

**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<sup>a</sup> FRESNEDO SAN ROMÁN SAN EMETERIO

**SANTANDER, ABRIL 2008**

### 3. EVALUACIÓN TÉCNICA DEL PROCESO DE SEPARACIÓN-CONCENTRACIÓN

En esta Capítulo se lleva a cabo la evaluación técnica de la configuración de Pertracción en Emulsión (EPT) como alternativa para llevar a cabo la separación-concentración selectiva de cromo(VI) inicialmente presente en las aguas subterráneas contaminadas. La evaluación técnica consta de cuatro partes diferenciadas: i) análisis de viabilidad del proceso de separación-concentración, ii) estudio cinético de las etapas de extracción y reextracción, iii) modelado matemático multicomponente del proceso y iv) definición y análisis de la selectividad de la separación-concentración de cromo(VI) en función de las variables de operación. Previamente se llevará a cabo una descripción del sistema experimental y del procedimiento seguido para llevar a cabo los experimentos de pertracción en emulsión.

#### **3.1. Descripción del Sistema Experimental (EPT)**

El sistema experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de pertracción en emulsión está constituido por diferentes elementos, siendo el módulo de fibras huecas el componente base de esta tecnología. A continuación se describen los diferentes componentes del sistema experimental comenzando por el módulo de fibras huecas.

##### Módulo de fibras huecas

El módulo de fibras huecas utilizado en este trabajo tiene una configuración tubular. Consiste en un conjunto de fibras microporosas de polipropileno empaquetadas y contenidas en el interior de una carcasa del mismo material que las fibras. El conjunto tiene una configuración de *carcasa y tubos* permitiendo la circulación de uno de los fluidos por el interior de las fibras, *tubos*, y del otro a través del espacio entre fibras, *carcasa*.

El polipropileno es un material hidrófobo capaz de humedecerse por el contacto con una fase orgánica pero no, al contactar con una fase acuosa. Por esta razón, los poros de la pared de las fibras huecas se rellenan de fase orgánica y es en la boca de estos poros, donde se establece la interfase de contacto entre la fase acuosa y

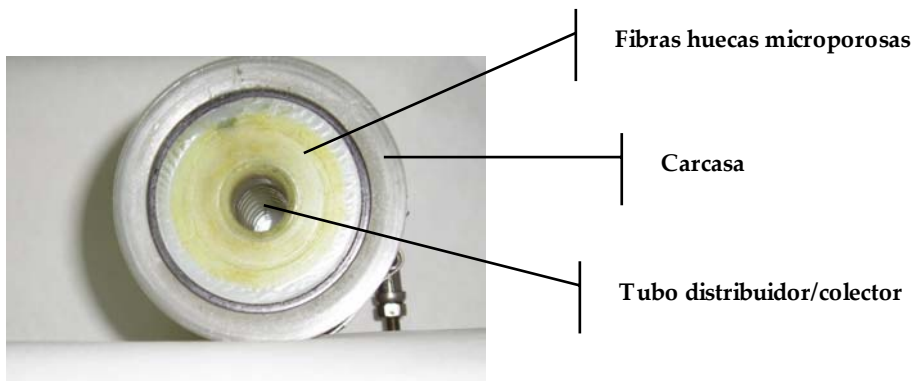
la fase orgánica. La Figura 3.1 corresponde a una fotografía del módulo de fibras huecas empleado en la realización de este estudio.



**Figura 3.1. Módulo de fibras huecas Liqui-Cel empleado en la experimentación.**

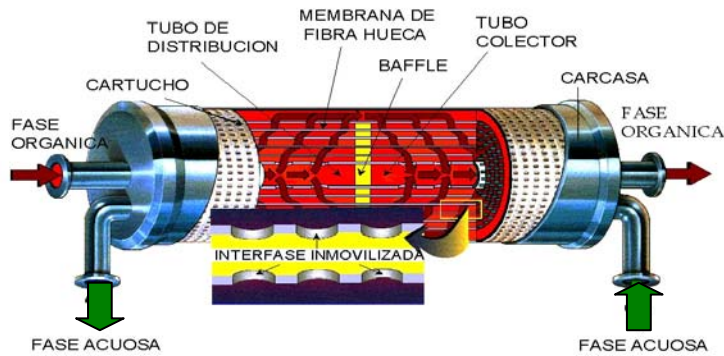
En la Figura 3.1 se puede observar que el módulo tiene a izquierda y derecha, dos posibles entradas/salidas de fluido, una para el acceso a las fibras y la otra para el acceso a la carcasa. Esta configuración es similar a la de los intercambiadores de calor de carcasa y tubo, permitiendo la circulación de las fases de todas las formas posibles.

La Figura 3.2 muestra una fotografía de la sección transversal del módulo anteriormente mostrado, correspondiente al cabezal del mismo. En esta imagen, se puede apreciar el conjunto de fibras microporosas por donde circula una de las fases fluidas y también, el tubo colector central que distribuye la segunda fase por la carcasa (exterior de las fibras) del módulo.



**Figura 3.2. Sección transversal del módulo de fibras huecas.**

El diseño de este tipo de módulos, que presenta un tabique central o baffle en dirección perpendicular a las fibras y un canal de distribución central del fluido o tubo colector, favorece cierta turbulencia en el fluido que circula por el exterior de las fibras, de manera que mejora el rendimiento de los sistemas de extracción-reextracción. Estos aspectos se muestran en la Figura 3.3 que corresponde a una sección longitudinal del módulo.



**Figura 3.3. Sección longitudinal del módulo de fibras huecas.**

El contactor de fibras huecas empleado en este trabajo es un módulo Liqui-Cel®Extra-Flow 2.5x8 suministrado por la empresa MEMBRANA. Las características de estos módulos se recogen en la Tabla 3.1.

Suponiendo que la fase acuosa circula por el interior de las fibras y la fase emulsión circula por la carcasa y que los poros de las fibras solo están llenos de fase orgánica, se puede decir que la interfase acuosa-orgánica se sitúa en la boca del poro correspondiente a la pared interna de las membranas microporosas. Para evitar que la fase emulsión atraviese el poro y pase al interior de la fibra provocando el mezclado de las fases, se aplica una sobrepresión a la fase acuosa. En este trabajo se utiliza una presión diferencial entre ambas fases  $\Delta P = P_{acuosa} - P_{emulsión} = 0,2$  bar. La Figura 3.4 muestra un esquema de un corte transversal a una fibra hueca.

Tabla 3.1. Características del módulo de fibras huecas (Liqui-Cel, 2008).

Parámetro	Valor
Material fibra	Polipropileno
Material carcasa	Polipropileno
Tipo de fibra	X-30
Diámetro interno de la fibra	240 $\mu\text{m}$
Espesor	30 $\mu\text{m}$
Tamaño medio de poro	0,03 $\mu\text{m}$
Porosidad	40 %
Longitud efectiva	0,15
Área interfacial	1,4 $\text{m}^2$
Número de fibras	10200

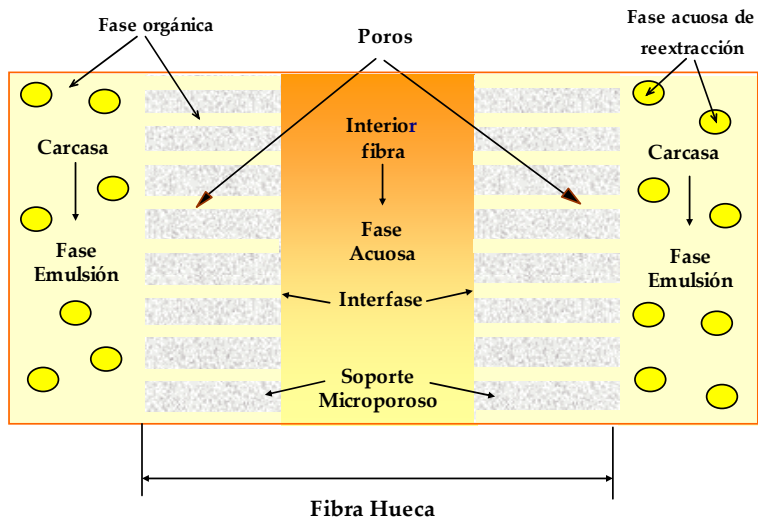


Figura 3.4. Corte transversal a una fibra del módulo utilizado en la experimentación.

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de pertracción en emulsión contiene un módulo de fibras huecas donde se ponen en contacto la fase acuosa de alimentación y la fase emulsión (formada previamente por dispersión de la fase acuosa de reextracción en la fase orgánica). En este módulo tienen lugar de forma simultánea la extracción del cromo(VI) desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica y la reextracción, donde el cromo se transfiere desde la fase orgánica a la fase acuosa de reextracción. En la Figura 3.5 se muestra un esquema completo del sistema experimental utilizado para la realización de los experimentos de pertracción en emulsión, en el que se pueden apreciar el resto de equipos que lo constituyen. En la Figura 3.6 se muestra una fotografía del sistema utilizado en el laboratorio. Además del módulo de fibras huecas el sistema experimental contiene otros elementos auxiliares.

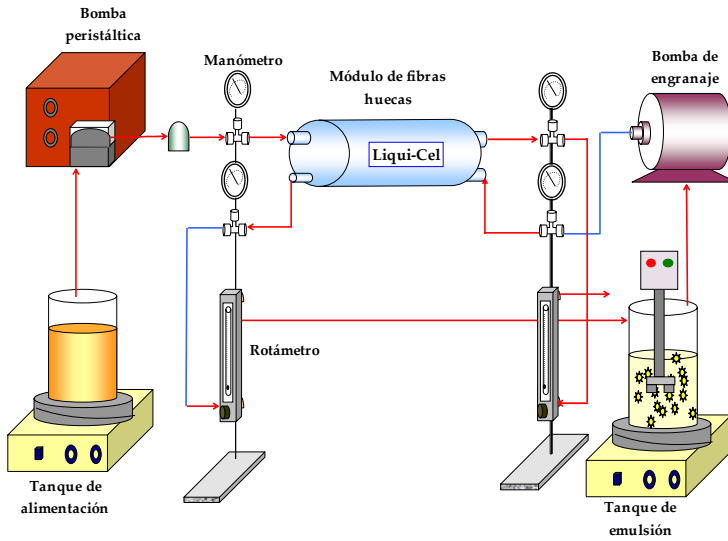
#### Almacenamiento de fluidos

El sistema cuenta con dos tanques de almacenamiento, uno para la fase acuosa alimentación y otro para la fase emulsión. Para la fase emulsión se emplea un vaso de precipitados de vidrio Pirex de 2 litros de capacidad. Para la fase acuosa, se emplea un tanque de plástico de 11 litros de capacidad ya que esta fase circula en modo continuo.

#### Bombeo y circulación de fluidos

Cada fase fluida es impulsada a través del módulo mediante una bomba la cual se selecciona en función de las necesidades de caudal, presión y compatibilidad de materiales. Para la fase acuosa de alimentación se emplea una bomba peristáltica modelo WATSON MARLOW 313S/D, siendo su caudal de trabajo de 0,07–750 ml/min. En el caso de la fase emulsión, se emplea una bomba de engranaje MICROPUMP 07144–05 que permite trabajar con un caudal de hasta 4000 ml/min. La circulación de los fluidos se realiza en tubos de teflón de 4 mm de diámetro interno y 6 mm de diámetro externo, permitiendo la conexión de las bombas con las diferentes partes del sistema. En las bombas peristálticas se ha empleado tubo de silicona flexible en los cabezales. Para evitar las fluctuaciones de caudal y presión en el

interior de los módulos se introduce para la fase acuosa, un amortiguador de pulsaciones modelo Palmer 07596-20 que se sitúa a la entrada del módulo.



**Figura 3.5. Esquema del equipo experimental de pertracción en emulsión en módulo de fibras huecas.**



**Figura 3.6. Sistema experimental de pertracción en emulsión en módulo de fibras huecas.**

### Medida de presión

A la entrada y salida del módulo y para cada fase se colocan manómetros de acero inoxidable de NUOVA FIME de 63 mm de esfera con escala de 0–2,5 bar. Estas medidas de presión permitirán controlar la diferencia de presión entre fases, necesaria para estabilizar la interfase acuosa/orgánica en la pared de las fibras huecas.

### Medida de caudal

El caudal de cada fase se mide mediante un caudalímetro de flotador de acero inoxidable, tubo de vidrio, juntas de teflón y válvula de precisión situada a la entrada del caudalímetro. El modelo empleado para ambas fases es de la marca BROOKS serie GT1355 con rangos de caudal de 78–780 ml/min.

### Control de presión y caudal

Para controlar la diferencia de presión entre las fases se utiliza la válvula de contrapresión situada en el caudalímetro a la salida del contactor. Cuando esta válvula se cierra se fuerza al fluido a circular a una mayor presión para superar la pérdida de carga originada por la válvula. Al cerrar la válvula, también se actúa sobre el caudal, por lo que si se quiere trabajar a un caudal determinado habrá que modificar la velocidad de la bomba. En el sistema experimental el control de presión y caudal se realiza actuando de forma simultánea sobre la válvula de contrapresión y la velocidad de la bomba.

### Agitación de los tanques

El tanque que contiene la fase acuosa de alimentación se mantiene constantemente agitado mediante un agitador de la marca HEIDOLPH modelo RZ1R–1 el cuál permite trabajar con velocidades de agitación de 35 a 2200 r.p.m. El vástago empleado con dicho agitador es un vástago de polipropileno con la paleta de agitación de forma helicoidal.

Para la fase emulsión se emplea un homogeneizador de la marca JANKE & KUNKE IKA LABORTECHNICK, modelo Ultraturrax T25 (Figura 3.7). Este agitador



esta dotado de un vástago de acero inoxidable que permite trabajar a altas velocidades de agitación, 8000-20500 r.p.m. Este vástago es intercambiable existiendo diferentes modelos en función de cuáles sean las necesidades de agitación. En la Tabla 3.2 se muestran las características de los dos tipos de vástagos disponibles así como, el tamaño de los glóbulos de emulsión que generan los mismos.



**Figura 3.7. Homogeneizador Ultraturrax T25.**

**Tabla 3.2. Características de los vástagos del homogeneizador Ultraturrax T25.**

Características	Vástago S25N-25F	Vástago S25N-25GM
$\phi_{\text{rotor}}$	17 mm	17 mm
$\phi_{\text{estator}}$	25 mm	25 mm
$u_{\text{max radial}}$	21,3 m/s	21,3 m/s
Material	PTFE14301	PTFE14301
Rango pH	2-13	2-13
$T^{\text{a}}_{\text{max}}$	150 °C	150 °C
$\phi_{\text{glóbulo}}$	1-5 $\mu\text{m}$	5-15 $\mu\text{m}$

$\phi$ : Diámetro

Para formar la emulsión, el vástago se introduce en el tanque de emulsión que contiene la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción aplicando a continuación una agitación vigorosa ( $\approx 20000$  r.p.m.) de aproximadamente 15 minutos. La agitación se ha de mantener durante todo el tiempo que dura el experimento con el fin de mantener la estabilidad de la emulsión previamente formada. La Figura 3.8 muestra el aspecto de la emulsión empleada en los experimentos de pertracción en emulsión.



**Figura 2.8. Formación y decantación de la emulsión.**

En la Figura 3.8 se puede apreciar, en la parte izquierda, el aspecto de la emulsión durante un experimento. En la parte derecha, se observa como al término del experimento las fases fluidas que constituyen la emulsión se separan por gravedad, quedando la fase orgánica en la parte superior y la fase acuosa de reextracción en la parte inferior del decantador.

#### Medida de pH

El pH de las fases acuosas de extracción y reextracción se mide con un medidor de pH modelo pH500 de HANNA INSTRUMENTS que permite realizar una medida de pH en el rango de 0-14 con una precisión de  $\pm 0,02$  unidades de pH.

### 3.2. Descripción del Procedimiento Experimental (EPT)

A continuación se describe el procedimiento utilizado para llevar a cabo los experimentos de pertracción en emulsión en módulo de fibras huecas.

Inicialmente se prepara el volumen requerido de la fase acuosa de alimentación ( $\approx 11$  litros) con las concentraciones de cromo(VI), sulfato y cloruro requeridas según la planificación experimental y utilizando los reactivos descritos en el apartado 2.1.1. Tras tomar una muestra de la fase acuosa de alimentación, se ajusta el pH en el tanque de alimentación al valor deseado empleando  $H_2SO_4$ . Se vuelve a tomar otra muestra de la fase acuosa una vez ajustado el pH. La agitación de la fase acuosa de alimentación debe de mantener desde que se comienza a preparar la disolución hasta que finalice el experimento.

