la industria farmacéutica (Dai et al., 2000; Basu y Sirkar, 1992), la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de aguas contaminadas y compuestos orgánicos en general (Cocchini et al., 2002; Schlosser y Sabolova, 2002; Yang et al., 1995; Sengupta et al., 1988), en la separación de metales (Gaikwad, 2004; Paez-Hernández et al., 2004), etc.

En lo referente a la separación y concentración de Cr(VI) mediante HFCLM, destacan los trabajos desarrollados por Yang et al., (1996a,b) donde se analiza la coextracción de cromo hexavalente y cobre empleando mezclas de extractantes aniónicos y catiónicos. La Figura 2.23 muestra un esquema de la configuración HFCLM.

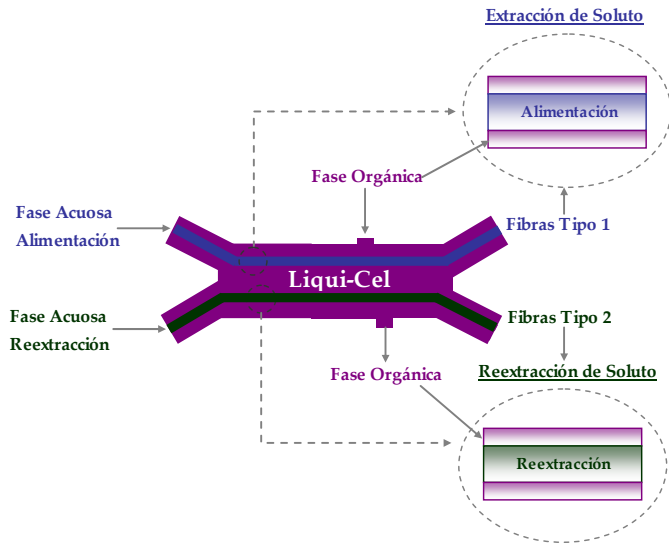


Figura 2.23. Esquema de la configuración HFCLM en módulos de fibras huecas.

Extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX)

La Figura 2.24 muestra un esquema de la configuración NDSX.

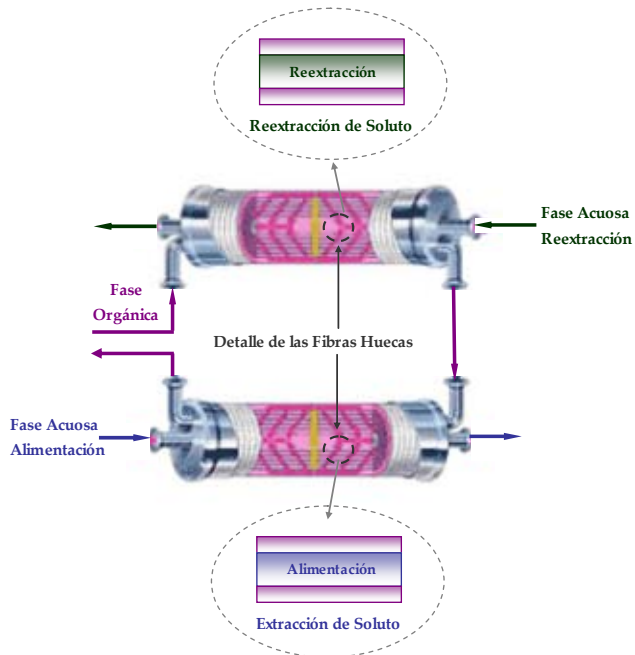


Figura 2.24. Esquema de la configuración NDSX en módulos de fibras huecas.

Según se muestra en la Figura 2.24, en un primer módulo de membranas se contacta la fase acuosa que contiene el soluto a recuperar con la fase orgánica extractante. Como resultado el soluto es transferido a la fase orgánica. La regeneración de la fase orgánica se realiza en un segundo módulo de membranas donde se produce la etapa de reextracción, en la que se contacta la fase orgánica cargada con una fase acuosa de reextracción que recoge y concentra el soluto transferido.

La principal ventaja de la configuración NDSX es que al trabajar con dos módulos no hay limitaciones de caudales debidas a posibles problemas de inundaciones y por lo tanto son posibles variaciones independientes del caudal de cada una de las fases fluidas implicadas. No presenta problemas en cuanto a pérdidas de fase orgánica como sucedía en la configuración HFSLM y se lleva a cabo con módulos comerciales pudiéndose implementar a escala industrial. El principal inconveniente es la necesidad de emplear dos módulos de fibras huecas, uno para la etapa de extracción y otro para la de reextracción aumentando así los costes del proceso.

Prasad y Sirkar (1992) presentan una revisión de las aplicaciones de la NDSX en el campo de la extracción de metales, eliminación de compuestos orgánicos, recuperación de aromas, extracción de compuestos característicos de la industria farmacéutica, etc. Las aplicaciones más importantes relativas a la eliminación y recuperación de compuestos metálicos se enmarcan en el campo hidrometalúrgico y de tratamiento de efluentes residuales (Soldenhoff et al., 2005; Yun et al., 1993; Yang y Cussler, 2000; Juang y Huang, 2002). Klaassen et al., (2005) detallan la existencia de una planta industrial de extracción no dispersiva que opera desde 1998 en Kosa (Holanda). Esta planta emplea contactores Liqui-Cel® con fibras huecas de polipropileno que son capaces de tratar 15 m³/h de efluentes con compuestos aromáticos procedente de una etapa de reacción (Strathmann et al., 200).

Algunas de las aplicaciones de la NDSX que se encuentran en la literatura han sido desarrolladas en el grupo de Investigación "Procesos Avanzados de Separación" de la Universidad de Cantabria: i) separación y concentración de

romo(VI) de aguas residuales industriales y de aguas subterráneas contaminadas (Alonso et al., 1994; Alonso et al., 1999, Galán et al., 2006, etc.), ii) eliminación de cadmio de disoluciones con ácido fosfórico (Alonso et al., 1997b; Urtiaga et al., 2000), iii) separación de cadmio de disoluciones con alta concentración de Ni y Cd (Galán et al., 1998; Ortiz y San Román, 2002), iv) separación y concentración del cobre que se emplea como catalizador en procesos de oxidación avanzada (Ortiz et al., 2003) y v) separación selectiva de zinc procedente de baños agotados de decapado ácido (Ortiz et al., 2004). La Tabla 2.19 muestra en detalle las aplicaciones de la tecnología NDSX más relevantes de los últimos 6 años que se encuentran en la bibliografía.

Tabla 2.19. Aplicaciones más recientes de la tecnología NDSX.

Referencia	Fase Acuosa Alimentación	Extractante	Reextractante
Teresa et al., 2007	Fenol	Cyanex 923	NaOH
Gupta et al., 2007	U(VI) medio oxalato	TBP (tri-n-butilfosfato)	HNO ₃
Juang et al., 2007	Nd(III),La(III) NO ₃ ⁻ , pH: 2-6	PC88A (ester fosfínico)	HNO ₃
Samaniego et al., 2007	Zn(II), Cl ⁻ pH=0	TBP (tri-n-butilfosfato)	Agua de red
Patil et al., 2006	U(VI), NO ₃ ⁻ pH: ácido	DHOA (di-n-hexil octanamida)	---
Kumar et al., 2005	Ag(I), CN ⁻ pH: básico	LIX 79 (guanidina)	NaOH
Kao and Juang, 2005	Co(II), Cl ⁻ pH: ácido	Aliquat 336 (cloruro de amina cuaternaria)	HCl

Referencia	Fase Acuosa Alimentación	Extractante	Reextractante
Gupta et al., 2005	Pu(IV), NO ₃ ⁻ pH: ácido	TBP	U(NO ₃) ₆
Soldenhoff et al., 2005	Co(II), SO ₄ ²⁻ pH: básico	Cyanex 272 (derivado del ácido fosfínico) + TBP	H ₂ SO ₄
Escobar et al., 2004	Pb(II), Cd(II) Acetato, formiato pH: ácido	D2EHPA (derivado del ácido fosfórico)	HCl
Ortiz et al., 2003	Cu(II), SO ₄ ²⁻ pH=3	LIX 622N (salicilaldoxima)	H ₂ SO ₄
Ortiz and San Román, 2002	Ni(II), Cd(II) SO ₄ ²⁻ , pH=3,5	D2EHPA +TBP	H ₂ SO ₄
Alguacil and Navarro, 2002	Cu(II), NH ₄ ⁺ pH=9,5	LIX 973N (salicilaldoxime)	H ₂ SO ₄
Kumar et al., 2002	Au(I), CN ⁻ pH: básico	LIX 79	NaOH
Juang and Huang, 2002	Zn(II), Cu(II) SO ₄ ²⁻ , pH: 3-5	D2EHPA	---
Lin and Juang, 2001	Cu(II), Cl ⁻ pH: ácido	LIX 64N (oxima) Aliquat 336	HCl
Trtic et al., 2001	Tl(III), Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ pH: ácido	Acetato de butilo	---

Pertracción en emulsión (EPT)

La pertracción en emulsión (EPT) es otra de las configuraciones basada en contactores de fibras huecas que intenta superar los inconvenientes de las membranas líquidas en emulsión (ELM). Además del término EPT, en la bibliografía a esta configuración se la denomina de otras dos maneras diferentes: i) sistema híbrido de membranas líquidas con dispersión de la fase de reextracción (He et al., 2006) y ii) tecnología de membranas que emplea una pseudo-emulsión con dispersión de la fase de reextracción (PEHFSD) (Sonawane et al., 2007; 2008).

En esta configuración se emplea un único contactor en el que se hace circular por el interior de las fibras huecas la fase acuosa de alimentación que contiene el soluto a separar. Por otro lado la fase acuosa de reextracción se dispersa en forma de pequeñas gotas en el seno de la fase orgánica dando lugar a una emulsión que se hace circular por el exterior de las fibras huecas (carcasa). Habitualmente se considera que la membrana es completamente hidrófoba y por tanto los poros se inundan únicamente de fase orgánica, evitando que la fase de reextracción se sitúe en la proximidad de la fase acuosa de alimentación. Este efecto humectante, junto con la ausencia de velocidades de agitación altas elimina el goteo de la fase interna de reextracción

El soluto es transferido desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica concentrándose simultáneamente en el interior de las gotas de fase acuosa de reextracción. Una vez conseguidos los objetivos de separación-concentración las fases que constituyen la emulsión son separadas por gravedad. La emulsión ha de ser lo suficientemente estable para mantener sus propiedades durante un tiempo superior al tiempo de residencia del sistema y a la vez, ha de ser posible la separación por gravedad de las fases que la constituyen en un tiempo razonable. La Figura 2.25 muestra un esquema de la configuración EPT.

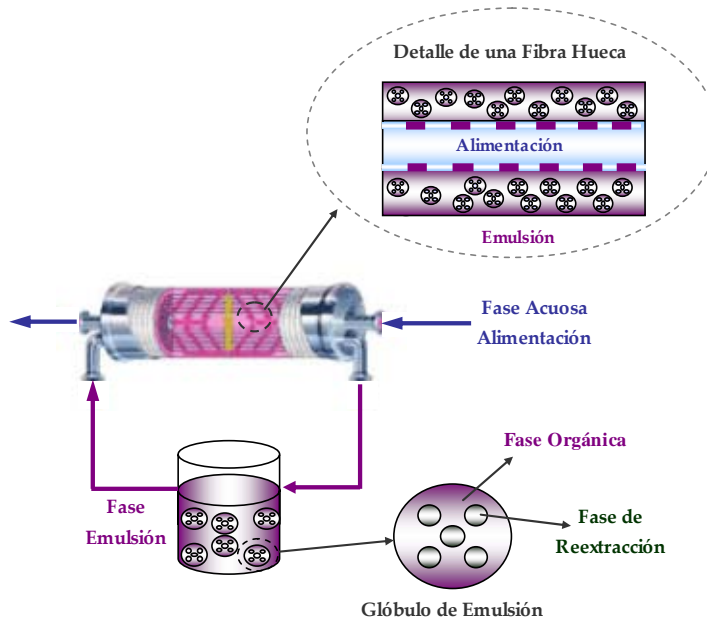


Figura 2.25. Esquema de la configuración EPT en módulos de fibras huecas.

Las principales ventajas de la configuración EPT son las siguientes: i) las etapas de extracción y reextracción se llevan a cabo en un único módulo de fibras huecas reduciendo así a la mitad, el área de membrana necesaria con respecto a la configuración NDSX, ii) la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción dan lugar a una pseudo-emulsión (Sonawane et al., 2007) con lo cual se evita una etapa de ruptura de la emulsión (basta con una decantación por gravedad), iii) al estar la fase acuosa de reextracción dispersa en la fase orgánica se puede trabajar con pequeños volúmenes de dicha fase acuosa, lo cual permite alcanzar mayores valores de concentración de soluto que con las restantes configuraciones y iv) la dispersión de la fase de reextracción en la fase orgánica da lugar a áreas interfaciales de contacto muy altas que favorecen la velocidad de reextracción que es la etapa limitante en muchos sistemas de extracción-reextracción con disolventes. El principal inconveniente de esta tecnología es la necesidad de decantación de la emulsión para separar la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción. Sin embargo al ser una emulsión poco estable, los tiempos de decantación no son muy elevados.

No existen demasiadas referencias en la literatura relativas a la configuración EPT sin embargo en los últimos años su aplicación está adquiriendo una mayor importancia. Hu y Wiencek (1998) aplicaron la configuración EPT en la recuperación de cobre e incluso propusieron un modelo matemático para describir la cinética de las etapas de extracción y reextracción. Ho y colaboradores demostraron la viabilidad de esta tecnología para la separación y recuperación de cromo hexavalente (Ho, 2001a; Ho y Poddar, 2001), cobre, zinc, níquel (Ho et al., 2001), estroncio (Ho y Wang, 2002), radionucleidos (Ho, 2001b), penicilina y ácidos orgánicos (Ho, 2002). Klaassen y Jansen aplicaron la configuración EPT en la recuperación de zinc y hierro de baños de pasivado. Estos autores llegaron a demostrar la viabilidad de la tecnología en la aplicación mencionada a escala de planta piloto, obteniendo resultados satisfactorios desde el punto de vista de flujo y selectividad (Klaassen et al., 1996; Klaassen y Jansen, 2001). He y colaboradores analizan la viabilidad de separar cobre(II), hierro(III), zinc(II), cadmio(II) empleando dicha configuración bajo el nombre de sistema híbrido de membranas líquidas con dispersión de la fase de reextracción (Luo et al., 2005; He et al., 2006; Gu et al., 2006; He et al., 2007). Sonawane et al., (2007; 2008) proponen la aplicación de la tecnología bajo el nombre de *"pseudo-emulsion-based hollow-fiber strip dispersion technique (PEHFSD)"* a la extracción de oro empleando LIX-79 y NaOH como extractante y reextractante respectivamente. En el grupo de investigación "Procesos Avanzados de Separación" de la Universidad de Cantabria se ha aplicado esta tecnología para la recuperación de cobre (Urriaga et al., 2005), zinc (Carrera et al., 2008) y cromo hexavalente (Bringas et al., 2006b).