La fase orgánica se prepara con los reactivos y la composición indicados en la Sección 2.2.1. (Alamine 336, 1-Dodecanol, Pluronic PE3100 e Isopar L Fluid). Como fase acuosa de reextracción se emplean disoluciones acuosas de hidróxido sódico (NaOH) en el rango de concentraciones de 3-6 M. Para la preparación de estas disoluciones, se emplea hidróxido sódico de pureza superior al 98% suministrado por PANREAC (Panreac, 2008). El agua empleada para la preparación de las disoluciones es agua desionizada ultrapura obtenida en un equipo Milli-Q Plus (MILLIPORE). La fase emulsión empleada en la tecnología de pertracción en emulsión se obtiene dispersando la fase acuosa de reextracción en la fase orgánica mediante una vigorosa agitación. En este trabajo se ha empleado una emulsión con una relación de volúmenes fase orgánica/fase de reextracción de 4/1 para lo cual se vierten los volúmenes requeridos de cada una de estas fases en el tanque de emulsión (800 y 200 ml respectivamente) y se sigue el procedimiento descrito en el apartado anterior.

En los experimentos de EPT, la fase acuosa de alimentación circula en modo continuo por el interior de las fibras huecas. Por el contrario, la emulsión es recirculada (modo discontinuo) desde el tanque de emulsión a través de la carcasa del módulo y en contracorriente con respecto a la fase acuosa de alimentación.

Una vez finalizado el tiempo de formación de la emulsión el sistema está preparado para su arranque (15 minutos).

Se conecta la bomba de la fase acuosa de alimentación comenzando con una velocidad de bombeo baja que se va incrementando lentamente hasta alcanzar una presión a la salida del módulo en el rango de 0,4-0,5 bar. La fase acuosa que sale del módulo se recoge en otro tanque ya que esta fase ha de circular en modo continuo a diferencia de la fase emulsión que es continuamente recirculada al tanque de emulsión. Una vez que la presión de la fase acuosa se estabiliza, se conecta el sistema de bombeo correspondiente a la emulsión siendo necesario cebar el cabezal de la bomba. Una vez que la emulsión llega al cabezal de la bomba, ésta se acciona de forma gradual hasta conseguir que el fluido rellene la carcasa del módulo. De forma simultánea, se manipulan los rotámetros de salida de ambas fases con el fin de conseguir una diferencia de presión entre la fase acuosa y la emulsión de 0,2 bar (0,7 bar en la fase acuosa y 0,5 bar en la emulsión). En este momento se pone el cronómetro en marcha, indicando el inicio del experimento.

A distintos intervalos de tiempo se toman muestras de unos 15 mL de la fase acuosa de alimentación que sale continuamente del módulo de fibras huecas, en las cuáles se mide el pH final. También se recogen muestras de la fase emulsión aunque con menor frecuencia ya que se trabaja con un pequeño volumen de fase de reextracción (200 mL). Se toman 10 mL de fase emulsión que se vierten a un decantador de 50 mL produciéndose la separación de la fase orgánica y la fase de reextracción. La fase orgánica se devuelve al tanque de emulsión mientras que la fase de reextracción se vierte en un tubo de ensayo graduado con el fin de medir su volumen. En las muestras de las fases acuosas de alimentación y de reextracción se analiza el contenido en cromo(VI), sulfatos y cloruro.

Para finalizar el experimento, en primer lugar se interrumpe la circulación de la emulsión hasta que se vacía la carcasa del contactor. A continuación se para la circulación de la fase acuosa y se vacía el sistema. Finalmente, se hace circular agua por el interior de las fibras y queroseno por la carcasa para limpiar el módulo de

fibras huecas. Una vez limpio y vacío se pasa aire para secar el contactor pudiendo así volver a utilizarlo en sucesivos experimentos.

Para llevar a cabo el análisis de cromo(VI), sulfato y cloruro se preparan, en caso necesario, diluciones de las muestras recogidas empleando agua desionizada ultrapura obtenida en un equipo MILLI-Q PLUS (MILLIPORE).

### 3.3. Análisis de la Viabilidad del Proceso de Separación-Concentración

A continuación se analiza la viabilidad técnica del uso de la configuración de pertracción en emulsión con módulos de fibras huecas para llevar a cabo la separación-concentración selectiva de cromo(VI). Previamente se llevará a cabo un análisis de la estabilidad de la emulsión que se emplea en la tecnología EPT.

#### 3.3.1. Análisis de la estabilidad de la emulsión

La configuración EPT emplea una emulsión formada mediante la dispersión de la fase acuosa de reextracción en el seno de la fase orgánica. En el caso de la tecnología de membranas líquidas en emulsión (ELM) se emplean membranas muy estables siendo necesario en ocasiones la aplicación de un potencial eléctrico para separar las fases que la constituyen (Salazar, 1991). En el caso de la pertracción en emulsión es necesario trabajar con una emulsión lo suficientemente estable mientras circula a través del sistema experimental pero a la vez, se ha de poder llevar a cabo la separación por gravedad de ambas fases en un tiempo razonable, una vez finalizado el experimento. Habitualmente, en la formación de las emulsiones se emplean agentes surfactantes que permiten disminuir la tensión interfacial entre las fases ayudando a garantizar la estabilidad de la emulsión. La pertracción en emulsión requiere de la formación de una emulsión W/O en la que la fase acuosa de reextracción es la fase dispersa (interna) y la fase orgánica es la fase continua (externa). Según la regla de Bancroft, la fase en la que el emulsionante se disuelve mejor representa la fase continua mientras que aquella con mayor tensión superficial constituye la fase dispersa. Por esta razón, para esta aplicación se requiere del uso de un surfactante altamente lipofílico con alta solubilidad en la fase orgánica que permita obtener una emulsión W/O.

La hidrofobicidad o hidrofiliidad de un agente surfactante se puede cuantificar mediante el balance del número de grupos hidrófilos y lipófilos que contiene o índice HLB. Este índice se define como el porcentaje en peso de los grupos hidrófilos dividido por 5. Por tanto, una molécula 100% hidrófila (sin grupos no polares) posee un índice HLB igual a 20 mientras que una molécula puramente lipófila tendrá un índice HLB igual a cero (Salazar, 1991). En este trabajo se emplea el

surfactante Pluronic PE 3100 el cual permite obtener una emulsión de estabilidad intermedia tal y como se requiere para la aplicación de la tecnología de pertracción en emulsión (Ho y Poddar, 2001). Este surfactante tiene como grupo hidrófilo el polietilenglicol siendo el porcentaje en peso de este grupo del 10% lo cual implica, un valor del índice HLB igual a 2 haciendo del Pluronic PE 3100 un surfactante altamente lipófilo, soluble en la fase orgánica y que por tanto permite la formación de emulsiones W/O.

La estabilidad de la emulsión es vital para el buen funcionamiento de la tecnología de pertracción en emulsión y permite garantizar la ausencia de filtraciones de la fase acuosa de reextracción hacia la fase acuosa de alimentación. Por ello se realizan una serie de experimentos dirigidos a evaluar la estabilidad de la emulsión. En estos experimentos se emplea como fase acuosa de alimentación agua de red que circula en modo continuo a través del interior de las fibras huecas. En contracorriente se recircula un litro de emulsión preparada a partir de 200 mL de disolución 3M de NaOH y 800 mL de fase orgánica. El procedimiento experimental seguido para llevar a cabo estos experimentos es el descrito en la Sección 3.2 con la diferencia de que en este caso no se analiza el contenido en cromo, sulfatos y cloruro porque se trabaja con agua de red como alimentación.

El objetivo de estos experimentos es evaluar la posible filtración de aniones  $\text{OH}^-$  desde la fase acuosa de reextracción hacia la fase acuosa de alimentación. Para ello se mide el pH inicial de la fase acuosa de alimentación y el pH de la misma fase a diferentes tiempos con el fin de evaluar si se produce aumento de pH como consecuencia de la filtración de la fase acuosa de reextracción (NaOH). También se realiza una valoración de la fase acuosa de reextracción al inicio y al final del experimento con el fin de evaluar si hay variación de la concentración de NaOH. Para ello se emplea una disolución del patrón primario ftalato ácido potásico. Finalmente, se comparó el aumento de pH en la fase acuosa de alimentación con la disminución de la concentración de NaOH en la fase acuosa de reextracción. La Tabla 3.3 muestra las condiciones en las que se han realizado los experimentos dirigidos a analizar la estabilidad de la emulsión (EXP54-56).

Tabla 3.3. Condiciones de los experimentos EXP54-56.

	EXP54-56	
	Fase Acuosa de Alimentación	Emulsión
Q (m <sup>3</sup> /h)	8 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-2</sup>
P <sub>entrada</sub> (bar)*	0,7	0,6
P <sub>salida</sub> (bar)*	0,7	0,5
ΔP <sub>acuosa-emulsión</sub> (bar)	0,1-0,2	
pH inicial	~7,8	-----
t <sub>experimento</sub> (h)	1,3	

(\*) Presión relativa con respecto a la atmosférica

Como se puede apreciar en la Tabla 3.3 los tres experimentos realizados son réplicas con el fin de evaluar la reproducibilidad de los resultados. La Figura 3.9 muestra la evolución del pH de la fase acuosa de alimentación con el tiempo.

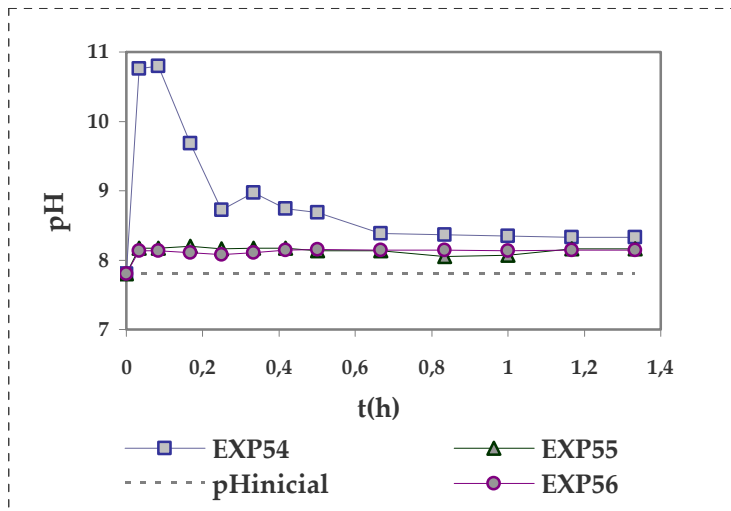


Figura 3.9. Evolución con el tiempo del pH de la fase acuosa de alimentación.



En la Figura 3.9 se puede apreciar que la variación del pH es independiente del tiempo pudiéndose observar en todos los casos, un ligero aumento de pH en la fase acuosa de alimentación. En el experimento EXP54 se produce un aumento brusco de pH debido a problemas en el control de la diferencia de presión en el arranque del experimento que se recupera con el transcurso del tiempo. En general, el aumento de pH es menor del 2% pudiendo considerar despreciables las filtraciones procedentes de la fase acuosa de reextracción lo cual permite garantizar la estabilidad de la emulsión.

Sin embargo, se observó que el volumen de la fase acuosa de reextracción aumentaba ligeramente con el tiempo (fenómeno de hinchamiento de la emulsión). Este fenómeno se puede atribuir a la diferencia de presión osmótica existente entre la fase acuosa de alimentación (agua de red) y la fase acuosa de reextracción (disolución 3M de NaOH). Esta diferencia de presión osmótica da lugar a un transporte de agua desde la fase diluida (alimentación) a la fase concentrada (reextracción) con el fin de equilibrar las presiones de ambas fases. Además cabe decir que en general los agentes surfactantes son buenos transportadores de agua y favorecen el transporte inicialmente provocado por el gradiente de presión osmótica (Draxler y Marr, 1986). Este fenómeno se ha observado en mayor o menor medida (incrementos de volumen entre el 25% y el 75%) en todos los experimentos de pertracción en emulsión siendo necesario corregir el volumen final de la fase acuosa de reextracción a la hora de plantear los balances de materia.

Simultáneamente se cuantificó la variación de la concentración de NaOH en la fase acuosa de reextracción mediante valoración de la disolución antes y después del experimento empleando un patrón primario ácido con el fin de cuantificar la posible carga de la fase orgánica con aniones  $\text{OH}^-$  por contacto con la fase acuosa de reextracción. La Tabla 3.4 muestra la variación en el número de moles de  $\text{OH}^-$  en las fases acuosas de alimentación y de reextracción.

Tabla 3.4. Variación del número de moles de OH<sup>-</sup> en la fase acuosa de reextracción.

	Moles OH <sup>-</sup> iniciales x 10 <sup>3</sup>	Moles OH <sup>-</sup> finales x 10 <sup>3</sup>	Δ moles OH <sup>-</sup> x 10 <sup>3</sup>
EXP54	600	545	55
EXP55		541	59
EXP56		553	47

En la Tabla 3.4 se puede observar que tras el contacto con la fase orgánica, en torno a 54 mmoles de OH<sup>-</sup> (media de los tres experimentos) salen de la fase acuosa de reextracción y se acumulan en la fase orgánica ya que no se había observado un aumento de pH considerable en la fase acuosa de alimentación. Como la fase de reextracción contiene inicialmente 600 mmoles de NaOH (200 mL de disolución 3M), la extracción de OH<sup>-</sup> se puede cuantificar en torno a un 9%. Por otro lado, la cantidad de Alamine 336 disponible en la fase orgánica es de 165 mmoles (800 mL de fase orgánica con una concentración de Alamine 336 de 0,21 mol/L). Esto lleva a plantear la hipótesis de que 54 mmoles de Alamine 336 de los 165 disponibles podrían estar formando un complejo con los aniones OH<sup>-</sup>, lo cual supondría un 33% del extractante disponible. En principio la hipótesis propuesta es difícil de explicar ya que el Alamine 336 necesita estar protonado (medio ácido) para ser capaz de extraer especies aniónicas. Por esta razón cabe pensar que el hidróxido pudiera ser extraído mediante un mecanismo físico. Como conclusión y para garantizar que el extractante se encuentre en exceso desde el punto de vista estequiométrico con respecto a las especies a extraer será conveniente trabajar con exceso de Alamine 336. En esta Tesis Doctoral se ha elegido un valor de concentración de Alamine 336 del 10% (v/v).

### 3.3.2. Viabilidad de la tecnología de pertracción en emulsión para la separación-concentración de cromo(VI)

Una vez comprobada la estabilidad de la emulsión, se realiza un primer experimento de EPT con el fin de analizar la viabilidad de la separación de cromo(VI) de una fase acuosa que contiene los aniones competitivos sulfato y cloruro. El experimento se lleva a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito en la

Sección 3.2 y con las condiciones de caudal y presión de la Tabla 3.3. La Tabla 3.5 muestra las condiciones del experimento EXP57.

**Tabla 3.5. Condiciones del experimento de viabilidad mediante EPT.**

		<b>EXP57</b>
<b>Fase Acuosa Alimentación</b>		$[\text{Cr}^{+6}] = 1,9 \text{ mol/m}^3$
		$[\text{SO}_4^{2-}]^{(a)} = 31 \text{ mol/m}^3$
		$[\text{SO}_4^{2-}]^{(b)} = 98 \text{ mol/m}^3$
		$[\text{Cl}^-] = 28 \text{ mol/m}^3$
		$\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,5$
<b>Emulsión</b> ( $V_o/V_r = 4/1$ )	<b>Fase Orgánica</b> (0,8 L)	10% (v/v) Alamine 336 (Sección 2.2.1)
	<b>Fase Reextracción</b> (0,2 L)	NaOH (3M)
<b>t<sub>experimento</sub> (h)</b>		1,6

(a)/(b) Antes/Después del ajuste de pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

La Figura 3.10 muestra la evolución del pH en la fase acuosa de alimentación mientras que las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13 muestran respectivamente la evolución con el tiempo de las concentraciones de cromo(VI), sulfato y cloruro en las fases líquidas que intervienen en el proceso: fase acuosa de alimentación y emulsión (fase orgánica y fase acuosa de reextracción). Cabe recordar que la fase acuosa de alimentación circula en modo continuo y por tanto se representa para cada tiempo el valor de concentración y pH a la salida del módulo de fibras huecas. Los valores de concentración y pH a la entrada del módulo son los mostrados en la Tabla 3.5 y a modo de referencia aparecen representados en las Figuras 3.10-3.13 mediante una línea discontinua. Las fases orgánica y de reextracción son recirculadas al tanque de emulsión y por tanto los valores de concentración mostrados son los valores de concentración en el tanque.