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el diseño óptimo de un proceso de separación-concentración que pueda ser de aplicación, a escala industrial o como en este caso, en el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas. Según se ha mencionado anteriormente, las configuraciones HFSLM y HFCLM son alternativas de difícil aplicación a gran escala por la dificultad para estabilizar la fase orgánica en el primer caso y por la dificultad de encontrar módulos comerciales en el segundo. Las configuraciones NDSX y EPT presentan a priori mayores ventajas para su aplicación a gran escala de ahí, que sean estas opciones las que se pueden considerar

como alternativas viables desde el punto de vista técnico y económico. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la configuración NDSX se ha empleado con éxito en muchas aplicaciones y por tanto el grado de conocimiento de esta configuración es mucho mayor que el de la configuración EPT. De acuerdo a las ventajas de la configuración EPT y las posibilidades de innovación y de generación de conocimiento se escoge esta configuración para llevar a cabo el estudio técnico y el diseño del proceso de separación-concentración en esta Tesis Doctoral.

2.4. Bibliografía

- **Abellán, M.J. (2005)**, “Recuperación del Cobre Empleado como Catalizador en Procesos de Oxidación Avanzada Utilizando Contactores de Membrana”, *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Alguacil, F.J. (2002a)**. “Facilitated Transport and Separation of Manganese and Cobalt by Supported Liquid Membranes”, *Hydrometallurgy*, 65, 9-14.
- **Alguacil, F.J. (2002b)**, “The Phosphine Oxides Cyanex 921 and Cyanex 923 as Carriers for Facilitated Transport of Gold(I) Cyanide Aqueous Solutions”, *Hydrometallurgy*, 66, 117-123.
- **Alguacil, F.J., Alonso, M. (2003)**, “Chromium (VI) Removal through Facilitated Transport Using Cyanex 923 as Carrier and Reducing Stripping with Hydrazine Sulfate”, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1043-1047.
- **Alguacil, F.J., Alonso, M. (2005)**, “Separation of Zinc(II) from Cobalt(II) using Supported Liquid Membrane with DP-8R (di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid) as a Carrier”, *Sep. Purif. Technol.*, 41, 179-184.
- **Alguacil, F.J., Caravaca, C., Martín, M.I. (2003)**, “Transport of Chromium(VI) through a Cyanex 921-Supported Liquid Membrane from HCl Solutions”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 78, 1048-1053.
- **Alguacil, F.J., Coedo, A.G., Dorado, M.T. (2000)**, “Transport of Chromium(VI) through a Cyanex 923-Xylene Flat-Sheet Supported Liquid Membrane”, *Hydrometallurgy*, 57, 21-56.
- **Alguacil, F.J., López-Delgado, A., Alonso, M., Sastre, A.M. (2004)**, “The Phosphine Oxides Cyanex 921 and Cyanex 923 as Carriers for Facilitated Transport of Chromium (VI)-Chloride Aqueous Solutions”, *Chemosphere*, 57, 813-819.
- **Alguacil, F.J., Navarro, P. (2002)**, “Non-Dispersive Solvent Extraction of Cu(II) by LIX 973N from Ammonical/Ammonium Carbonate Aqueous Solutions”, *Hydrometallurgy*, 65, 77-82.

- **Alonso, A.I., Galán, B., González, M., Ortiz, I. (1999)**, “Experimental and Theoretical Analysis of a Nondispersive Solvent Extraction Pilot Plant for the Removal of Cr(VI) from a Galvanic Process Wastewaters”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4), 1666-1675.
- **Alonso, A.I., Galán, B., Irabien, A., Ortiz, I. (1997a)**, “Separation of Cr(VI) with Aliquat 336: Chemical Equilibrium Modeling”, *Sep. Sci. Technol.*, 32(9), 1543-1555.
- **Alonso, A.I., Ortiz, I., Galán, B., Irabien, A. (1993)**, “Viability and Stability Study of the Recovery of Cr (VI) with Hollow Fiber Contactors”, *Latin Am. App. Res.*, 23, 179-184.
- **Alonso, A.I., Urtiaga, A.M., Irabien, A., Ortiz, M.I. (1994)**, “Extraction of Cr(VI) with Aliquat 336 in Hollow Fiber Contactors: Mass Transfer Analysis and Modeling”, *Chem. Eng. Sci.*, 49(6), 901-909.
- **Alonso, A.I., Urtiaga, A.M., Zamacona, S., Irabien, A., Ortiz, I. (1997b)**, “Kinetic Modelling of Cadmium Removal from Phosphoric Acid by Nondispersive Solvent Extraction”, *J. Membrane Sci.*, 130, 193-203.
- **Ashraf, M.W., Mian, A. (2006)**, “Selective Separation and Preconcentration Studies of Chromium(VI) with Alamine 336 Supported Liquid Membrane”, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 88(2), 187-196.
- **Babcock, W.C., Baker, R.W., Lachapelle, E.D., Smith, K.L. (1980)**, “Coupled Transport Membranes III: The Rate Limiting Step in Uranium Transport with a Tertiary Amine”, *J. Membrane Sci.*, 7, 89-100.
- **Banerjea, S., Datta, S., Sanyal, S.K. (2000)**, “Mass Transfer Analysis of the Extraction of Cr(VI) by Liquid Surfactant Membrane”, *Sep. Sci. Technol.*, 35(4), 483-501.
- **Banerjea, S., Datta, S., Sanyal, S.K. (2001)**, “Analysis of Leakage Effect in Coupled Transport through Liquid Surfactant Membrane”, *Sep. Sci. Technol.*, 36(11), 2515-2534.
- **Basu, R., Sirkar K.K. (1992)**, “Pharmaceutical Product Recovery using a Hollow Fiber Contained Liquid Membrane: A Case Study”, *J. Membrane Sci.*, 75, 131-149.

- **Bhowal, A., Datta, S. (2001)**, "Studies on Transport Mechanism of Cr(VI) Extraction from an Acidic Solution Using Surfactant Membranes", *J. Membrane. Sci.*, 188, 1-8.
- **Bonsack, J.P. (1970)**, "Titanium Dioxide Pigment. Liquid-Liquid Extraction of Chromium", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9(3), 398-403.
- **Bringas, E., San Román, M.F., Ortiz, I. (2006a)**, "Removal of Anionic Pollutants from Groundwater Using Alamine 336: Chemical Equilibrium Modelling", *J. Chem. Technol. Biot.*, 81, 1829-1835.
- **Bringas, E., San Román, M.F., Ortiz, I. (2006b)**, "Separation and Recovery of Anionic Pollutants by the Emulsion Pertraction Technology. Remediation of Polluted Groudwaters with Cr(VI)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4295-4303.
- **Bukhari, N., Chaudry, M.A., Mazhar, M. (2006)**, "Triethanolamine-Cyclohexanone Supported Liquid Membranes Study for Extraction and Removal of Nickel Ions from Nickel Plating Wastes", *J. Membrane. Sci.*, 283 (1-2), 182-189.
- **Buonomenna, M.G., Oranges, T., Molinari, R., Drioli, E. (2006)**, "Chromium(III) Removal by Supported Liquid Membranes: A Comparison among D2EHPA, DNNSA, and a Novel Extractant as Carriers", *Wat. Environ. Res.*, 78(1), 69-75.
- **Calzada, M. (2004)**, "Separación-Concentración de Cr(VI). Análisis y Modelado de Tecnologías Basadas en Reacciones de Intercambio Iónico". *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Carrera, J.A., Bringas, E., San Román, M.F., Ortiz, I. (2008)** "Selective Membrane Alternative to the Recovery of Zinc from Hot-Dip Galvanizing Effluents", *J. Membrane Sci.*, Enviado Marzo 2008.
- **Castillo, E., Granados, M., Cortina, J.L. (2002)**, "Liquid-Supported Membranes in Chromium(VI) Optical Sensing: Transport Modelling", *Anal. Chim. Acta*, 464, 197-208.
- **Chakraborty, S., Datta, S., Bhattacharya, P. (2005a)**, "Studies on Extraction of Chromium(VI) from Acidic solution by Emulsion Liquid Membrane", *Indian J. Chem. Techn.*, 12(6), 713-718.

- **Chakraborty, S., Datta, S., Bhattacharya, P., Banerjee, S. (2006)**, “Study on Competitive Transport of Heavy Metal Ions through Liquid Surfactant Membrane”, *Sep. Sci. Technol.*, 41, 771-790.
- **Chakraborty, S., Murthy, Z.V.P., Bhattacharya, P., Datta, S., (2005b)**, “Process Intensification: Extraction of Chromium(VI) by Emulsion Liquid Membrane”, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 2353-2364.
- **Charpentier, J.C. (2007)**, “In the Frame of Globalization and Sustainability, Process Intensification, a Path to the Future of Chemical and Process Engineering (Molecules into Money)”, *Chem. Eng. J.*, 134 (1-3), 84-92.
- **Chaudry, M.A., Ahmad, S., Malik, M.T. (1997)**, “Supported Liquid Membrane Technique Applicability for Removal of Chromium from Tannery Wastes”, *Waste Manage.*, 14(4), 211-218.
- **Chaudry, M.A., Bukhari, N., Mazhar, M., Tazeen, F. (2007a)**, “Vanadium(V) Ions Transport through Tri-n- Octyl Amine Cyclohexane Supported Liquid Membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, 54(2), 227-233.
- **Chaudry, M.A., Bukhari, N., Mazhar, M., Abbasi, W. (2007b)**, “Coupled Transport of Chromium(III) Ions across Triethanolamine/Cyclohexanone based Supported Liquid Membranes for Tannery Waste Treatment”, *Sep. Purif. Technol.*, 55(3), 292-299.
- **Chiarizia, R. (1991)**, “Application of Supported Liquid Membranes for Removal of Nitrate, Technetium-(VII) and Chromium-(VI) from Groundwater”, *J. Membrane Sci.*, 55(1-2), 39-64.
- **Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Hodgson, K.M. (1992)**, “Removal of Inorganic Contaminants from Groundwaters-Use of Supported Liquid Membranes”, *ACS Symposium Series*, 509, 22-33.
- **Chiha, M., Samar, M.H., Hamdaoui, O. (2006)**, “Extraction of Chromium(VI) from Sulphuric Acid Aqueous Solutions by a Liquid Surfactant Membrane (LSM)”, *Desalination*, 194, 69-80.
- **Chilukuri, R., Yang, Z.F., Sirkar, K.K. (1998)**, “Batch Extraction Studies of Cationic and Anionic Heavy Metallic Species by a Mixed Solvent Extraction System”, *Sep. Sci. Technol.*, 33(16), 2559-2578.

- **Choi, D.W., Kim, Y.H. (2005)**, "Chromium(VI) Removal in a Semi-Continuous Process of Hollow Fiber Membrane with Organic Extractants", *Korean J. Chem. Eng.*, 22(6), 894-898.
- **Cocchini, U., Nicoletta, C., Livingston, A.G. (2002)**, "Braided Silicone Rubber Membranes for Organic Extraction from Aqueous Solutions-II. Application to Contained Liquid Membranes", *J. Membrane Sci.*, 199(1-2), 101-115.
- **Cognis (Acceso: Febrero 2008)**, "Información sobre productos. Hojas de Seguridad. Alamine 336". (<http://www.cognis.com/products/Business+Units/Mining+Chemicals/Product+Catalog/>).
- **Colina, J.M., Arce, R. (1987)**, "Cómo Resolver Problemas de Equilibrios Iónicos", 1ª Edición. Santander, España.
- **Dai, X.P., Yang, Z.F., Luo, R.G., Sirkar, K.K. (2000)**, "Lipase-Facilitated Separation of Organic Acids in a Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Module", *J. Membrane Sci.*, 171, 183-196.
- **Danesi, P.R. (1984a)**, "A Simplified Model for the Coupled Transport of Metals Ions through Hollow-Fiber Supported Liquid Membranes", *J. Membrane Sci.*, 20, 231-248.
- **Danesi, P.R. (1984b)**, "Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes", *Sep. Sci. Tech.*, 19(1-2), 857-894.
- **Danesi, P.R., Cianetti, C. (1984)**, "Multistage Separation of Metal Ions with a Series of Complementary Supported Liquid Membranes", *J. Membrane Sci.*, 20, 201-213.
- **Darbi, A., Elhassadi, A., Viraraghavan, T., (2005)**, "Transport of Iron(II) across Supported Liquid Membranes (SLM)", *Fresen. Environ. Bull.*, 14(3), 231-236.
- **Datta, S., Agarwal, P.D. (1999)**, "Separation of Hexavalent Chromium, Cr(VI) from its Solution by Emulsion Liquid Membranes", *Journal of the Institution of Engineers (India): Chemical Engineering Division*, 80(1), 1-3.
- **De Gyves, J., De San Miguel, E.R., (1999)**, "Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(6), 2182-2202.
- **Deptula, C. (1968)**, "Extraction of Chromium(VI) from Sulphuric Acid Solutions by Means of Tri-n-Octylamine", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1309-1316.

- **Ding, S.L., Ren, H.J., Zhao, C.C., Wei, M. (2004)**, “Experimental Study of Emulsion Liquid Membrane Separation of Cr(VI) Using Trioctylamine as the Carrier”, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 88(4), 143-149.
- **Ding, S.L., Zhao, Q.Y., Ren, H.J., Zhao, C.C., Jing, Y.H. (2005)**, “Experimental Study of Separating Cr(VI) Using a Mixed Carrier Emulsion Membrane”, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 89(3), 111-116.
- **Drioli, E., Criscuoli, A., Curcio, E. (2006)**, “Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities”, 1ª Edición, Elsevier B.V. Amsterdam, Holanda.
- **Drioli, E., Curcio, E., Di Profio, G. (2005)**, “State of the Art and Recent Progresses in Membrana Contactors”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83(A3), 223-233.
- **Elhassadi, A., Hassan, N., Darbi, A., Viraraghavan, T. (2007)**, “Transport of Manganese(II) across Supported Liquid Membranes (SLM)”, *Fresen. Environ. Bull.*, 16(4), 415-420.
- **Escobar, A., Schimmel, K.A., de Gyves, J., San Miguel, E.R.D. (2004)**, “Hollow-Fiber Dispersion-Free Extraction and Stripping of Pb(II) in the Presence of Cd(II) Using D2EHPA Under Recirculating Operation Mode”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 79(9), 961-973.
- **ExxonMobil Chemical (Acceso: Febrero 2008)**, “Productos. Hojas de Seguridad. Isopar L Fluid”. (http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Products/Fluids/Aliphatics/Europe/Aliphatic_ProductFrontPage.asp).
- **Ferraz, H.C., Duarte, L.T., Di Luccio, M., Alves, T.L.M., Habert, A.C., Borges, C.P. (2007)**, “Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes”, *Braz. J. Chem. Eng.*, 24(1), 101-118.
- **Forrest, C., Hughes, M.A. (1975)**, “The Modelling of Equilibrium Data for the Liquid-Liquid Extraction of Metals. Part II. Models for the Copper/LIX 64N and Chromate/ALIQAT 336 Systems”, *Hydrometallurgy*, 1(2), 139-454.
- **Fraser, B.G., Pritzker, M.D., Legge, R.L. (1994)**, “Development of Liquid Membrane Pertraction for the Removal and Recovery of Chromium from Aqueous Effluents”, *Sep. Sci. Technol.*, 29(16), 2097-2116.