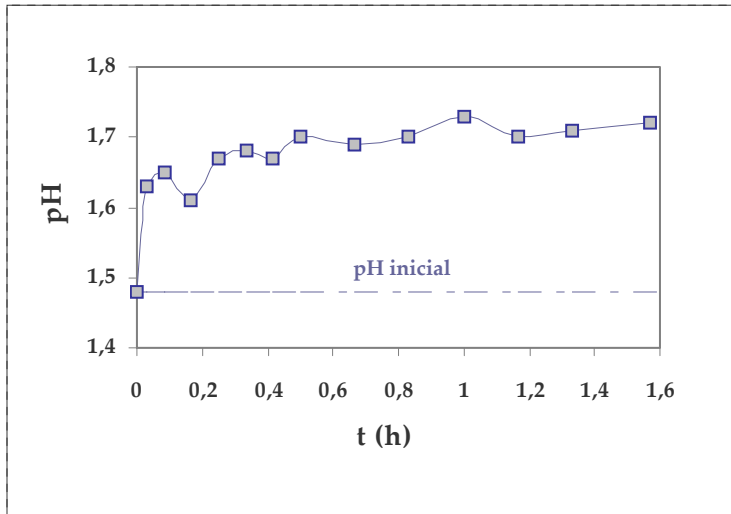


Figura 3.10. Evolución con el tiempo del pH en la fase acuosa de Alimentación (EXP 57).

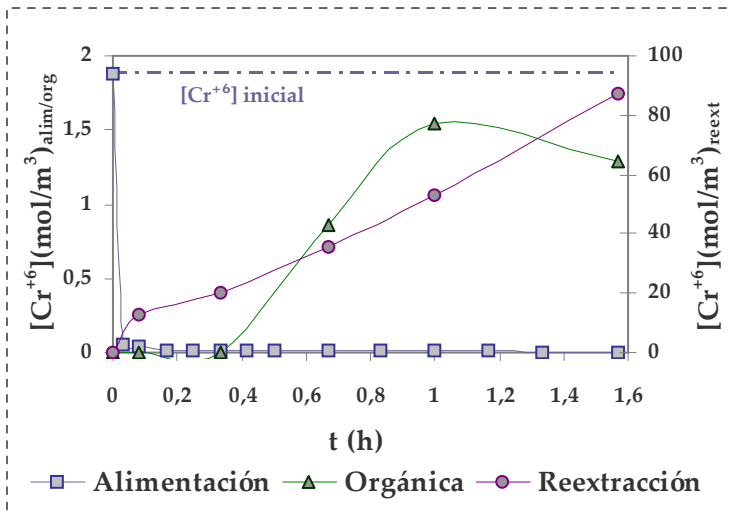


Figura 3.11. Evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en las tres fases líquidas del proceso (EXP 57).

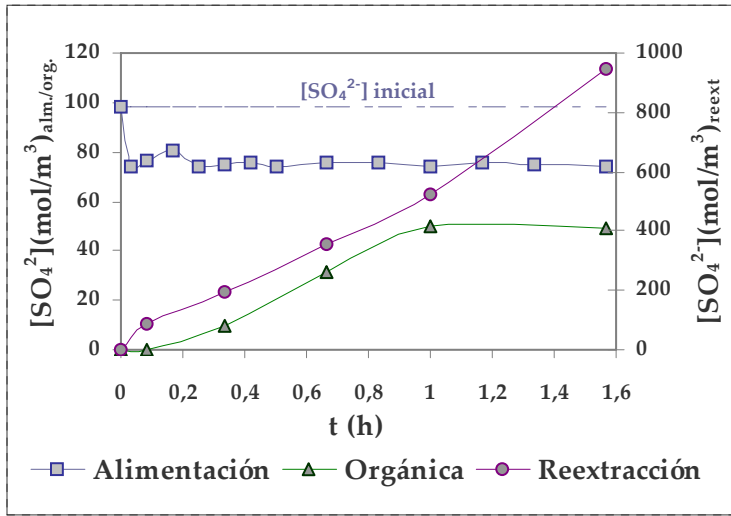


Figura 3.12. Evolución con el tiempo de la concentración de sulfato en las tres fases líquidas del proceso (EXP 57).

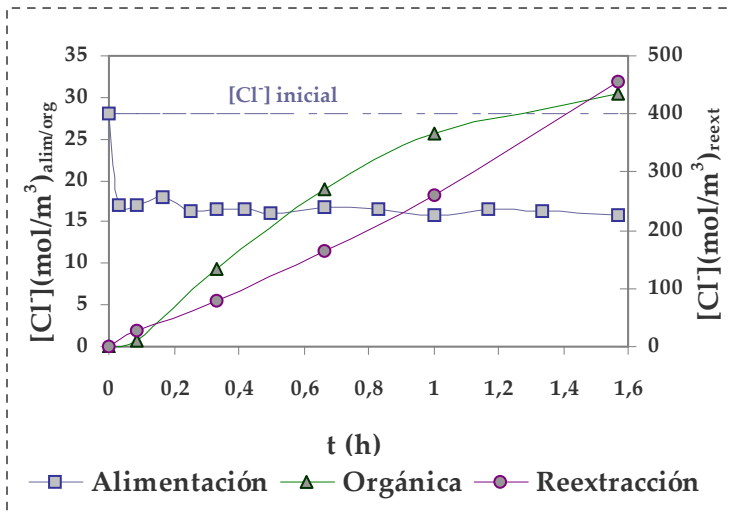


Figura 3.13. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruro en las tres fases líquidas del proceso (EXP 57).

En las Figuras 3.10-3.13 se observa como la fase acuosa de alimentación alcanza el estado pseudo-estacionario aproximadamente a los 10 minutos de iniciar el experimento. La Figura 3.10 muestra como el pH de la fase acuosa de alimentación aumenta con respecto a su valor inicial tal y como cabría esperar del mecanismo de extracción propuesto en la Sección 2.2. La participación de los protones en la protonación del agente extractante da lugar a una disminución de la concentración de protones en la fase acuosa de alimentación con el consiguiente aumento de pH. En la Figura 3.11 se observa que la extracción de cromo es prácticamente completa (> 99%) para un tiempo de residencia de 0,84 minutos (50 segundos) siendo el valor promedio de concentración a salida del módulo de  $0,016 \text{ mol/m}^3$  (0,8 mg/L). La concentración de cromo en la fase acuosa de reextracción tras 1,6 horas de experimento es próxima a  $88 \text{ mol/m}^3$  siendo el factor de concentración promedio de 5470. La concentración de cromo en la fase orgánica es inferior a  $1,5 \text{ mol/m}^3$  (78 mg/L) en todo momento pudiéndose apreciar que la concentración inicialmente aumenta para posteriormente disminuir. Recordando que la fase acuosa circula en modo continuo y que la emulsión es continuamente recirculada, se puede concluir que la acumulación de cromo en la fase orgánica no es demasiado elevada y por tanto prácticamente todo el cromo extraído se reextrae (>95%). De acuerdo a estos resultados se puede concluir que la pertracción en emulsión es una alternativa viable desde el punto de vista de eficacia en la separación y concentración de cromo(VI).

En lo referente a los aniones sulfato y cloruro se puede observar en las Figuras 3.12 y 3.13 que ambas especies son extraídas y reextraídas con menor eficacia que el cromo (VI). En el caso del sulfato los porcentajes de extracción y reextracción promedio tienen valores en torno al 20% y al 82% respectivamente. Para el cloruro los porcentajes de extracción y reextracción promediados son del 21% y 80% respectivamente. Los valores de los porcentajes de reextracción obtenidos son elevados pudiéndose concluir que la etapa de reextracción no es selectiva, de tal forma que las especies que son extraídas serán totalmente (o con elevados porcentajes de reextracción) reextraídas de la fase orgánica. Por tanto, la selectividad del proceso debe ser controlada en la etapa de extracción minimizando la extracción de especies competitivas.

### **3.4. Estudio Cinético del Proceso de Separación-Concentración**

En este apartado se analiza la cinética de las etapas de extracción y reextracción de las diferentes especies en disolución: cromo(VI), sulfato y cloruro mediante la configuración EPT. El estudio se lleva a cabo en dos grandes bloques. En el primero se analiza la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) sobre las etapas de extracción y reextracción y en el segundo, se estudia la influencia de la concentración de NaOH sobre las cinéticas de dichas etapas. El análisis de la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) parte de la posible variabilidad en la composición de las aguas. Sin embargo, el estudio de la influencia de la concentración de NaOH tiene como objetivo el obtener resultados cinéticos que permitan modelar de forma precisa la etapa de reextracción la cual, ha sido mucho menos analizada en la bibliografía.

#### 3.4.1. Influencia de la concentración inicial de cromo(VI) en las cinéticas de extracción y reextracción

Para analizar la influencia de la concentración inicial de cromo en las etapas de extracción y reextracción se han llevado a cabo experimentos de pertracción en emulsión en los que se han empleado fases acuosas de alimentación con diferentes concentraciones de cromo, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de las restantes especies. La Tabla 3.6 muestra las características y concentraciones de las fases acuosas de alimentación empleadas en la realización de los experimentos EXP57-EXP59, los cuales se realizaron a temperatura ambiente ( $T=298\text{ K}$ ).

Tabla 3.6. Condiciones de los experimentos de EPT: EXP57-EXP59.

		EXP57	EXP58	EXP59	
<b>Fase Acuosa Alimentación</b>		[Cr <sup>+6</sup> ] (mol/m <sup>3</sup> )	1,9	9,5	19
		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>(a)</sup> (mol/m <sup>3</sup> )	31		
		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sup>(b)</sup> (mol/m <sup>3</sup> )	98	96	109
		[Cl <sup>-</sup> ] (mol/m <sup>3</sup> )	28		
		pH <sub>inicial</sub>	1,5		
<b>Emulsión</b> (V <sub>o</sub> /V <sub>r</sub> ) = 4/1	<b>Fase Orgánica</b> (0,8 L)	Alamine 336, (10 % v/v) 1-Dodecanol, (1 % v/v) Pluronic PE 3100, (3 % v/v) Isopar L Fluid			
	<b>Fase Reextracción</b> (0,2 L)	[NaOH] (mol/m <sup>3</sup> )	3000		
<b>t<sub>experimento</sub> (h)</b>		1,6	1,5	1,3	

(a)/(b) Antes/Después del ajuste de pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En todos los experimentos se emplea una emulsión de idénticas características a la empleada en los experimentos de viabilidad y se sigue el mismo procedimiento experimental (Sección 3.2). Al igual que en el experimento de viabilidad, los experimentos se realizaron por duplicado para garantizar la reproducibilidad mostrándose en los resultados los valores medios.

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran respectivamente, la evolución con el tiempo de la concentración adimensional de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación a la salida del módulo y en la fase acuosa de reextracción para los experimentos EXP57-EXP59. Las Figuras 3.16-3.19 muestran resultados similares para los aniones sulfato y cloruro.



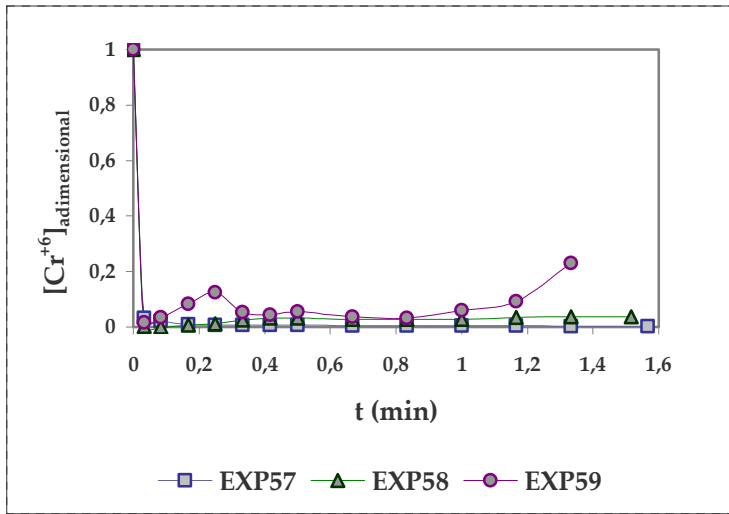


Figura 3.14. Evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación.

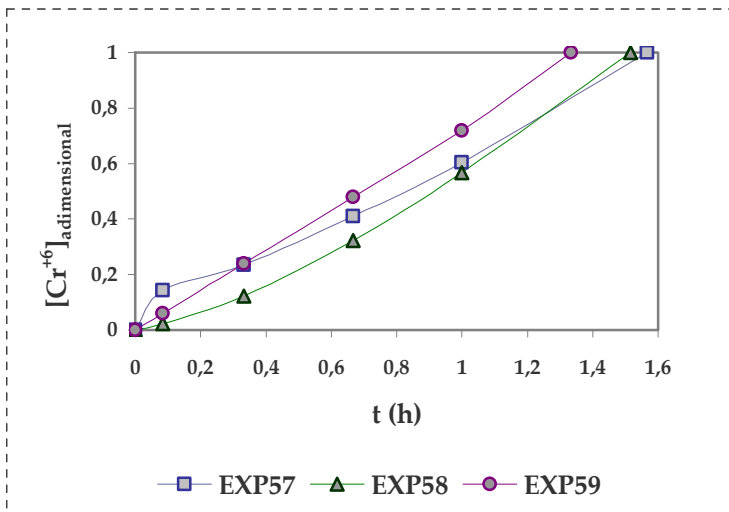


Figura 3.15. Evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de reextracción.

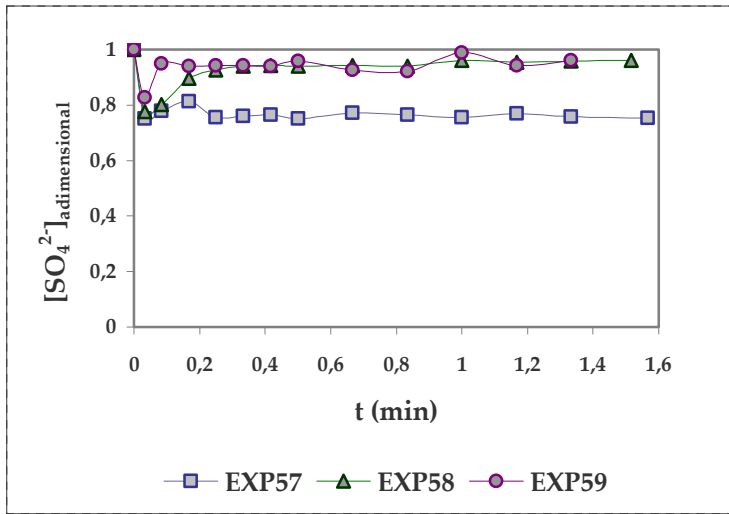


Figura 3.16. Evolución con el tiempo de la concentración de sulfato en la fase acuosa de alimentación.

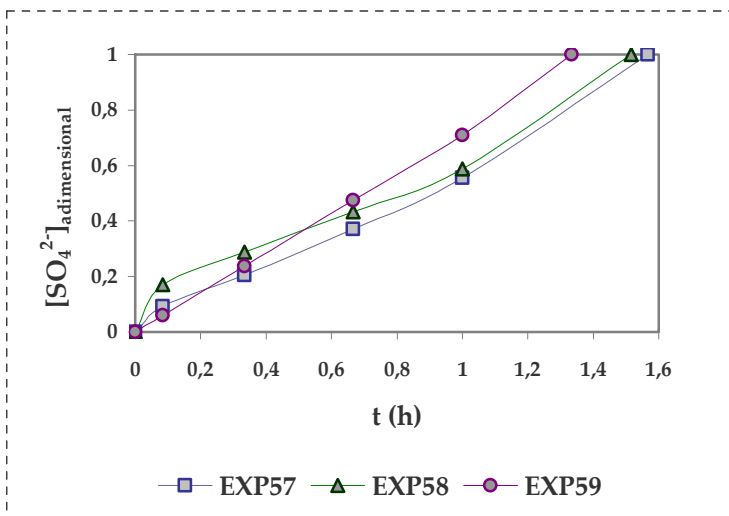


Figura 3.17. Evolución con el tiempo de la concentración de sulfato en la fase acuosa de reextracción.

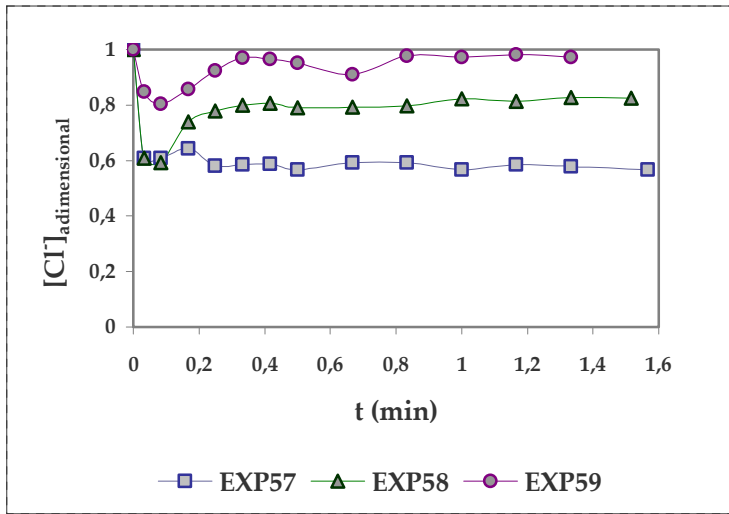


Figura 3.18. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruro en la fase acuosa de alimentación.