- **Frites, M., Samar, M.H., Boutefnouchet, N., Abbaci, A. (2005)**, "Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Liquid Surfactant Membrane", *Asian J. Chem.*, 17(3), 1397-1405.
- **Gabelman, A., Hwang, S.T. (1999)**, "Hollow Fiber Contactors", *J. Membrane Sci.*, 159, 61-106.
- **Gaikwad, A.G. (2004)**, "Synergetic Transport of Europium through a Contained Supported Liquid Membrane using Trioctylamine and Tributyl Phosphate as Carriers", *Talanta*, 63(4), 917-926.
- **Galán, B., Calzada, M., Ortiz, I. (2006)**, "Recycling of Cr(VI) by Membrane Solvent Extraction: Long Term Performance with the Mathematical Model", *Chem. Eng. J.*, 124, 71-79.
- **Galán, B., Castañeda, D., Ortiz, I. (2005)**, "Removal and Recovery of Cr(VI) from Polluted Ground Waters: A Comparative Study of Ion-Exchange Technologies", *Wat. Res.*, 39, 4317-4324.
- **Galan, B., San Roman, F., Irabien, A. Ortiz, I. (1998)**, "Viability of the Separation of Cd from Highly Concentrated Ni-Cd Mixtures by Non-Dispersive Solvent Extraction", *Chem. Eng. J.*, 70, 237-243.
- **Galán, B., Urtiaga, A.M., Alonso, A.I., Irabien, J.A., Ortiz, M.I. (1994)**, "Extraction of Anions with Aliquat 336: Chemical Equilibrium Modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1765-1770.
- **Gu, S.X., Yu, Y.A., He, D.S., Ma, M. (2006)**, "Comparison of Transport and Separation of Cd(II) between Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane (SDHLM) and Supported Liquid Membrane (SLM) using Tri-n-Octylamine as Carrier", *Sep. Purif. Technol.*, 51(3), 277-284.
- **Gupta, S.K., Rathore, N.S., Sonawane, J.V., Pabby, A.K., Janardan, P., Changrani, R.D., Dey, P.K. (2007)**, "Dispersion-Free Solvent Extraction of U(VI) in Macro Amount from Nitric Acid solutions using Hollow Fiber Contactor", *J. Membrane Sci.*, 300(1-2), 131-136.

- **Gupta, S.K., Rathore, N.S., Sonawane, J.V., Pabby, A.K., Venugopalan, A.K., Changrani, R.D., Dey, P.K., Venkataramani, B. (2005)**, “Application of Hollow Fiber Contactor in Nondispersive Solvent Extraction of Pu(IV) by TBP”, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 1911-1926.
- **Harrington, P.J., Stevens, G.W. (2000)**, “Study of Cr(VI)/Tertiary Amine Reaction Kinetics Using a Modified Rotating Diffusion Cell”, *Solvent Ext. Ion Exc.*, 18(5), 907-932.
- **Harrington, P.J., Stevens, G.W. (2001)**, “Steady-State Mass Transfer and Modelling in Hollow Fibre Liquid Membranes”, *J. Membrane Sci.*, 192, 83-98.
- **He, D.S., Gu, S.X., Ma, M. (2007)**, “Simultaneous Removal and Recovery of Cadmium(II) and CN⁻ from Simulated Electroplating Rinse Wastewater by a Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane (SDHLM) containing Double Carrier”, *J. Membrane Sci.*, 305(1-2), 36-47.
- **He, D.S., Luo, X.J., Yang, C.M., Ma, M., Wan, Y. (2006)**, “Study of Transport and Separation by a Combined Supported Liquid Membrane/Strip Dispersion Process Containing D2EHPA in Kerosene as the Carrier”, *Desalination*, 194(1-3), 40-51.
- **Henkel Corporation (General Mills Inc.). (1990)**, “Chromium Technical Bulletin S1-6”.
- **Hernández-Fernández, F.J., De los Ríos, A.P., Tomás-Alonso, E., 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”, *Chem. Eng. Process.*, 46(9), 818-824.
- **Ho, W.S. (2001a)**, “Supported Liquid Membrane Process for Chromium Removal and Recovery”, *U.S. Patent*, 6171563.
- **Ho, W.S. (2001b)**, “Combined Supported Liquid Membrane/Strip Dispersion Process for the Removal and Recovery of Radionuclides and Metals”, *U.S. Patent*, 6328782.
- **Ho, W.S. (2002)**, “Combined Supported Liquid Membrane/Strip Dispersion Process for the Removal and Recovery of Penicillin and Organic Acids”, *U.S. Patent*, 6433163.

- **Ho, W.W.S., Poddar, T.K. (2001)**, "New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters", *Environ. Prog.*, 20(1), 44-52.
- **Ho, W.S.W., Wang, B. (2002)**, "Strontium Removal by New Alkyl Phenylphosphonic Acids in Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(3), 381-388.
- **Ho, W.S., Wang, B., Neumuller, T.E., Roller, J. (2001)**, "Supported Liquid Membranes for Removal and Recovery of Metals from Waste Waters and Process Streams", *Environ. Prog.*, 20(2), 117-121.
- **Hochhauser, A.M., Cussler, E.L. (1976)**, "Concentrating Chromium with Liquid Membranes", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 30-30, Suppl.I.
- **Horn, M.W., Fraser, B.G., Pritzker, M.D., Legge, R.L. (1994)**, "Chemistry of Cr(VI) Solvent Extraction Using Tri-n-Octylamine", *Sep. Sci. Technol.*, 29(4), 535-542.
- **Hossain, M.M., Ru, T. (2002)**, "Distribution of Chromium(VI) in Various Organic Solutions during Extraction and Re-Extraction", *J. Chem. Eng. Data*, 47, 203-208.
- **Hu, S.B., Wienczek, J.M. (1998)**, "Emulsion-Liquid Membrane Extraction of Copper Using a Hollow Fiber Contactor", *AIChE J.*, 44(3), 570-581.
- **Huang, Y.H., Chen, C.Y., Kuo, J.F. (1991a)**, "Chromium(VI) Complexation with Triisooctylamine in Organic Solvents", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 3059-3062.
- **Huang, Y.H., Chen, C.Y., Kuo, J.F. (1991b)**, "Extraction of Chromium(VI) from Acid Solutions by Tri-Iso-Octylamine", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 24(2), 149-154.
- **Huang, Y.H., Chen, C.Y., Kuo, J.F. (1992)**, "Extraction Equilibria of Chromium(VI) from Hydrochloric Acid Solutions with Triisooctylamine in O-Xylene", *Hydrometallurgy*, 28, 297-307.
- **Huang, T.C., Huang, C.C., Chen, D.H. (1998a)**, "Extraction Equilibria of Chromium(VI) from Sulfuric Acid Solutions with Tri-n-Octylphosphine Oxide", *J. Chem. Technol. Biot.*, 73, 43-53.
- **Huang, T.C., Huang, C.C., Chen, D.H. (1998b)**, "The Kinetics of Chromium(VI) Extraction with Tri-n-Octylphosphine Oxide", *J. Chem. Inst. Chem. Eng.*, 29(3), 229-237.

- **de Juan, D., Meseguer, V., Lozano, L.J. (1998)**, “Extracción de Cromo con Disolventes Orgánicos. II Parte. Extracción con TBP y con Primene 81R”, *Rev. Metal. Madrid*, 34(4), 319-327.
- **Juang R.S. (1993)**, “Permeation and Separation of Zinc and Copper by Supported Liquid Membranes Using Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as a Mobile carrier. *Ind. Eng. Chem.*, 32, 911-916.
- **Juang, R.S, Huang, H.L. (2002)**, “Modeling of Nondispersive Extraction of Binary Zn(II) and Cu(II) with D2EHPA in Hollow Fiber Devices”, *J. Membrane Sci.*, 208, 31-38.
- **Juang, R.S., Kao, H.C., Yen, P.S. (2007)**, “Modeling Extraction Separation of Nd(III) and La(III) from Nitrate Media in Hollow-Fiber Modules”, *AIChE J.*, 53(3), 561-571.
- **Kao, H.C., Juang, R.S. (2005)**, “Kinetic Analysis of Non-Dispersive Solvent Extraction of Concentrated Co(II) from Chloride Solutions with Aliquat 336: Significance of the Knowledge of Reaction Equilibrium”, *J. Membrane Sci.*, 264, 104-112.
- **Katz, S.A., McNabb, W.M., Hazel, J.F. (1962)**, “Studies on Extraction on Chromium (VI) by Ketones”, *Anal. Chim. Acta.*, 27(5), 405-&.
- **Klaassen, R., Feron, P.H.M., Jansen, A. E. (1996)**, “Membrane Gas Absorption Environmental Applications”, *Proceedings of ICOM'96*, 916-917.
- **Klaassen, R., Feron, P.H.M., Jansen, A. E. (2005)**, “Membrane Contactors in Industrial Applications”, *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res, Des.*, 83(A3), 234-246.
- **Klaassen, R., Jansen, A. E. (2001)**, “The Membrane Contactor: Environmental Applications and Possibilities”, *Environ. Prog.*, 20(1), 37-43.
- **Kocherginsky, N.M., Yang, Q. (2007)**, “Big Carrousel Mechanism of Copper Removal from Ammonical Wastewater through Supported Liquid Membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, 54(1), 104-116.
- **Kocherginsky, N.M., Yang, Q., Celam, L. (2007)**, “Recent Avances in Supported Liquid Membrane Technology”, *Sep. Purif. Technol.*, 53, 171-177.

- **Kozłowski, C. (2006)**, "Facilitated Transport of Metal Ions through Composite and Polymer Inclusion Membranes", *Desalination*, 198(1-3), 132-140.
- **Kozłowski, C. (2007)**, "Kinetics of Chromium(VI) Transport from Mineral Acids Across Cellulose Triacetate (CTA) Plasticized Membranes Immobilized by Tri-n-Octylamine", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5420-5428.
- **Kozłowski, C.A., Walkowiak, W. (2002)**, "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes", *Wat. Res.*, 36, 4870-4876.
- **Kozłowski, C.A., Walkowiak, W. (2004)**, "Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine", *Sep. Sci. Technol.*, 39(13), 3127-3141.
- **Kozłowski, C.A., Walkowiak, W. (2005)**, "Applicability of Liquid Membranes in Chromium(VI) Transport with Amines as Ion Carriers", *J. Membrane Sci.*, 266, 143-150.
- **Kubota, F., Goto, M. (2005)**, "Recent Advances in Liquid Membrane Technology", *Solvent Ext. Res. Dev.*, 12, 11-26.
- **Kumar, A., Haddad, R., Alguacil, F.J., Sastre, A.M. (2005)**, "Comparative Performance of Non-Dispersive Solvent Extraction Using a Single Module and the Integrated Membrane Process with Two Hollow Fiber Contactors", *J. Membrane Sci.*, 248, 1-14.
- **Kumar, A., Haddad, R., Benzal, G., Ninou, R., Sastre, A.M. (2000)**, "Use of Modified Membrane Carrier System for Recovery of Gold Cyanide from Alkaline Cyanide Media using Hollow Fiber Supported Liquid Membranes: Feasibility Studies and Mass Transfer Modelling", *J. Membrane Sci.*, 174, 17-30.
- **Kumar, A., Haddad, R., Benzal, G., Sastre, A.M. (2002)**, "Dispersion-Free Solvent Extraction and Stripping of Gold Cyanide with LIX79 Using Hollow Fiber Contactors: Optimization and Modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, (3), 613-623.
- **Kumar, S.V., Ravindram, M., Chanda, M. (1993)**, "Concentration and Recovery of Heavy-Metals from Electroplating Effluents by Facilitated Liquid Membranes", *B. Electrochem.*, 9(8-10), 533-536.

- **Lee, H.S., Ihm, S.K. (1984)**, "Simulation of Chromium(VI) Ion transport in a Carrier-Containing Emulsion Drop", *Chem. Eng. Commun.*, 34, 375-384.
- **Lin, S.H., Juang, R.S. (2001)**, "Determination of Mass Transfer Resistance During Extraction and Back-Extraction of Metals in Two Hollow Fiber Contactors", *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 32(5), 445-452.
- **Liu, J.F., Torang, L., Mayer, P., Jonsson, J.A. (2007)** "Passive Extraction and Clean-up of Phenoxy Acid Herbicides in Samples from a Groundwater Plume using Hollow Fiber Supported Liquid Membranes", *J. Chromatogr. A.*, 1160 (1-2), 56-63.
- **Lo, S.L., Shiue, S.F. (1998)**, "Recovery of Cr(VI) by Quaternary Ammonium Compounds", *Wat. Res.*, 32(1), 174-178.
- **Loiacono, O., Drioli, E., Molinari, R. (1985)**, "Studio Sperimentale sul Recupero do Cr(III) e Cr(VI) da Soluzioni Acquose con Membrana Liquide Supportate", *La Chimica E L'Industria*, 67(4), 181-186.
- **Luo, X.J., He, D.S., Ma, M., Wan, Y. (2005)**, "Study and Separation of Copper(II) by N-530-OT-Kerosene-HCl Strip Dispersion Hybrid Liquid Membrane System", *Chinese J. Inorg. Chem.*, 21(4), 588-592.
- **Marchese, J., Campderrós, M. (2004)**, "Mass Transfer of Cadmium Ions in a Hollow-Fiber Module by Pertraction", *Desalination*, 164, 141-149.
- **Matsumoto, M., Inomoto, Y., Kondo, K. (2005)**, "Selective Separation of Aromatic Hydrocarbons through Supported Liquid Membranes based on Ionic Liquids", *J. Membrane Sci.*, 246(1), 77-81.
- **Matsumoto, M., Mikami, M., Kondo, K. (2006a)**, "Separation of Organic Nitrogen Compounds by Supported Liquid Membranes based on Ionic Liquids", *J. Jpn. Petrol. Ins.*, 49(5), 256-261.
- **Matsumoto, M., Ueba, K., Kondo, K. (2006b)**, "Separation of Benzene/Cyclohexane Mixture through Supported Liquid Membranes with an Ionic Liquid", *Solvent Ext. Res. Dev.*, 13, 21-59.
- **McDonald, C.W., Bajwa, R.S. (1977)**, "Removal of Toxic Metal Ions from Metal-Finishing Wastewater by Solvent Extraction", *J. Sep. Sci.*, 12(4), 435-445.

- **Merck-Chemicals (Acceso: Febrero 2008)**, “Búsqueda. Hojas de Seguridad. 1-Dodecanol”. (http://www.merck-chemicals.com/chemdat/es_ES/Merck-International-Site/EUR/ViewWelcome-Start?CountryName=Spain).
- **Miguel, E.R.D., Garduno-García, A.V., Aguilar, J.C., De Gyves, J. (2007)**, “Gold(III) Transport through Polymer Inclusion Membranes: Efficiency Factors and Pertraction Mechanism using Kelex 100 as Carrier”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(9), 2861-2869.
- **Molinari, R., Drioli, E., Pantano, G. (1989)**, “Stability and Effect of Diluents in Supported Liquid Membranes for Cr(III), Cr(VI), and Cd(II) Recovery”, *Sep. Sci. Technol.*, 24(12-13), 1015-1032.
- **Mori, Y., Uemae, H., Hibino, S., Eguchi, W. (1990)**, “Proper Condition of the Surfactant Liquid Membrana for the Recovery and Concentration of Chromium(VI) from Aqueous Sulfuric Acid Solution”, *Int. Chem. Eng.*, 30(1), 124-133.
- **Murty, M.V.N., Rao, V.M., Sastri, M.N. (1980)**, “Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Ortho-Phosphoric Acid-Solutions by Tri-Normal-Octylphosphine Oxide”, *J. Indian Chem. Soc.*, 57(7), 688-689.
- **Niitsu, M., Sekine, J. (1976)**, “Solvent-extraction Equilibria of Acids. 3. Extraction of Chromic Acid in Various Acid Solutions with Trioctylphosphine Oxide in Hexane”.”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38(5), 1057-1060.
- **Nishihama, S., Nishimura, G., Hirai, T., Komasa, I. (2004)**, “Separation and Recovery of Cr(VI) from Simulated Plating Waste Using Microcapsules Containing Quaternary Ammonium Salt Extractant and Phosphoric Acid Extractant”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 751-757.
- **Ortiz, I., Bringas, E., San Román, M.F., Urtiaga, A.M. (2004)**, “Selective Separation of Zinc and Iron from Spent Pickling Solutions by Membrane-Based Solvent Extraction: Process Viability”, *Sep. Sci. Tec.*, 39, (10), 2441-2455.
- **Ortiz, I., Galán, B., Ibáñez, R. (2005)**, “Método para la Extracción y Concentración Simultáneas de Compuestos de Fases Líquidas Utilizando Membranas Microporosas”, *Patente Española*, N° P9901559.