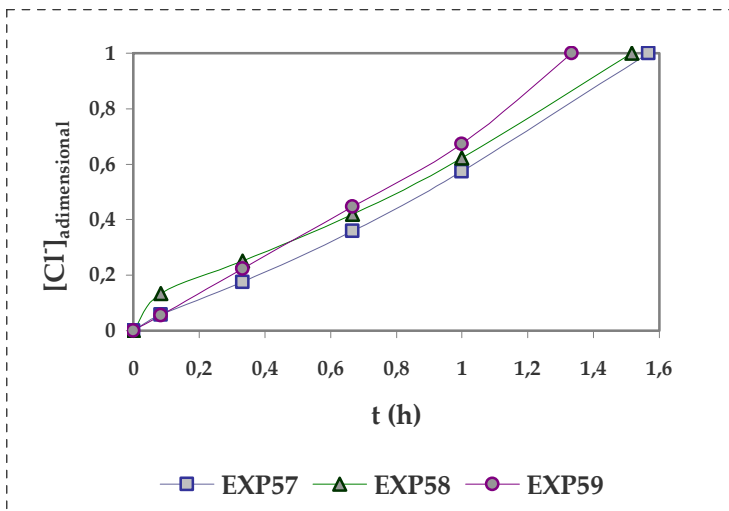


Figura 3.19. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruro en la fase acuosa de reextracción.

La Tabla 3.7 muestra un resumen de los principales resultados que derivan del análisis de las curvas cinéticas mostradas en las Figuras 3.14-3.19.

**Tabla 3.7. Resultados del análisis de las curvas cinéticas: EXP57-EXP59.**

	EXP57	EXP58	EXP59
$[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	1,9	9,5	19
$[\text{Cr}^{+6}]_{\text{final}} \text{ (mol/m}^3\text{)*}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,22	1,4
% Extracción $\text{Cr}^{+6}$	99,1	97,7	92,6
$[\text{Cr}^{+6}]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	87	391	779
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	98,5	95,7	109,4
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{final}} \text{ (mol/m}^3\text{)*}$	75,4	87,9	102,4
% Extracción $\text{SO}_4^{2-}$	23,5	8,2	6,4
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	950	786	266
$[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	28,1	27,8	28,5
$[\text{Cl}^-]_{\text{final}} \text{ (mol/m}^3\text{)*}$	16,6	21,4	26,4
% Extracción $\text{Cl}^-$	40,9	23	7,4
$[\text{Cl}^-]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	455	366	71

(\*) El valor de concentración mostrado es la media de los obtenidos a la salida del módulo para cada instante de tiempo

Del análisis se los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones:

- 1) El sistema alcanza el estado pseudo-estacionario rápidamente (<0,2 horas).
- 2) En los rangos de las variables de operación analizados se han obtenido porcentajes de extracción de cromo superiores al 93% para tiempos de residencia de  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}$  (50 segundos) obteniéndose al final del proceso, valores

*de concentración en la fase acuosa de reextracción entre 87 y 779 mol/m<sup>3</sup> y factores de concentración entre 556 y 5438.*

- 3) *De las Figuras 3.14 y 3.15 se puede concluir que la influencia de la concentración inicial de cromo sobre las cinéticas de extracción y reextracción de dicho contaminante se puede considerar despreciable.*
- 4) *La independencia de las cinéticas de extracción y reextracción de la concentración inicial de cromo permite concluir que cuanto mayor sea la concentración inicial, mayor será la cantidad de cromo extraída y reextraída (Tabla 3.7).*
- 5) *Para las especies competitivas sulfato y cloruro se puede apreciar que cuanto mayor es la concentración inicial de cromo(VI) menor es el porcentaje de extracción de ambas especies (Figuras 3.16 y 3.18 y Tabla 3.7). En el caso del sulfato para concentraciones de cromo mayores de 9,5 mol/m<sup>3</sup> no se observa influencia de la concentración inicial de cromo sobre la cinética de extracción. En el caso del cloruro la influencia se extiende a todo el rango de operación (1,9 a 19 mol/m<sup>3</sup> de cromo).*
- 6) *De acuerdo a las Figuras 3.17 y 3.19, la influencia de la concentración inicial de cromo sobre las cinéticas de reextracción de sulfato y cloruro se puede considerar despreciable.*
- 7) *La etapa de reextracción no es selectiva debido a que la práctica totalidad de las especies extraídas son reextraídas de la fase orgánica (la acumulación en la fase orgánica no es muy elevada). Por esta razón, la selectividad del proceso ha de ser controlada en la etapa de reextracción.*
- 8) *A partir de lo expuesto en los epígrafes 4 y 5 se llega a la conclusión de que cuanto mayor sea la concentración inicial de cromo(VI) menor será la cantidad de sulfato y cloruro extraída y por tanto, menores serán las concentraciones de ambas especies en la fase de reextracción para un mismo instante de tiempo (Tabla 3.7).*

3.4.2. Influencia de la concentración de NaOH en las cinéticas de extracción y reextracción

Para analizar la influencia de la concentración de NaOH en la fase acuosa de reextracción sobre las etapas de extracción y reextracción se han llevado a cabo dos experimentos de EPT en los que se han empleado la misma fase acuosa de alimentación variando la concentración de la disolución de NaOH empleada en la formación de la emulsión. La Tabla 3.8 muestra las características y concentraciones de las fases fluidas empleadas en la realización de los experimentos EXP60 y 61 llevados a cabo a temperatura ambiente ( $T=298\text{ K}$ ). Los experimentos se realizan por duplicado siguiendo el procedimiento experimental anteriormente y con las condiciones de presión mostradas en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.8. Condiciones de los experimentos de EPT: EXP60 y EXP61.**

		EXP60	EXP61	
<b>Fase Acuosa Alimentación</b>		$[\text{Cr}^{+6}] \text{ (mol/m}^3\text{)}$	8,9	9,4
		$[\text{SO}_4^{2-}]^{(a)} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	10,4	10,4
		$[\text{SO}_4^{2-}]^{(b)} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	63,2	64,6
		$[\text{Cl}^-] \text{ (mol/m}^3\text{)}$	9,3	9,1
		$\text{pH}_{\text{inicial}}$	1,5	
		<b>Caudal (m<sup>3</sup>/h)</b>	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
<b>Emulsión</b> $(V_o/V_T) = 4/1$	<b>Fase Orgánica</b> <b>(0,8 L)</b>	Tabla 3.6		
		<b>Caudal (m<sup>3</sup>/h)</b>	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
	<b>Fase Reextracción</b> <b>(0,2 L)</b>	$[\text{NaOH}] \text{ (mol/m}^3\text{)}$	<b>3000</b>	<b>6000</b>
		<b>Caudal (m<sup>3</sup>/h)</b>	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
<b>t<sub>experimento</sub> (h)</b>		1,3	1,6	

(a) Antes del ajuste de pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(b) Después del ajuste de pH con  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Las Figuras 3.20 y 3.21 muestran respectivamente la evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación a la salida del módulo y en la fase acuosa de reextracción para los experimentos EXP60 y EXP61.

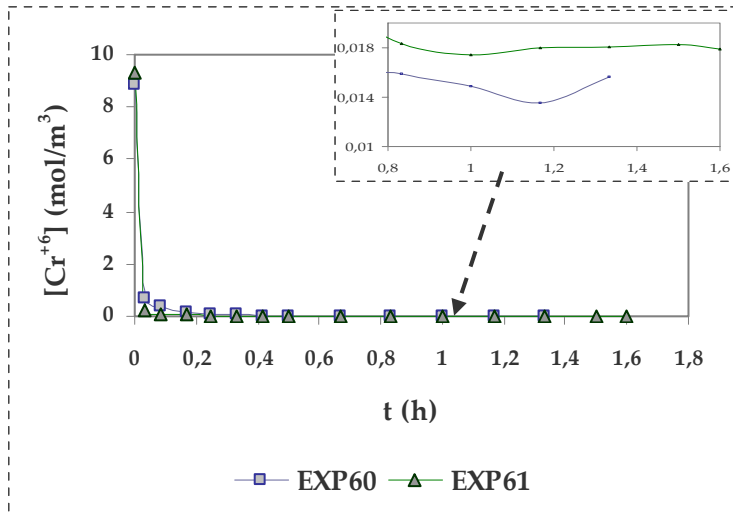


Figura 3.20. Evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación.

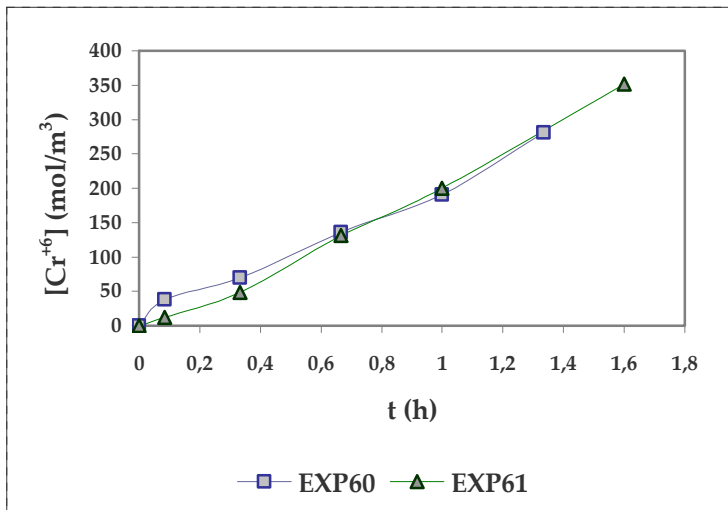


Figura 3.21. Evolución con el tiempo de la concentración de cromo(VI) en la fase acuosa de reextracción.

Las Figuras 3.22-3.25 muestran resultados similares para los aniones sulfato y cloruro.

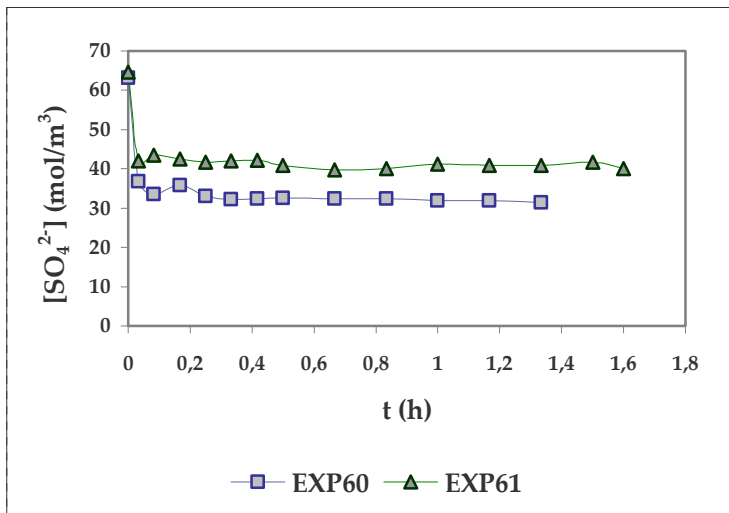


Figura 3.22. Evolución con el tiempo de la concentración de sulfato en la fase acuosa de alimentación.

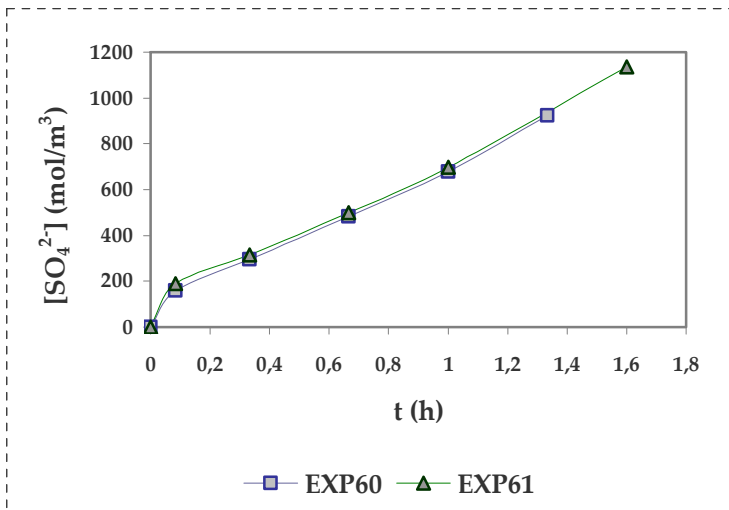


Figura 3.23. Evolución con el tiempo de la concentración de sulfato en la fase acuosa de reextracción.



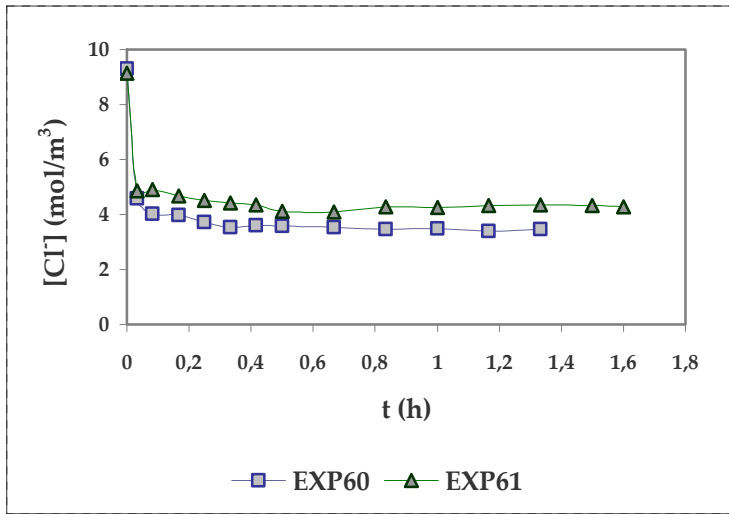


Figura 3.24. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruro en la fase acuosa de alimentación.

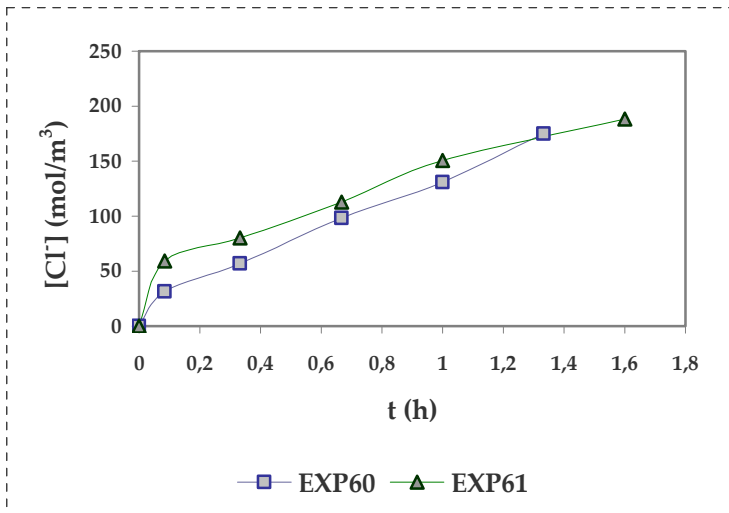
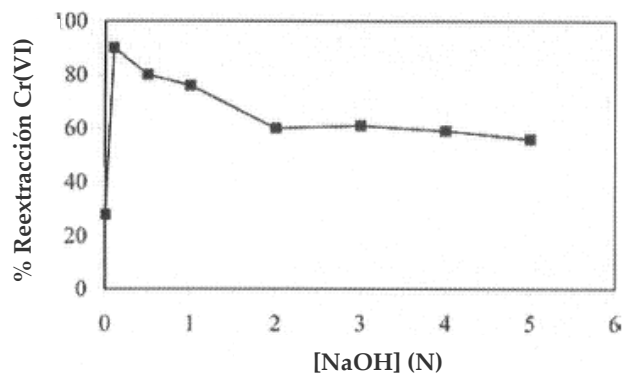


Figura 3.25. Evolución con el tiempo de la concentración de cloruro en la fase acuosa de reextracción.

A partir de las curvas cinéticas mostradas en las Figuras 3.20-3.25 se puede apreciar que la influencia de la concentración de NaOH (en el rango de

concentraciones analizado, 3-6M) sobre las cinéticas de extracción y reextracción de cromo, sulfato y cloruro se puede considerar despreciable. En las curvas cinéticas correspondientes a la extracción de sulfatos y cloruro se puede observar que la extracción es mayor en el experimento EXP60 ( $[\text{NaOH}] = 3000 \text{ mol/m}^3$ ) que en el experimento EXP61 ( $[\text{NaOH}] = 6000 \text{ mol/m}^3$ ). La diferencia entre ambas curvas se puede asociar a la diferencia existente entre los caudales de la fase acuosa de alimentación en ambos experimentos o lo que es equivalente, a la diferencia en el tiempo de residencia el cual tiene influencia sobre la extracción dado que la fase acuosa de alimentación circula en modo continuo. Los valores de los tiempos de residencia de la fase acuosa de alimentación en el módulo de fibras huecas en los experimentos EXP60 y EXP61 son respectivamente, 0,016 h (58 segundos) y 0,012 h (47 segundos). La diferencia entre ambos valores (11 segundos, 25%) se considera suficiente para justificar la diferencia de comportamiento.