- **Ortiz, I., Galán, B., Irabien, A. (1996a)**, “Membrane Mass Transport Coefficient for the Recovery of Cr(VI) in Hollow Fiber Extraction and Back-Extraction Modules”, *J. Membrane Sci.*, 118(2), 213-221.
- **Ortiz, I., Galán, B., Irabien, A. (1996b)**, “Kinetic Analysis of the Simultaneous Nondispersive Extraction and Back-Extraction of Chromium(VI)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(4), 1369-1377.
- **Ortiz, I., Galán, B., San Román, F., Ibáñez, R. (2001a)**, “Kinetics of Separating Multicomponent Mixtures by Nondispersive Solvent Extraction: Ni and Cd”, *AIChE J.*, 47, 895-905.
- **Ortiz, I., San Roman, F. (2002)**, “Analysis of the Back-Extraction of Cadmium Nickel- D2EPHA Organic Phases”, *Sep. Sci. Tech.*, 37(3), 607-625.
- **Ortiz, I., San Román, F., Galán, B. (2001b)**, “Kinetics of the Recovery of Cd from Highly Concentrated Aqueous Solution by Non-Dispersive Solvent Extraction”, *Chem. Eng. J.*, 81, 129-136.
- **Ortiz, I., Urtiaga, A. Abellán, M.J., San Román, F. (2003)**, “Application of Hollow Fiber Membrane Contactors for Catalyst Recovery in the WPO Process”, *Ann. NY. Acad. Sci.*, 984, 17-28.
- **Ouejhani, A., Dachraoui, M., Lalleve, G., Fauvarque, J.F. (2003)**, “Hexavalent Chromium Recovery by Liquid-Liquid Extraction with Tributylphosphate from Acidic Chloride Media”, *Anal.Sci.*, 19, 1499-1504.
- **Paez-Hernández, M.E., Aguilar-Arteaga, K., Valiente, M., Ramírez-Silva, M.T., Romero-Romo, M., Palomar-Pardave, M. (2004)**, “Facilitated Transport of Hg(II) through Novel Activated Composite Membranes”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 380(4), 690-697.
- **Palanivelu, K., Lakshmi, D.S., Ranganathan, K.R. (1998)**, “Removal and Recovery of Hexavalent Chromium from Plating Wastewater Using Liquid Membrane”, *J. Sci. Ind. Res.*, 57(12), 903-906.
- **Panreac (Acceso: Febrero 2008)**, “Cátalogo de productos”. (<http://www.panreac.com/new/esp/catalogo/catalogo01.htm#>).

- **Park, S.W., Kim, S.S., Sohn, I.J. (2002)**, “Chemical Equilibrium of Trioctylmethylammonium Chloride with Aqueous Solution of Cr(VI)”, *Sep. Sci. Technol.*, 37(4), 957-971.
- **Patil, C.B., Mohapatra, P.K., Singh, R.R., Gurba, P.B., Janardan, P., Changrani, R.D., Manchanda, V.K. (2006)**, “Transport of Uranium from Nitric Acid Solution by Non-Dispersive Solvent Extraction Using a Hollow Fibre Contactor”, *Radiochim. Acta*, 94(6-7), 331-334.
- **Prasad, R., Sirkar, K.K. (1992)**, “Membrane-Based Solvent Extraction”, en “Membrane Handbook (Ho, W.S.W., Sirkar, K.K)”, Chapman & Hall, New Cork.
- **Rao, V.M., Sastri, M.N. (1980)**, “Solvent-Extraction of Chromium-A Review”, *Talanta*, 27(10), 771-777.
- **Rivero, M.J., Primo, O., Ortiz, M.I. (2004)**, “Modelling of Cr(VI) Removal from Polluted Groundwaters by Ion Exchange”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 79(8), 822-829.
- **Rovira, M., Sastre, A.M. (1998)**, “Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Palladium(II) using di-(2-Ethylhexyl) Thiophosphoric Acid”, *J. Membrane Sci.*, 149 (2), 241-250.
- **Sadoun, L., Hassaine-Sadi, F. (2004)**, “Purification-Concentration Process. Studies on the Transport Mechanism of a Chromium(VI)-Sulfuric Acid-Tri-n-Octylamine (TOA)-Ammonium Carbonate System”, *Desalination*, 167, 159-163.
- **Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A. (1992a)**, “Equilibrium and Kinetics of Cr(VI) Extraction with Aliquat 336”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1516-1522.
- **Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A. (1992b)**, “Kinetics of the Separation-Concentration of Chromium(VI) with Emulsion Liquid Membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1523-1529.
- **Samaniego, H. (2006)**, “Valorización de Efluentes de Decapado Ácido Metálico. Recuperación de Zinc”, *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. (2007)**, “Kinetics of Zinc Recovery from Spent Pickling Solutions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(3), 907-912.

- **Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P., Singh, R.K. (1998a)**, “Improved Techniques in Liquid Membrane Separations: An Overview”, *Sep. Purif. Methods*, 27(2), 213-298.
- **Sastre, A., Madi, J.L. Cortina, N., Miralles, N. (1998b)**, “Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Gold(III) using Phospholene Derivatives as Carriers”, *J. Membrane Sci.*, 138 (1), 57-65.
- **Schlosser, S., Sabolova, E. (2002)**, “Three-Phase Contactor with Distributed U-Shaped Bundles of Hollow-Fibers for Pertraction”, *J. Membrane. Sci.*, 210(2), 331-347.
- **Sengupta, A., Basu, R., Sirkar, K. (1988)**, “Separation of Solutes from Aqueous Solutions by Contained Liquid Membranes”, *AIChE J.*, 34, 1698-1708.
- **Senol, A. (2004)**, “Amine Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Acidic Solutions”, *Sep. Purif. Technol.*, 36, 63-75.
- **Singh, S.K., Misra, S.K., Sudersanan, M., Dakshinamoorthy, A., Munshi, S.K., Dey, P.K. (2007)**, “Carrier-Mediated Transport of Uranium from Phosphoric Acid Medium across TOPO/n-Dodecane-Supported Liquid Membrane”, *Hydrometallurgy*, 87(3-4), 190-196.
- **Soko, L., Cukrowska, E., Chimuka, L. (2002)**, “Extraction and Preconcentration of Cr(VI) from Urine Using Supported Liquid Membrane”, *Anal. Chim. Acta.*, 474, 59-68.
- **Soldenhoff, K., Shamieh, M., Manis, A. (2005)**, “Liquid-Liquid Extraction of Cobalt with Hollow Fiber Contactor”, *J. Membrane Sci.*, 252, 183-194.
- **Someda, H.H., El-Shazly, E.A., Sheha. R.R. (2005)**, “The Role of Some Compounds on Extraction of Chromium(VI) by Amine Extractants”, *J. Hazard. Mater.*, B117, 213-219.
- **Sonawane, J.V., Pabby, A.K., Sastre, A.M. (2008)**, “Pseudo-Emulsion based Hollow Fiber Strip Dispersion: A Novel Methodology for Gold Recovery”, *AIChE J.*, 54(2), 453-463.
- **Sonawane, J.V., Pabby, A.K., Sastre, A.M. (2007)**, “Au(I) Extraction by LIX-79/n-Heptane using the Pseudo-Emulsion-Based-Hollow-Fiber Strip Dispersion (PEHFSD) technique”, *J. Membrane. Sci.*, 300(1-2), 147-155.