Este resultado coincide con el obtenido por Chiha et al., (2006) que analizan la influencia de las variables de operación, entre ellas la concentración de NaOH, sobre las cinéticas de extracción y reextracción de cromo(VI) empleando TBP y NaOH como agentes extractante y reextractante respectivamente. La Figura 3.26 muestra los resultados obtenidos por dichos autores.



**Figura 3.26. Influencia de la concentración de NaOH en la eficacia de la reextracción de cromo(VI) (Chiha et al., 2006).**

En la Figura 3.26 se puede observar que los autores llegan a la conclusión de que la influencia de la concentración de hidróxido sódico en el rango de concentraciones 3-6 M es despreciable al igual que se había demostrado en este estudio.

Una vez analizadas las influencias de la concentración inicial de cromo(VI) y de NaOH sobre las cinéticas de extracción y reextracción de cromo, sulfato y cloruro se procede al desarrollo del modelo matemático que permita describir las el comportamiento cinético del proceso de separación-concentración analizado en este apartado.

### 3.5. Modelado Matemático del Proceso de Separación-Concentración

Hasta el momento se ha analizado la viabilidad y se ha llevado a cabo el estudio cinético del proceso de separación-concentración de cromo(VI) mediante la tecnología de pertracción en emulsión. En este apartado, se desarrolla el modelo matemático multicomponente que permite describir las etapas de extracción y reextracción de los aniones implicados en el proceso y que será un paso previo necesario para llevar a cabo el diseño óptimo del proceso. El desarrollo de un modelo matemático consta de las siguientes etapas: i) definición y caracterización de las etapas en las que tiene lugar el transporte de materia desde la fase acuosa de alimentación hasta la fase acuosa de reextracción, ii) planteamiento de los balances de materia a los diferentes aniones en los diferentes equipos (contactor de fibras huecas y tanque de emulsión) y en las diferentes fases fluidas (fase acuosa de alimentación, fase orgánica y fase acuosa de reextracción), iii) definición de los parámetros característicos del modelo (parámetros de equilibrio y de transporte de materia) y vi) resolución del modelo matemático y obtención simultánea de los parámetros característicos, mediante cálculo con correlaciones, determinación experimental o estimación paramétrica a partir de los datos cinéticos obtenidos en estudio cinético.

Como ya se ha descrito en la Sección 2.3 la configuración de pertracción en emulsión es la más novedosa y menos estudiada de las posibles configuraciones de la tecnología de extracción líquido-líquido en contactores de fibras huecas. No existen demasiadas referencias relativas al modelado matemático de la tecnología de pertracción en emulsión (Sonawane et al., 2007; Urtiaga et al, 2005; Ortiz et al., 2003a; Ho y Poddar, 2001; Hu y Wiencek, 1998; Hu, 1997) sin embargo, el modelado de este tipo de procesos se basa en los principios básicos de los mecanismos de transporte facilitado (Strathmann et al., 2004; Prasad y Sirkar, 1992).

En la tecnología de pertracción en emulsión, la etapa de extracción es idéntica a dicha etapa en la configuración de extracción líquido-líquido no dispersiva. Numerosos autores han estudiado el transporte de materia para la

configuración NDSX (Prasad y Sirkar, 1998; Yang y Cussler, 1986; Wickramasinghe et al., 1991, 1992, 1993; Ortiz et al., 1996a, 1996b). Sin embargo, la etapa de reextracción en esta tecnología se aproxima desde el punto de vista de los fenómenos de transporte a la tecnología de membranas líquidas en emulsión (ELM) la cual ha sido descrita y modelada por numerosos autores (Chakraborty et al., 2003; Huang et al., 1996; Mok et al., 1996; Salazar, 1991). El principal problema que surge es la combinación de ambos tipos de modelos ya que generalmente están referidos a geometrías diferentes, fibras huecas en NDSX (variables distribuidas en un dominio axial) y glóbulos de emulsión en ELM (variables distribuidas en un dominio radial). En esta Tesis Doctoral se pretende desarrollar un modelo para la configuración EPT, basado en la simplificación de resistencias en serie y referido a la dimensión axial (longitud de la fibra), el cual ha de ser capaz de describir de forma satisfactoria la separación y concentración de cromo(VI) utilizando Alamine 336 y NaOH como agentes extractante y reextractante, respectivamente. A su vez, el modelo ha de ser capaz de simular la extracción y reextracción de sulfato y cloruro, permitiendo así definir la selectividad del proceso.

Al igual que en otros apartados de esta Tesis en los que se ha llevado a cabo una descripción del sistema experimental previamente al análisis de los resultados experimentales, en el caso del desarrollo del modelo matemático se considera necesario describir la herramienta empleada para su resolución y para la estimación paramétrica, como paso previo a la descripción detallada de las etapas seguidas para el modelado del proceso.

### 3.5.1. Herramientas para la simulación de procesos químicos

La simulación de procesos químicos está vinculada al cálculo de los balances de materia, energía y eventualmente de cantidad de movimiento de un proceso cuya estructura y datos preliminares de los equipos que lo componen son conocidos (Scenna, 1999). Todos estos balances constituyen el modelo matemático que describe el comportamiento del sistema. Por lo tanto, mediante simulación es posible resolver el modelo, obteniendo información del sistema sin necesidad de operar físicamente sobre él. La simulación permite también la comprobación y validación de los

modelos matemáticos de los sistemas al poder comparar los datos simulados con los datos experimentales obtenidos. Además, permite obtener información para llevar a cabo el escalado del sistema, analizar la influencia de las variables de operación, predecir el comportamiento del sistema ante una determinada perturbación, etc.

Para llevar a cabo la simulación de un proceso químico es necesario disponer de una adecuada herramienta informática. El inicio de la simulación de procesos químicos asistida por ordenador data de 1974 cuando aparece el primer simulador de procesos químicos, el FLOWTRAN. A partir de este momento se han generado una sucesión de acontecimientos que permiten en la actualidad la existencia de varios y eficientes simuladores comerciales como por ejemplo, SPEED UP, ASPEN PLUS, PRO II, HYSYM, HYSYS, CHEMCAD, entre otros (Scenna, 1999).

En este estudio, la simulación es una herramienta que sirve para discriminar modelos matemáticos y para obtener mediante estimación, los parámetros del modelo multicomponente que describe la separación-concentración de cromo(VI) mediante la configuración de pertracción en emulsión.

A partir de la experiencia del grupo de investigación en el modelado de este tipo de sistemas, se puede generalizar que los modelos matemáticos que describen las etapas de extracción y reextracción contienen ecuaciones algebraicas y ecuaciones diferenciales parciales con el tiempo y la dimensión axial. De acuerdo a esta idea, se decide seleccionar un software de simulación capaz de resolver este tipo de problemas. El programa empleado para llevar a cabo la simulación del proceso y la estimación de los parámetros del modelo es el gPROMS (general Process Modelling System) (Alonso y Pantelides, 1996).

gPROMS un paquete de software comercializado por la casa Process System Enterprise Ltd. con capacidad para la simulación, estimación de parámetros y optimización de variables de procesos en el ámbito de Ingeniería Química. En la Figura 3.27 se muestra la pantalla de visualización de gPROMS.

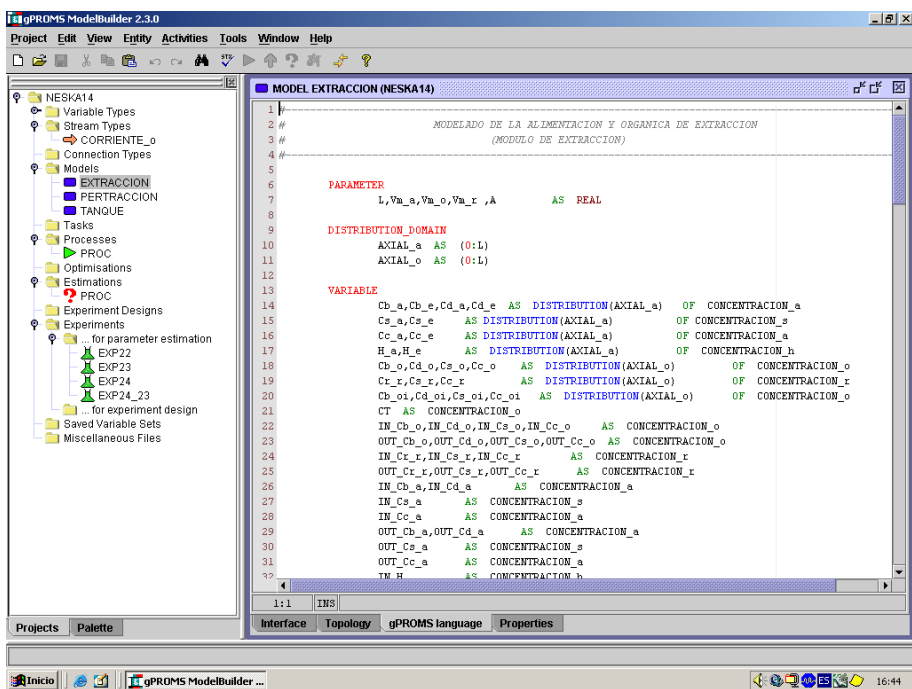


Figura 3.27. Pantalla principal del software gPROMS.

El empleo de esta herramienta está documentado bibliográficamente y ha sido de uso habitual en el seno del grupo de investigación en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral, tanto para sistemas de pertracción en emulsión (Ortiz et al., 2003a; Urriaga et al., 2005) y de extracción líquido-líquido no dispersiva (Ortiz et al., 2003b; Alonso et al., 1997, 1999; Alonso y Pantelides, 1996; Samaniego et al., 2007), como en otros sistemas de separación con membranas (pervaporación, destilación con membranas y permeación de gases) (Urriaga et al., 2000; Gómez et al., 2006; Gorri et al., 2006).

Las principales ventajas de este software radican en que emplea un lenguaje sencillo y claro, y además permite la simulación y estimación de parámetros en sistemas tanto en estado estacionario como en condiciones dinámicas. La estructura de este simulador permite seleccionar el modelo matemático bien de una librería o bien que sea el propio usuario el que lo introduzca. Además fue el primer simulador que permitió la resolución de modelos matemáticos en los que las propiedades variaban en una o más dimensiones espaciales. Los modelos matemáticos a resolver

pueden incluir sistemas de ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias, así como ecuaciones algebraicas.

El lenguaje gPROMS permite una estructura jerarquizada de modo que el modelo de un proceso complejo se puede descomponer en sub-modelos conectados entre si. No existe límite en el número de niveles que se puede establecer.

En cualquier programa o archivo de gPROMS se define el siguiente grupo de entidades principales que se pueden apreciar en la parte izquierda de la Figura 3.27:

- *Variable types*
- *Stream types*
- *Models*
- *Processes*
- *Optimisation*
- *Estimation*
- *Experiments*

En la entidad *VARIABLE TYPES*, se definen los tipos generales de las variables que se emplean en todos los modelos. En general en gPROMS las variables se han de definir completando los siguientes campos:

- *Name*, que la define de forma global y será el código con que se identificarán posteriormente las variables de esta categoría en la sección *MODEL*.
- *Default value*, es el valor inicial que se emplea para cualquier tipo de cálculo iterativo.
- *Upper and lower bounds*, se trata de las cotas superiores e inferiores de las variables establecidas para que el valor obtenido durante el cálculo de un determinado tipo de variable esté comprendido entre estos dos valores.



La entidad *STREAM TYPES* permite definir diferentes corrientes a las que se asocian determinadas variables (caudal, concentración, temperatura, etc.), las cuales permiten establecer conexiones entre los diferentes submodelos de los que consta el modelo matemático.

La entidad *MODEL* contiene el modelo o sub-modelos matemáticos que permiten describir el comportamiento del sistema. En este campo es necesario definir las siguientes secciones:

- *Variable*, donde se definen las variables que varían con el tiempo de acuerdo a las categorías de variables definidas en la entidad *VARIABLE TYPES*.
- *Parameter*, donde se definen los parámetros cuyos valores son constantes y por tanto no se han de calcular.
- *Equation*, permite la definición del conjunto de ecuaciones en las que están involucradas las variables y parámetros antes definidos y constituyen el modelo matemático. El lenguaje gPROMS es declarativo, de manera que el orden en que se escriben las ecuaciones es indiferente.

El modelo matemático que se desarrolla en esta Tesis Doctoral se caracteriza por contener términos con derivadas parciales de la variable concentración respecto a la posición axial a lo largo del módulo de fibras huecas. Por ello se ha definido la posición axial como un dominio distribuido empleando el comando *DISTRIBUTION DOMAIN*, y la diferenciación parcial empleando el operador *PARTIAL*. Cuando se trabaja con modelos con ecuaciones diferenciales parciales con respecto a una coordenada espacial, es necesario definir las condiciones de contorno para estas ecuaciones. Estas condiciones se introducen en la sección *MODEL* mediante el comando *BOUNDARY*.

Para resolver matemáticamente este tipo de problemas, en los que aparecen variables distribuidas, se recurre a métodos numéricos de discretización. Estos métodos son seleccionados por el usuario y en ellos se debe especificar el orden de

aproximación y el número de intervalos. Los métodos numéricos disponibles en este software se recogen en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9. Métodos numéricos disponibles en gPROMS.**

Métodos numéricos	Orden
Diferencias finitas centradas	2, 4, 6
Diferencias finitas hacia atrás	1, 2
Diferencias finitas hacia adelante	1, 2
Elementos finitos en colocación ortogonal	2, 3, 4
Cuadratura gaussiana	6

La entidad PROCESS es la sección donde se atribuyen valores a los parámetros y variables descritas anteriormente y se establecen las condiciones de simulación. La estructura de esta entidad es la siguiente:

- *Unit*, en esta sección se determina que un equipo o unidad se va a comportar según un determinado modelo previamente declarado.
- *Set*, donde se introducen los valores de los parámetros definidos en *MODEL*.
- *Assign*, es donde se asignan los grados de libertad mediante la asignación de valores a las variables de entrada definidas en *MODEL*.
- *Initial*, en este bloque se asignan valores iniciales consistentes a aquellas variables que en el modelo son diferenciadas con el tiempo.
- *Solution Parameters*, esta sección permite la manipulación de las opciones de salida de los resultados, así como la selección de los *solvers* o procedimientos de resolución más adecuados en cada caso.
- *Schedule*, en esta sección se introducen las especificaciones de operación, por ejemplo la duración de las simulaciones.

Otra de las herramientas importantes que ofrece este paquete de simulación es la unidad de estimación de parámetros, denominado gEST (general Estimation), que a partir de los datos experimentales y junto con el programa principal empleado en la simulación es capaz de estimar parámetros del modelo mediante comparación con los datos simulados y de acuerdo al criterio de mínimos cuadrados.

Para la estimación de parámetros se emplean las entidades *ESTIMATION* y *EXPERIMENTS*. La primera de ellas permite especificar que parámetros son los que se desea estimar y qué experimentos se van a emplear para ello. La entidad *EXPERIMENTS* contiene los datos experimentales.

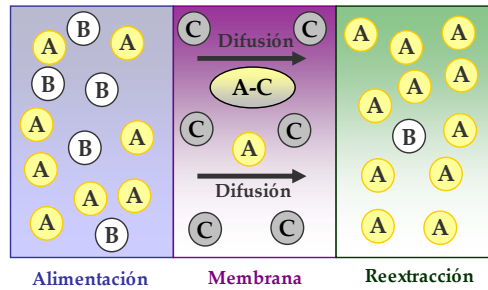
El estimador gEST contiene *solvers* específicos para la tarea de estimación. Matemáticamente se trata de minimizar la desviación entre los datos experimentales y los datos simulados. El estimador está integrado dentro del paquete de simulación gPROMS de tal forma que el programa principal, se comunica con gEST sin necesidad de ejecutar un programa diferente.

### 3.5.2. Caracterización del transporte de materia en el contactor de fibras huecas

Previamente a la propuesta de un modelo matemático que se adapte a las características del sistema particular, es conveniente analizar brevemente los mecanismos de transporte generales mediante los que un soluto se transporta a través de las membranas líquidas. Existen dos tipos de mecanismos de transporte: i) mecanismo de disolución-difusión y ii) mecanismo de reacción-difusión más conocido como, transporte facilitado. Cuando se emplean extractante selectivos en la formulación de las membranas líquidas, el mecanismo por el que tiene lugar el transporte de un soluto responde a los principios del transporte facilitado. Es por ello que se describen a continuación las características de dicho mecanismo.