- **Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E. (2006)**, "An Introduction to Membrane Science and Technology", Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.
- **Tandon, R.K., Crisp, P.T., Ellis, J. (1984)**, "Effect of pH on Chromium(VI) Species in Solution", *Talanta*, 31, 227-228.
- **Teresa, M., Reis, A., De Freitas, O.M.F., Rosinda, M., Ismael, C., Carvalho, J.M.R. (2007)**, "Recovery of Phenol from Aqueous Solutions using Liquid Membranes with Cyanex 923", *J. Membrane. Sci.*, 305(1-2), 313-324.
- **Trtic, T.M., Vladislavjevic, G.T., Comorr, J.J. (2001)**, "Single-Stage and Two-Stage Solvent Extraction of Tl(III) in Hollow-Fiber Contactors Under Recirculation Mode of Operation", *Sep. Sci. Technol.*, 36(2), 295-312.
- **Tuck, D.G., Walters, R.M., (1963)**, "Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Tri-n-Butyl Phosphate", *J. Chem. Soc.*, February, 1111-&.
- **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2005)**, 7ª Edición 2005. John Wiley & Sons.
- **Urtiaga, A.M., Abellán, M.J., Irabien, J.A., Ortiz, I. (2005)**, "Membrane Contactors for the Recovery of Metallic Compounds. Modelling of Copper Recovery from WPO Processes", *J. Membrane Sci.*, 257(1-2), 161-170.
- **Urtiaga, A.M., Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J.A., El-Reefy, S.A., Pérez de Ortiz, S., Gallego, T. (2000)**, "Comparison of Liquid Membrane Processes for the Removal of Cadmium from Wet Phosphoric Acid", *J. Membrane Sci.*, 164, 229-240.
- **Urtiaga, A., Ortiz, I., Irabien, A. (1992a)**, "Supported Liquid Membranes for the Separation Concentration of Phenol I. Viability and Mass Transfer Evaluation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 877-886.
- **Urtiaga, A., Ortiz, I., Salazar, E., Irabien, A. (1992b)**, "Supported Liquid Membranes for the Separation-Concentration of Phenol II. Mass Transfer Evaluation According to Fundamental Equations", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1745-1753.
- **Van de Voorder, I., Pinoy, L., Ketelaere, R.F. (2004)**. "Recovery of Nickel by Supported Liquid Membrane (SLM) Extraction". *J. Membrane Sci.*, 234, 11-21.

- **Venkateswaran, P., Palanivelu, K. (2004)**, "Solvent Extraction of Hexavalent Chromium with Tetrabutyl Ammonium Bromide from Aqueous Solution", *Sep. Purif. Technol.*, 40, 279-284.
- **Venkateswaran, P., Palanivelu, K. (2005)**, "Studies on Recovery of Hexavalent Chromium from Plating Wastewater by Supported Liquid Membrane using Tri-n-Butyl Phosphate as Carrier", *Hydrometallurgy*, 78(1-2), 107-115.
- **Venkateswaran, P., Palanivelu, K. (2006)**, "Recovery of Phenol from Aqueous Solutions by Supported Liquid Membrane using Vegetable Oils as Liquid Membrane", *J. Hazard. Mater.*, 131(1-3), 146-152.
- **Vincent, T., Guibal, E. (2000)**, "Non-Dispersive Liquid Extraction of Cr(VI) by TBP/Aliquat 336 Using Chitosan-Made Hollow Fiber", *Solvent Ext. Ion Exc.*, 18(6), 1241-1260.
- **Vincent, T., Guibal, E. (2001)**, "Cr(VI) Extraction Using Aliquat 336 in a Hollow Fiber Module Made of Chitosan", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1406-1411.
- **Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A. (1988)**, "Instrumental Methods of Analysis". 7ª Edición. Wadsworth, Inc, California.
- **Yamini, Y., Reimann, C.T., Vatanara, A., Jonson, J.A. (2006)**, "Extraction and Preconcentration of Salbutamol and Terbutaline from Aqueous Samples using Hollow Fiber Supported Liquid Membrane containing Anionic Carrier", *J. Chromatogr. A.*, 1124(1-2), 57-67.
- **Yang, M., Cussler, E. (2000)**, "Reaction Dependent Extraction of Copper and Nickel using Hollow Fibers ", *J. Membrane Sci.*, 166(2), 229-238.
- **Yang, X.J., Fane, A.G., MacNaughton, S. (2001)**, "Removal and Recovery of Heavy Metals from Wastewater by Supported Liquid Membranes", *Wat. Sci. Technol.*, 43(2), 341-348.
- **Yang, X.J., Fane, A.G., Soldenhodd, K. (2003)**, "Comparison of Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability and Selectivity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2), 392-403.
- **Yang, Z.F., Guha, A.K., Sirkar, K.K. (1996a)**, "Novel Membrane-Based Synergistic Metal Extraction and Recovery Processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1383-1394.

- **Yang, Z.F., Guha, A.K., Sirkar, K.K. (1996b)**, "Simultaneous and Synergistic Extraction of Cationic and Anionic Heavy Metallic Species by a Mixed Solvent Extraction System and a Novel Contained Liquid Membrane Device", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4214-4220.
- **Yang, D., Majumdar, S., Kovenklioglu, S., Sirkar, K.K. (1995)**, "Hollow Fiber Contained Liquid Membrane Pervaporation System for the Removal of Toxic Volatile Organics from Wastewater", *J. Membrane Sci.*, 103, 195-210.
- **Ye, W.Q., Hara, S., Ohira, Y., Obata, E., Ando, K. (1995)**, "Extraction of Chromium with Liquid Surfactant Membranes Containing TOA Carrier-Effect of TOA Concentrations on Chromium Molar Fractions in the External, Organic, Internal Phases", *Kagaku Kogaku Ron Bunshu*, 21(4), 815-817.
- **Youn, I.J., Harrington, P.J., Stevens, G.W. (2000)**, "Long-Term Performance of Hollow Fibre Membrane Solvent Extraction Modules used for Cr(VI) Recovery from Electroplating Rinse Water", *Solvent Ext. Ion. Exc.*, 18(5), 933-951.
- **Yun, C.H., Prasad, R., Guha, A.K., Sirkar, K.K. (1993)**, "Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1186-1195.
- **Zouhri, A., Burgard, M., Lakkis, D. (1995)**, "The Use of Dicyclohexano 18 Crown 6 as an Extractant for the Recovery of Chromic Acid", *Hydrometallurgy*, 38, 299-313.
- **Zouhri, A., Ernst, B., Burgard, M. (1999)**, "Bulk Liquid Membrane for the Recovery of Chromium(VI) from a Hydrochloric Acid Medium Using Dicyclohexano-18-Crown-6 as Extractant Carrier", *Sep. Sci. Technol.*, 34(9), 1891-1905.
- **Zumer, M., Modic, R., Zupan, J. (1974)**, "Extraction of Chromium(VI) by Means of Aliquat 336 and Alamine 336", *Vestnik SKD*, 21, 105-115.

2.5. Difusión de Resultados

Los resultados derivados del Capítulo 2 han dado lugar a un artículo internacional en la revista del ámbito de la Ingeniería Química “*Journal of Chemical Technology and Biotechnology*”.

Título: Removal of Anionic Pollutants from Groundwaters Using Alamine 336: Chemical Equilibrium Modelling

Autores: E.Bringas, M. F. San Román, I.Ortiz

Referencia: J. Chem. Technol. Biotechnol., 81, 1829-1835, (2006)

Índice de Impacto: 1,276 (año 2006)