#### Mecanismos de transporte facilitado

El transporte facilitado tiene lugar cuando el soluto que se transfiere de una fase a otra reacciona reversiblemente y selectivamente con un agente transportador que se encuentra disuelto en la membrana líquida. La Figura 3.28 muestra un esquema del mecanismo de transporte facilitado en membranas líquidas.



**Figura 3.28. Esquema del mecanismo de transporte facilitado.**

En la Figura 3.28 se puede observar que una vez que el soluto A se disuelve en la membrana, reacciona reversiblemente con el transportador selectivo para formar un complejo A-C que difunde hasta alcanzar la fase de reextracción donde el soluto es descargado (por reacción o solubilidad) quedando el extractante, libre nuevamente para difundir hacia la alimentación. Se puede observar que este mecanismo de reacción-difusión compite en paralelo con el mecanismo de disolución-difusión mediante el cual el soluto, difunde directamente a través de la membrana. Sin embargo, la velocidad de difusión del complejo formado por reacción suele ser mayor que la velocidad con la que difunde el soluto A a través de la membrana pudiéndose considerar esta última, despreciable.

El transporte facilitado puede ser, *simple* o *acoplado*. El esquema mostrado en la Figura 3.28 corresponde a un mecanismo de transporte simple ya que únicamente interviene el soluto que se desea extraer. Este tipo de mecanismo de transporte suele ser característico de las aplicaciones basadas en las tecnologías de permeación de gases y de extracción líquido-líquido cuando se extraen especies sin carga eléctrica (especies neutras). Sin embargo cuando la fase de alimentación contiene especies cargadas, tiene lugar un mecanismo de transporte acoplado en el que intervienen varias especies con diferente carga y que tiene como objetivo, mantener la electroneutralidad de la disolución. Este tipo de mecanismo es típico de aplicaciones de extracción líquido-líquido de especies iónicas en general y de metales en particular.

Si las especies transportadas tienen distinta carga, el transporte tiene lugar mediante un mecanismo de co-transporte facilitado acoplado. La Figura 3.29 ilustra este tipo de mecanismo.

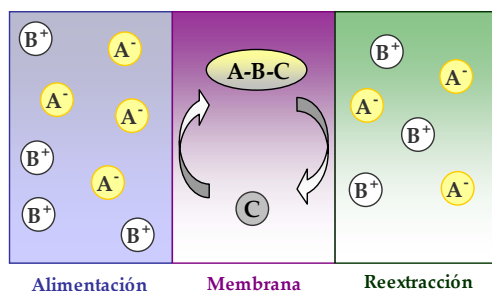


Figura 3.29. Esquema del mecanismo de co-transporte facilitado acoplado.

Se puede observar en la Figura 3.29 que el extractante  $C$  reacciona con el anión  $A$  y el catión  $B$  para formar el complejo  $ABC$ . Cuando éste alcanza la fase de reextracción ambos iones se liberan y el extractante difunde nuevamente hacia la interfase de reacción. Este tipo de mecanismo es típico de extractantes aniónicos que necesitan de una etapa previa de protonación para extraer los solutos aniónicos. Entre ellos destacan las aminas y en particular las aminas terciarias (Senol, 2004).

Si las especies transportadas tienen la misma carga, el transporte tiene lugar mediante un mecanismo de contra-transporte facilitado acoplado. La Figura 3.30 ilustra este tipo de mecanismo.

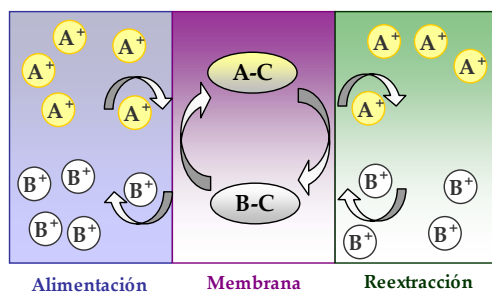


Figura 3.30. Esquema del mecanismo de contra-transporte facilitado acoplado.

Se puede observar en la Figura 3.30 que el extractante C reacciona con el catión A y liberando a la fase de alimentación en catión B. El complejo AC formado difunde hasta la fase de reextracción donde se libera A quedando el extractante nuevamente cargado con B difundiendo a continuación hacia la fase de alimentación. Este mecanismo es típico de los extractantes transportadores de cationes que liberan protones a la fase acuosa de alimentación para compensar la carga del catión extraído.

Por tanto, en este estudio en el que se emplea el extractante aniónico Alamine 336 para llevar a cabo la extracción de las especies aniónicas de cromo hexavalente, la transferencia de materia tendrá lugar mediante un mecanismo de co-transporte facilitado acoplado. A continuación se describe la forma de llevar a cabo el modelado de un proceso de separación-concentración gobernado por mecanismos de transporte facilitado.

#### Modelado del transporte de materia facilitado en membranas líquidas

La cinética de las etapas de extracción-reextracción en contactores de fibras huecas está gobernada por el acoplamiento de dos fenómenos: el transporte de materia por difusión y la reacción química y su modelado, se puede llevar a cabo mediante dos aproximaciones diferentes. La primera de ellas y más exacta, consiste en considerar perfiles de velocidad mediante la *ecuación de continuidad* de conservación de la materia y de las condiciones de contorno asociadas y dependientes de la geometría del sistema. Estas condiciones de contorno pueden ser lineales existiendo en este caso soluciones analíticas al sistema de ecuaciones planteado, o no lineales siendo necesaria en este caso la aplicación de métodos numéricos para su resolución (Irabien et al., 1990). El cualquier caso la resolución de la ecuación de continuidad requiere de los coeficientes de difusividad de las diferentes especies en las diferentes fases así como, de los parámetros de las reacciones interfaciales (cinéticos o de equilibrio según la hipótesis asumida).

La segunda aproximación y más ampliamente utilizada, consiste en aplicar la teoría de la doble película que permite la descripción del proceso de transferencia de materia mediante coeficientes de permeabilidad que pueden ser globales o

individuales según se consideren valores medios de concentración o valores locales a lo largo de la membrana. De acuerdo a la información recogida en la bibliografía, la teoría de la doble película es la más ampliamente utilizada para modelar el transporte de materia cuando se emplean tecnologías de membranas líquidas en contactores de fibra hueca (Alonso, 1993). La aplicación de la teoría de la doble película requiere del conocimiento de los coeficientes de transporte de materia y de los de los parámetros de las reacciones interfaciales (cinéticos o de equilibrio según la hipótesis asumida).

Asumiendo que estos sistemas se pueden describir mediante la aproximación de resistencias en serie, la velocidad global del proceso vendrá caracterizada por la contribución al término global de velocidad de cada una de las etapas individuales (transporte de materia o reacción química). En función de la velocidad relativa de cada uno de estos fenómenos se pueden determinar tres tipos de regímenes cinéticos:

- *Difusional*, en el que la velocidad del proceso global depende de la resistencia al transporte de materia por difusión (Ortiz et al., 1996a, 1996b).
- *Cinético*, cuando la velocidad de reacción es menor que la velocidad de transporte de materia por difusión (Alonso et al., 1993; Flett et al., 1983).
- *Mixto*, cuando la velocidad de transporte de materia y la velocidad de la reacción influyen en la misma medida (Ortiz et al., 2003a; Yoshizuka et al., 1995; Ortiz et al., 1988; Danesi et al., 1981; Danesi, 1984a, b; Danesi y Cianetti, 1984).

Dentro del régimen cinético mixto cabe destacar el trabajo desarrollado por Ortiz et al., (2003a) en el cual se aplica la tecnología EPT para separar y concentrar selectivamente cromo(VI) ( $6,5-8,3 \text{ mol/m}^3$ ) de aguas subterráneas contaminadas empleando Alamine 336 como extractante y NaOH 3M como agente reextractante. Este trabajo se puede considerar como el punto de partida para el modelado matemático desarrollado en esta Tesis Doctoral ya que propone un modelo cinético

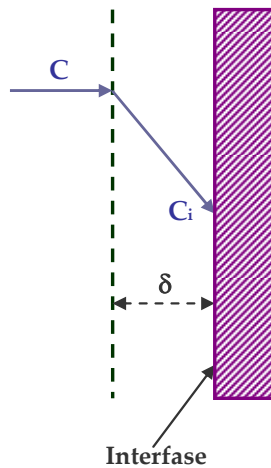
para la tecnología de pertracción en emulsión. El modelo propuesto considera tres resistencias en serie: i) la resistencia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, ii) la resistencia al transporte de materia en la membrana y iii) la resistencia cinética consecuencia de la reacción química que tiene lugar entre el agente reextractante y los complejos organometálicos obtenidos tras la reacción en la etapa de extracción. El modelo predice satisfactoriamente las etapas de extracción y reextracción de cromo(VI) cuando se emplea una concentración 3M de NaOH en un sistema de similares características a las analizadas en esta Tesis. Sin embargo, tras el estudio cinético realizado en esta Tesis Doctoral se demuestra que las cinéticas de extracción y reextracción son independientes de la concentración de hidróxido sódico lo cual conduce a la conclusión de que el modelo propuesto por Ortiz et al., (2003a) no permitiría describir de forma satisfactoria la influencia de la concentración de agente reextractante ya que el término correspondiente a la resistencia cinética depende de la concentración de hidróxido sódico. Esta conclusión es relevante y presenta a la necesidad de plantear un modelo basado en el propuesto por los autores citados anteriormente pero que en vez de considerar un régimen mixto considere un régimen difusional. Por tanto, en este trabajo se asume que las reacciones de extracción y reextracción son muy rápidas pudiéndose considerar que el sistema se encuentra en régimen difusional (Ortiz et al., 2001a; Breembroek et al., 1998; Alonso et al., 1997). Además de describir la influencia de la concentración de agente reextractante, el modelo planteado en esta Tesis tiene como objetivo describir el comportamiento de los aniones sulfato y cloruro que no había sido descrito en el modelo desarrollado por Ortiz et al., (2003a). A modo de información complementaria, el artículo publicado por Ortiz et al., (2003a) se incluye en el formato electrónico de esta Tesis Doctoral.

Cuando se considera régimen difusional, la resistencia global al transporte de materia para un proceso de extracción-reextracción en contactores de membranas es la suma de cuatro posibles resistencias individuales: i) la resistencia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, ii) la resistencia al transporte de materia en la membrana, iii) la resistencia en la película difusional de la fase orgánica y vi) la resistencia en la película difusional de la fase acuosa de reextracción. Dependiendo



del sistema de extracción-reextracción (soluto, extractante y reextractante), de la configuración de la tecnología (SLM, CLM, NDSX o EPT) y de las condiciones de operación (concentración de soluto, caudales de las fases fluidas, concentraciones de extractante y reextractante, etc.) alguna de las resistencias individuales puede ser despreciable en comparación con las restantes o lo que es lo mismo, alguno de los coeficientes de transporte de materia es mucho más pequeño que los otros ejerciendo una mayor influencia sobre la cinética del proceso. En la mayoría de las aplicaciones que se encuentran en la literatura se trabaja con elevada concentración de agente reextractante lo cual da lugar a que la reacción entre los complejos organometálicos y el agente reextractante tenga lugar en la interfase entre la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción haciendo que la resistencia en la película difusional de la fase acuosa de reextracción se pueda considerar despreciable (Levenspiel, 2004). De acuerdo a esta simplificación la mayor parte de las aplicaciones basadas en tecnologías de extracción líquido-líquido con membranas en régimen difusional son modeladas con un máximo de tres resistencias en serie (fase acuosa de alimentación, membrana y fase orgánica) siendo la de la membrana la única resistencia común a todos los sistemas. Son numerosos los autores que han propuesto modelos matemáticos para diferentes sistemas soluto-extractante-reextractante en módulos de fibras huecas que consideran las tres resistencias en serie citadas anteriormente (Juang y Huang, 2002; Gawronski y Wrzesinka, 2000; Daiminger et al., 1996; Yang et al., 1996a,b; Yun et al., 1992, 1993; Prasad y Sirkar, 1988, 1990).

Los fenómenos difusionales, pueden ser descritos mediante la *Teoría de la Doble Película*, planteada por Nernst en 1904. Esta teoría surge de suponer la existencia de una película delgada en las proximidades de la interfase en la cual el transporte de materia tiene lugar únicamente por difusión. La Figura 3.31 muestra esquemáticamente el concepto de la película difusional.



**Figura 3.31. Transporte de materia a través de la película difusional.**

El gradiente de concentraciones en la película es el característico del estado estacionario, ya que está completamente desarrollado. Así, de acuerdo a la Ley de Fick, la cantidad de soluto transferida por difusión a través de la película difusional, por unidad de tiempo y de área interfacial, se puede expresar como:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dz} \quad (3.1)$$

siendo D el coeficiente de difusión del soluto en la fase fluida, J el flujo de soluto y C la concentración de soluto a lo largo de la dirección axial z. En condiciones estacionarias, el flujo se considera constante y la ecuación 3.1 se puede integrar obteniendo la siguiente expresión:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot (C - C_i) \quad (3.2)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la película difusional que rodea la interfase y  $(C - C_i)$  es el gradiente de concentraciones entre el seno de la disolución y la interfase el cual representa el gradiente impulsor del transporte de materia (Cussler, 1997).

En estado estacionario, el flujo de soluto a través de la película difusional se puede describir en términos de coeficientes de transferencia de materia, según la ecuación:

$$J = k \cdot (C - C_i) \quad (3.3)$$

donde  $k$  es el coeficiente de transporte de materia y de acuerdo con la teoría de la doble película se define como la relación entre la difusividad y el espesor de la película.

A continuación se enumeran y se describen matemáticamente las diferentes etapas en las que se lleva a cabo la extracción y reextracción de los solutos aniónicos presentes en la fase acuosa de alimentación empleada en este estudio. Cabe citar que el modelo matemático ha de tener en cuenta tanto al soluto principal, cromo(VI), como a las especies competitivas, sulfato y cloruro. De acuerdo al mecanismo de extracción descrito en la Sección 2.2.5 (Ecuaciones 2.24-2.27), el modelado matemático se llevará a cabo teniendo en cuenta las especies aniónicas que participan en las reacciones que constituyen dicho mecanismo, bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), bisulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Cabe citar que en este capítulo se empleará el término sulfato de forma general entendiendo que con esta denominación se hace referencia a la especie aniónica de sulfato presente en el medio dependiendo de las condiciones de pH y concentración. Por simplicidad, todas las ecuaciones se escriben de forma general empleando el subíndice "i", siendo  $i = b, d, s, c$  dependiendo de que la variable se refiera al bicromato, dicromato, sulfato o cloruro respectivamente. La Figura 3.32 muestra un corte transversal de una fibra hueca en la que se pueden apreciar las diferentes etapas a través de las cuales los solutos aniónicos son transportados desde la fase acuosa de alimentación hasta el interior de la fase acuosa de reextracción dispersa en la fase orgánica.

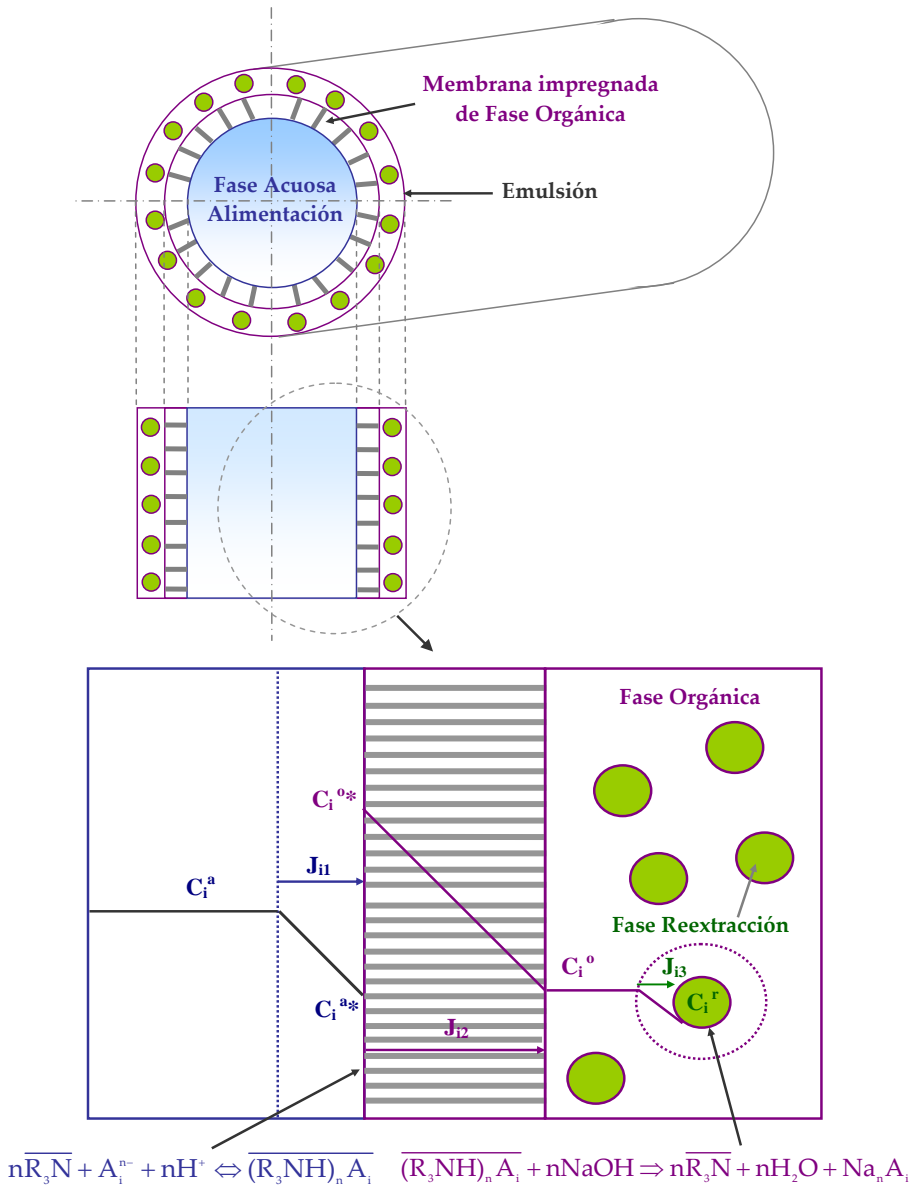


Figura 3.32. Corte transversal de una fibra hueca y representación del transporte de materia.

Como se muestra en la Figura 3.32, la transferencia de soluto desde la fase acuosa de alimentación hasta la fase acuosa de reextracción tiene lugar en las siguientes etapas:

- 1) *Difusión* del soluto desde el seno de la fase acuosa de alimentación hasta la interfase de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica, la cual se encuentra en la boca de los poros de la membrana. El flujo de los diferentes solutos aniónicos a través de la película difusional viene dado por:

$$J_{i1} = k_{Li} \cdot (C_i^a - C_i^{a*}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.4)$$

donde:

$J_{i1}$ : Flujo del anión "i" a través de la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{Li}$ : Coeficiente de transporte de materia del anión "i" en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$C_i^a$ : Concentración del anión "i" en el seno de la fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_i^{a*}$ : Concentración del anión "i" en la interfase acuosa-orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

- 2) *Reacción química* en la interfase acuosa-orgánica entre las especies aniónicas en disolución y el extractante Alamine 336 para formar los correspondientes complejos organometálicos. Las reacciones de extracción entre el Alamine 336 ( $\overline{R_3N}$ ) y los aniones bicromato, dicromato, bisulfato y cloruro corresponden respectivamente a las ecuaciones 2.24, 2.25, 2.26 y 2.27. La reacción de dimerización del cromo en fase acuosa viene dada por la Ecuación 2.23. Como ya se ha descrito anteriormente, las reacciones entre especies iónicas se pueden considerar suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio instantáneamente, lo cual implica el 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. Por

tanto, los parámetros de equilibrio correspondientes a las reacciones de extracción de las diferentes especies aniónicas vienen definidos mediante las siguientes ecuaciones:

$$K_i^{EX} = \frac{C_i^{o*}}{C_T^* \cdot C_H^{a*} \cdot C_i^{a*}} \quad \forall i = b, s \quad (3.5)$$

$$K_d^{EX} = \frac{C_d^{o*}}{(C_T^*)^2 \cdot (C_H^{a*})^2 \cdot C_d^{a*}} \quad (3.6)$$

$$K_c^{EX} = \frac{C_s^{a*} \cdot C_c^{o*}}{C_s^{o*} \cdot C_c^{a*}} \quad (3.7)$$

$$K_{Cr} = \frac{C_d^{a*}}{(C_b^{a*})^2} \quad (3.8)$$

donde:

$K_i^{EX}$  : Parámetro de equilibrio de la reacción de extracción del anión "i", (las unidades de la constante varían dependiendo de la reacción).

$K_{Cr}$  : Constante de dimerización del cromo hexavalente en fase acuosa ( $m^3/mol$ ).

$C_i^{o*}$  : Concentración del complejo organometálico formado por reacción del anión "i" y el extractante Alamine 336 en la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_H^{a*}$  : Concentración de protones en la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_i^{a*}$  : Concentración del anión "i" en la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_T^*$  : Concentración de extractante libre, ( $mol/m^3$ )

La concentración de extractante libre en la interfase ( $C_T^*$ ) se puede calcular mediante la siguiente ecuación que se obtiene al realizar el balance de materia al agente extractante:

$$C_T^* = C_T^*(t=0) - C_b^{a*} - 2 \cdot C_d^{a*} - C_s^{a*} \quad (3.9)$$

- 3) *Difusión* de los complejos organometálicos a través del poro o soporte sólido impregnado de fase orgánica. El flujo a través de la membrana se puede expresar como:

$$J_{i2} = k_{mi} \cdot (C_i^{o*} - C_i^o) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.10)$$

donde:

$J_{i2}$ : Flujo a través de la membrana del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el extractante Alamine 336, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{mi}$ : Coeficiente de transporte de materia del complejo organometálico en la membrana, (m/h).

$C_i^o$ : Concentración del complejo organometálico formado por reacción del anión "i" y el extractante Alamine 336 en la interfase acuosa-orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

- 4) *Difusión* de los complejos organometálicos a través de la película difusional de la fase orgánica hasta la interfase entre la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción. La expresión del flujo viene dada por:

$$J_{i3} = k_{oi} \cdot (C_i^o - 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.11)$$

donde:

$J_{i3}$ : Flujo a través de la película difusional de la fase orgánica del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el extractante Alamine 336, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{oi}$ : Coeficiente de transporte de materia del complejo organometálico en la película difusional de la fase orgánica, (m/h).

En la Ecuación 3.11 se puede observar que la concentración del complejo organometálico en la interfase entre la fase orgánica y de reextracción se considera cero o lo que es lo mismo se plantea la hipótesis de que el gradiente es máximo. Al emplear una elevada concentración de NaOH en la fase acuosa de reextracción, la reacción de reextracción se desplaza hacia la derecha haciendo

que las concentraciones de los complejos organometálicos en la interfase sean muy pequeñas en comparación con los valores de concentración en el seno de la fase orgánica, justificando así la hipótesis planteada.

- 5) *Reacción Química* de los complejos organometálicos con el agente reextractante (NaOH) con el doble objetivo de recuperar los solutos extraídos y de regenerar el agente extractante. La reacción química de reextracción no se modela ya que se ha considerado que es instantánea y está desplazada hacia la derecha, hecho que ha permitido plantear la hipótesis de gradiente máximo en el apartado anterior. Esto quiere decir, que todos los complejos organometálicos que sean capaces de alcanzar la interfase entre la fase orgánica y la fase de reextracción reaccionarán con el agente extractante el cual quedará de nuevo libre. Los solutos quedarán disueltos en la fase de reextracción en forma de los compuestos cromato, sulfato y cloruro sódico.

Asumiendo un estado pseudo-estacionario y definiendo el flujo global para cada una de las especies aniónicas “i” se ha de cumplir:

$$J_{i,\text{global}} = J_{i1} = J_{i2} = J_{i3} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.12)$$

### 3.5.3. Balances de materia en el sistema

Cuando los sistemas trabajan en condiciones no estacionarias es necesario describir el cambio de concentración con el tiempo de las especies que son extraídas y reextraídas. Los balances de materia han de ser planteados para cada especie, en cada fase fluida y tanto en el contactor de fibras huecas como en el tanque de emulsión (Semmens et al., 1989; Urtiaga et al., 1990).

#### Balances de materia en el contactor de fibras huecas

En los balances de materia desarrollados para las fases que circulan a través del módulo, se considera que la fase acuosa de alimentación que contiene las diferentes especies iónicas que participan en la reacción de extracción (cromo, sulfato, cloruro y protones) circula axialmente por convección por el interior de las fibras huecas. Por otro lado la emulsión (fase orgánica y fase acuosa de reextracción)



circula axialmente por convección por el exterior de las fibras huecas (carcasa) y en contracorriente con respecto a la fase acuosa de alimentación. Mientras tiene lugar el transporte axial convectivo, las especies de la fase acuosa de alimentación se difunden radialmente hasta alcanzar la interfase de contacto con la fase orgánica, donde tiene lugar la reacción de extracción formándose los complejos organometálicos correspondientes. Dichos complejos difunden radialmente a través de la membrana impregnada de fase orgánica y a través de la película difusional de la fase orgánica hasta alcanzar el interior de los glóbulos de emulsión donde se sitúa la fase acuosa de reextracción (Figura 3.32).

Las concentraciones de las diferentes especies en las fases fluidas que circulan a través del módulo varían no solo con el tiempo, sino con la coordenada de posición en la dirección del flujo (dirección axial). Por tanto, el balance de materia tendrá que ser referido a un elemento de volumen diferencial (Li et al., 1994). La Figura 3.33 muestra un esquema de un elemento diferencial de la fibra que permite analizar los diferentes términos del balance de materia para las diferentes especies en la fase acuosa de alimentación.

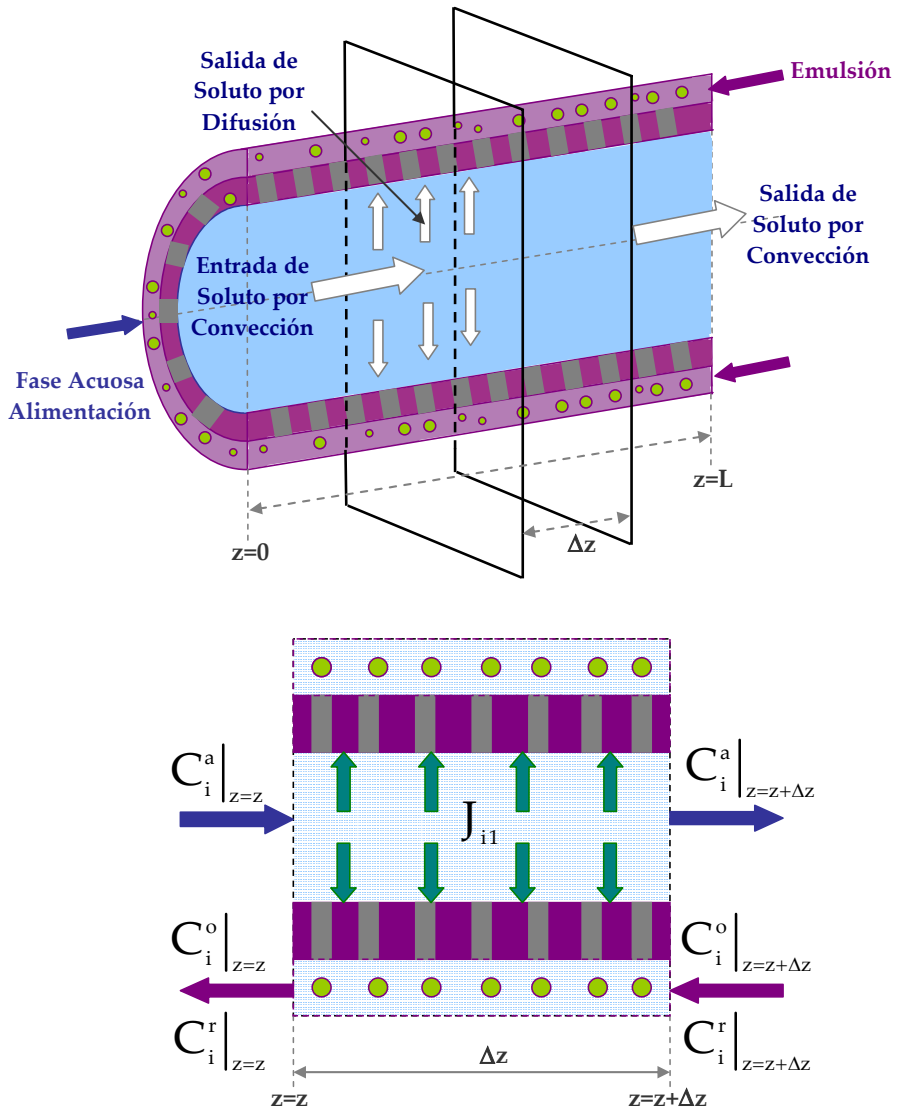


Figura 3.33. Esquema de un elemento diferencial de una fibra hueca.

Las hipótesis que se han tenido en cuenta al desarrollar los balances de materia que describen el proceso de extracción-reextracción de las diferentes especies iónicas en el módulo de fibras huecas se resumen a continuación (Alonso, 1993; Galán, 1994):

- Se considera que el fluido se mueve en la dirección axial (z).
- La difusión axial se considera despreciable frente a la convección axial.
- Las corrientes se consideran formadas por fluidos newtonianos con densidad y viscosidad constante.
- Como modelo de flujo se toma el modelo de flujo pistón, tanto para la fase acuosa de alimentación como para la emulsión. Esto implica que cualquier sección transversal perpendicular a la dirección del flujo mantiene constantes las propiedades del sistema.
- Las fibras son idénticas e independientes unas de otras.
- Las fibras se consideran totalmente hidrófobas y por tanto los poros de las mismas están llenos únicamente de fase orgánica.

Los diferentes términos del balance de materia a los diferentes solutos aniónicos "i" en la fase acuosa de alimentación que se muestran en la Figura 3.33 se pueden describir matemáticamente de la siguiente manera:

$$\left( \text{Acumulación} \right) = \left( \text{Entrada por Convección} \right) - \left( \text{Salida por Convección} \right) - \left( \text{Salida por Difusión} \right)$$
$$\left( C_i^a \Big|_{t+\Delta t} - C_i^a \Big|_t \right) \cdot (s \cdot \Delta z) = C_i^a \Big|_z \cdot v^a \cdot s \cdot \Delta t - C_i^a \Big|_{z+\Delta z} \cdot v^a \cdot s \cdot \Delta t - 2 \cdot \pi \cdot r_{in} \cdot \Delta z \cdot J_{i1} \cdot \Delta t$$

$\forall i = b, d, s, c$

(3.13)

siendo:

$r_{in}$  : Radio interno de la fibra, (m).

$s$  : Sección transversal del elemento donde se realiza el balance de materia (fibra hueca),  $s = \pi \cdot r_{in}^2$ , (m<sup>2</sup>).

$v^a$  : Velocidad lineal media de la fase acuosa de alimentación a través de una fibra, (m/h).

El primer término de la ecuación 3.13 representa la cantidad de soluto que se acumula en el elemento de volumen infinitesimal. El segundo y tercer términos indican respectivamente la cantidad de materia que entra y sale del elemento de volumen por convección. El último término representa la cantidad de materia que sale del elemento diferencial por difusión del soluto.

Como  $\Delta z$  y  $s$  son constantes, la ecuación 3.13 se puede dividir entre  $s \cdot \Delta z$  y  $\Delta t$ . Tomando límites cuando  $\Delta z \rightarrow 0$ , y  $\Delta t \rightarrow 0$ , la ecuación 3.13 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$-\frac{\partial C_i^a}{\partial t} = v^a \cdot \frac{\partial C_i^a}{\partial z} + \frac{2 \cdot \pi \cdot r_{in}}{s} \cdot J_{i1} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.14)$$

La ecuación 3.14 describe la variación de la concentración de soluto en una fibra hueca. Sin embargo, se ha planteado la hipótesis de que todas las fibras son idénticas y se comportan de la misma manera. De acuerdo a esta hipótesis, la ecuación 3.14 se puede reescribir para un módulo que contiene  $n_F$  fibras idénticas de la siguiente forma:

$$-\frac{V_m^a}{Q^a \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^a}{\partial t} = \frac{\partial C_i^a}{\partial z} + \frac{A_{in}}{Q^a \cdot L} \cdot J_{i1} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.15)$$

siendo:

$V_m^a$  : Volumen total de fase acuosa de alimentación en el interior de las fibras huecas,  $V_m^a = n_F \cdot \pi \cdot r_{in}^2 \cdot L$ , (m<sup>3</sup>).

$L$  : Longitud efectiva de las fibras huecas, (m).

$Q^a$  : Caudal volumétrico total de la fase acuosa de alimentación,  $Q^a = n_f \cdot v^a \cdot s$ , (mol/m<sup>3</sup>).

$A_{in}$  : Área total de contacto interfacial del interior de la fibra hueca,  $A_{in} = n_f \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{in} \cdot L$ , (m<sup>2</sup>).

Normalmente, en vez de emplear el área interna (o externa) se suele utilizar el valor de área efectiva de contacto suministrado por el fabricante ( $A$ ). Si este dato no estuviese disponible, se puede emplear el área media logarítmica de las áreas de contacto interfaciales del interior y el exterior de las fibras ( $A$ ):

$$A = \frac{A_{in} - A_{out}}{\ln\left(\frac{A_{in}}{A_{out}}\right)} \quad (3.16)$$

siendo  $A_{out}$  el área total de contacto interfacial del exterior de la fibra hueca,  $A_{out} = n_f \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{out} \cdot L$ , (m<sup>2</sup>). Por tanto la ecuación 3.15 se puede reescribir finalmente obteniendo:

$$-\frac{V_m^a}{Q^a \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^a}{\partial t} = \frac{\partial C_i^a}{\partial z} + \frac{A}{Q^a \cdot L} \cdot J_{i1} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.17)$$

De manera similar se puede escribir el balance de materia para los protones en la fase acuosa de alimentación a partir de los flujos de transporte de materia de aquellos aniones que son extraídos con la participación de los protones en las reacciones de extracción (Sección 2.2.5):

$$-\frac{V_m^a}{Q^a \cdot L} \cdot \frac{\partial C_H^a}{\partial t} = \frac{\partial C_H^a}{\partial z} + \frac{A}{Q^a \cdot L} \cdot (J_{b1} + 2 \cdot J_{d1} + J_{s1}) \quad (3.18)$$

Las condiciones iniciales y de contorno correspondientes a las ecuaciones 3.17 y 3.18 son las siguientes:

$$\begin{aligned} t = 0 \Rightarrow C_i^a &= C_i^a(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \\ C_H^a &= C_H^a(t = 0) \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$z = 0 \Rightarrow C_i^a = C_i^{a,in} \quad \forall i = b, d, s, c$$

$$C_H^a = C_H^{a,in} \quad (3.20)$$

$C_H^a$ : Concentración de protones en el seno de la fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_i^{a,in}$ : Concentración del anión "i" en el seno de la fase acuosa de alimentación a la entrada del módulo, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_H^{a,in}$ : Concentración de protones en el seno de la fase acuosa de alimentación a la entrada del módulo, (mol/m<sup>3</sup>).

La fase acuosa de alimentación circula en modo continuo a través del interior de las fibras huecas alcanzando el estado pseudo-estacionario muy rápidamente. Por ello se puede considerar que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \ll \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.21)$$

Esto lleva a considerar despreciable el término de acumulación en las ecuaciones 3.17 y 3.18 no siendo necesarias las condiciones iniciales propuestas en las ecuaciones 3.19 y 3.20.

Siguiendo el mismo procedimiento se pueden plantear los balances de materia a los complejos organometálicos formados por reacción de los respectivos aniones con el agente extractante Alamine 336:

$$-\frac{V_m^o}{Q^o \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^o}{\partial t} = \frac{\partial C_i^o}{\partial z} + \frac{A}{Q^o \cdot L} \cdot J_{i1} - \frac{V_m^r}{Q^o \cdot L} \cdot A_v \cdot J_{i3} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.22)$$

El segundo término de la derecha en la ecuación 3.22 representa la cantidad de soluto que llega a la fase orgánica procedente de la fase acuosa de alimentación. El tercer término de la derecha en dicha ecuación representa la cantidad de soluto que sale desde la fase orgánica en dirección a la fase acuosa de reextracción.

$$t = 0 \Rightarrow C_i^o = C_i^o(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.23)$$

$$z = L \Rightarrow C_i^o = C_i^{o,in} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.24)$$

siendo:

$V_m^o, V_m^r$ : Volumen de fase orgánica y de fase acuosa de reextracción en la carcasa contenidos en la carcasa del módulo de fibras huecas, ( $m^3$ ).

$Q^o$ : Caudal volumétrico de la fase orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$A_v$ : Área interfacial de los glóbulos de emulsión por unidad de volumen de fase acuosa de reextracción ( $m^2/m^3$ ).

$C_i^{o,in}$ : Concentración del complejo organometálico del anión "i" en el seno de la fase orgánica a la entrada del módulo, ( $mol/m^3$ ).

En el caso de la fase acuosa de reextracción el procedimiento es el mismo sin embargo, el pH de la fase acuosa de reextracción es fuertemente básico y la única especie de cromo(VI) presente en disolución es el cromato  $CrO_4^{2-}$ . Por ello el balance de materia en la fase acuosa de reextracción se realiza al cromo(VI) total (subíndice "bd"), sulfato y cloruro. El balance de materia para las tres especies mencionadas se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial t} = \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial z} + \frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot A_v \cdot (k_{ob} \cdot C_b^o + 2 \cdot k_{od} \cdot C_d^o) \quad (3.25)$$

En segundo término de la derecha en la ecuación 3.25 representa el cromo total (suma de bicromato y dicromato) que es transferido a la fase de reextracción desde la fase orgánica.

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^r}{\partial t} = \frac{\partial C_i^r}{\partial z} + \frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot A_v \cdot J_{i,3} \quad \forall i = s, c \quad (3.26)$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^r = C_i^r(t = 0) \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.27)$$

$$z = L \Rightarrow C_i^r = C_i^{r,in} \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.28)$$

siendo:

$Q^r$  : Caudal volumétrico de la fase acuosa de reextracción, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

$C_{bd}^r$  : Concentración de cromo total en la fase acuosa de reextracción, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

$C_i^r$  : Concentración del anión "i" en la fase acuosa de reextracción, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

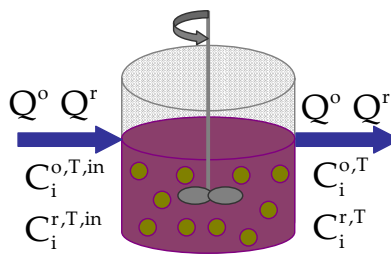
$C_i^{r,in}$  : Concentración de la especie aniónica "i" en la fase acuosa de reextracción a la entrada del módulo, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

Balances de materia en el tanque de emulsión

Para realizar el balance de materia a las especies de cromo(VI), sulfato y cloruro en el tanque de emulsión (fase orgánica y fase acuosa de reextracción), se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

- Como modelo de flujo se toma el modelo de mezcla perfecta. Esto supone que los valores de concentración a la salida del tanque son los mismos que en el interior del tanque para cada instante de tiempo.
- No se considera la transferencia de materia ni la reacción química en el tanque de emulsión. Por ello el tanque puede considerarse desde el punto de vista de modelado como un tanque de homogeneización.
- Los caudales de entrada y salida de cada fase fluida son idénticos e iguales a los caudales que entran o salen del módulo de fibras huecas.

La Figura 3.34 muestra un esquema del tanque de emulsión.



**Figura 3.34. Esquema del tanque de emulsión.**



La variación de la concentración con el tiempo de los complejos organometálicos presentes en la fase orgánica se puede expresar a través de la siguiente ecuación:

$$V_T^o \cdot \frac{dC_i^{o,T}}{dt} = Q^o \cdot (C_i^{o,T,in} - C_i^{o,T}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.29)$$

siendo la condición inicial:

$$t = 0 \Rightarrow C_i^{o,T} = C_i^{o,T}(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.30)$$

De la misma forma se puede escribir el balance de materia para cromo(VI) total, sulfato y cloruro en la fase acuosa de reextracción:

$$V_T^r \cdot \frac{dC_i^{r,T}}{dt} = Q^r \cdot (C_i^{r,T,in} - C_i^{r,T}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.31)$$

siendo la condición inicial:

$$t = 0 \Rightarrow C_i^{r,T} = C_i^{r,T}(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.32)$$

donde:

$V_T^o, V_T^r$ : Volúmenes de fase orgánica y fase acuosa de reextracción en el tanque de emulsión, (m<sup>3</sup>).

$C_i^{o,T,in}, C_i^{r,T,in}$ : Concentraciones del soluto "i" en la fase orgánica y en la fase acuosa de reextracción en la corriente que alimenta al tanque de emulsión, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_i^{o,T}, C_i^{r,T}$ : Concentraciones del soluto "i" en la fase orgánica y en la fase acuosa de reextracción en el tanque de emulsión (también a la salida), (mol/m<sup>3</sup>).

### Ecuaciones auxiliares

Hasta el momento se han descrito las ecuaciones que caracterizan el transporte de materia y los balances de materia a los diferentes solutos en las diferentes fases acuosas tanto en el módulo de fibras huecas como en el tanque de emulsión. Sin embargo, estas ecuaciones no son suficientes para que el modelo matemático pueda ser considerado un sistema compatible determinado con una

única solución (mismo número de incógnitas que de variables). Para lograr este propósito es necesario incluir una serie de ecuaciones auxiliares.

El primer problema a resolver es obtener una ecuación adicional que permita calcular el valor de concentración de los protones en la interfase acuosa-orgánica ( $C_H^{a*}$ ). Para ello se establece una relación entre el flujo de protones y el flujo de las especies en cuya extracción intervienen los protones a la entrada del módulo ( $z=0$ ), obteniéndose la siguiente ecuación:

$$k_{LH} \cdot (C_H^{a,in} - C_H^{a*}) = k_{Lb} \cdot (C_b^{a,in} - C_b^{a*}) + 2 \cdot k_{Ld} \cdot (C_d^{a,in} - C_d^{a*}) + k_{Ls} \cdot (C_s^{a,in} - C_s^{a*}) \quad (3.33)$$

siendo:

$k_{LH}$ : Coeficiente de transporte de materia de los protones en la película difusional de la fase líquida, (m/h).

Como se describe en el desarrollo experimental, en todos los experimentos se ha empleado una emulsión con una relación de volumen de fase orgánica y fase acuosa de reextracción igual a 4/1. Esto implica que las variables que representan volumen o caudal de la fase orgánica y de la fase de reextracción estarán relacionadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{Q^o}{Q^r} = 4 \quad (3.34)$$

$$\frac{V_m^o}{V_m^r} = 4 \quad (3.35)$$

$$\frac{V_T^o}{V_T^r} = 4 \quad (3.36)$$

Por último es necesario incluir las ecuaciones de conexión entre el módulo de fibras huecas y el tanque de emulsión. Para ello se asume que la corriente de emulsión que sale del tanque, entra en el módulo en la coordenada axial  $z=L$  y la corriente que sale del módulo por la coordenada axial  $z=0$  corresponde a la entrada al

tanque de emulsión. Estas conexiones se expresan matemáticamente mediante las siguientes condiciones de contorno:

Salida Tanque de Emulsión-Entrada Módulo

$$\begin{aligned} z = L \Rightarrow C_i^{o,in} &= C_i^{o,T} & \forall i = b, d, s, c \\ C_i^{r,in} &= C_i^{r,T} & \forall i = b, d, s, c \end{aligned} \quad (3.37)$$

Entrada Tanque de Emulsión-salida Módulo

$$\begin{aligned} z = 0 \Rightarrow C_i^o(z = 0) &= C_i^{o,T,in} & \forall i = b, d, s, c \\ C_i^r(z = 0) &= C_i^{r,T,in} & \forall i = b, d, s, c \end{aligned} \quad (3.38)$$

Esta aproximación equivale a considerar despreciables los tiempos muertos de circulación entre el tanque y el módulo respecto a los tiempos de residencia de los fluidos en el tanque y en el contactor de fibras huecas.

Modelos matemáticos, con consideraciones similares a la de este trabajo pero para la configuración NDSX fueron utilizados por González (1998) y Calzada (2004) en sus respectivas Tesis Doctorales, obteniendo resultados satisfactorios en la descripción de la separación-concentración de cromo(VI) con Aliquat 336. Respecto a sistemas multicomponentes, San Román (1999) desarrolló un modelo matemático para la separación de mezclas Ni-Cd mediante NDSX. Asimismo, cabe destacar el trabajo realizado por Abellán (2005) que propone un modelo matemático que describe la separación y concentración de cobre(II) mediante la tecnología de pertracción en emulsión. Por último cabe citar el trabajo realizado por Samaniego (2006) donde se desarrolla un modelo matemático del proceso de NDSX aplicado a la recuperación de zinc inicialmente presentes en efluentes de decapado ácido.

En resumen, se puede decir que el modelo matemático multicomponente desarrollado en esta Tesis Doctoral para la separación de los aniones cromo, sulfato y cloruro, inicialmente presentes en unas aguas subterráneas contaminadas, está constituido por las Ecuaciones 3.4-3.12, 3.17-3.20, 3.22-3.38. Por tanto, el modelo matemático da lugar a un sistema de ecuaciones compatible determinado con 90 ecuaciones de las cuales, 71 son ecuaciones algebraicas (expresiones de los parámetros de equilibrio, definición de los flujos, condiciones de contorno y

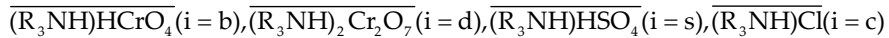
condiciones iniciales y ecuaciones auxiliares), 12 son ecuaciones diferenciales totales con respecto al tiempo (balances de materia a la fase acuosa de alimentación el módulo y balances de materia en el tanque de emulsión) y 7 son ecuaciones diferenciales parciales con respecto al tiempo y a la posición axial z en el módulo de fibras huecas (balances de materia a la fase orgánica y a la fase de reextracción en el módulo de fibras huecas). A modo de resumen, estas ecuaciones se encuentran recogidas de forma conjunta en 6 bloques denominados: i) especies, ii) flujos de transporte de materia, iii) expresiones de equilibrio de las reacciones de extracción, iv) balances de materia en el módulo de fibras huecas, v) balances de materia en el tanque de emulsión y vi) ecuaciones auxiliares.

### Especies (Bloque I)

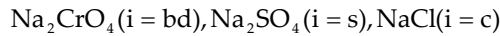
#### *a) Fase acuosa de alimentación*



#### *b) Fase orgánica*



#### *c) Fase acuosa de reextracción*



### Flujos de Transporte de Materia (Bloque II)

$$J_{i1} = k_{Li} \cdot (C_i^a - C_i^{a*}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.4)}$$

$$J_{i2} = k_{mi} \cdot (C_i^{o*} - C_i^o) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.10)}$$

$$J_{i3} = k_{oi} \cdot (C_i^o - 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.11)}$$

$$k_{LH} \cdot (C_H^{a,in} - C_H^{a*}) = k_{Lb} \cdot (C_b^{a,in} - C_b^{a*}) + 2 \cdot k_{Ld} \cdot (C_d^{a,in} - C_d^{a*}) + k_{Ls} \cdot (C_s^{a,in} - C_s^{a*}) \quad \text{Eq. (3.33)}$$

$$J_{i,global} = J_{i1} = J_{i2} = J_{i3} \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.12)}$$

**Expresiones de Equilibrio de las Reacciones de Extracción (Bloque III)**

$$K_i^{EX} = \frac{C_i^{o*}}{C_T^* \cdot C_H^{a*} \cdot C_i^{a*}} \quad \forall i = b, s \quad \text{Eq. (3.5)}$$

$$K_d^{EX} = \frac{C_d^{o*}}{(C_T^*)^2 \cdot (C_H^{a*})^2 \cdot C_d^{a*}} \quad \text{Eq. (3.6)}$$

$$K_c^{EX} = \frac{C_s^{a*} \cdot C_c^{o*}}{C_s^{o*} \cdot C_c^{a*}} \quad \text{Eq. (3.7)}$$

$$K_{Cr} = \frac{C_d^{a*}}{(C_b^{a*})^2} \quad \text{Eq. (3.8)}$$

$$C_T^* = C_T^*(t=0) - C_b^{a*} - 2 \cdot C_d^{a*} - C_s^{a*} \quad \text{Eq. (3.9)}$$

**Balances de Materia en el Módulo de Fibras Huecas (Bloque IV)**

*a) Fase acuosa de alimentación*

$$-\frac{V_m^a}{Q^a \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^a}{\partial t} = \frac{\partial C_i^a}{\partial z} + \frac{A}{Q^a \cdot L} \cdot J_{i1} \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.17)}$$

$$-\frac{V_m^a}{Q^a \cdot L} \cdot \frac{\partial C_H^a}{\partial t} = \frac{\partial C_H^a}{\partial z} + \frac{A}{Q^a \cdot L} \cdot (J_{b1} + 2 \cdot J_{d1} + J_{s1}) \quad \text{Eq. (3.18)}$$

$$t=0 \Rightarrow C_i^a = C_i^a(t=0) \quad \forall i = b, d, s, c$$

$$C_H^a = C_H^a(t=0) \quad \text{Eq. (3.19)}$$

$$z=0 \Rightarrow C_i^a = C_i^{a,in} \quad \forall i = b, d, s, c$$

$$C_H^a = C_H^{a,in} \quad \text{Eq. (3.20)}$$

**Balances de Materia en el Módulo de Fibras Huecas (Bloque IV) (Cont.)**

*b) Fase orgánica*

$$-\frac{V_m^o}{Q^o \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^o}{\partial t} = \frac{\partial C_i^o}{\partial z} + \frac{A}{Q^o \cdot L} \cdot J_{i1} - \frac{V_m^r}{Q^o \cdot L} \cdot A_v \cdot J_{i3} \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.22)}$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^o = C_i^o(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.23)}$$

$$z = L \Rightarrow C_i^o = C_i^{o, \text{in}} \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.24)}$$

*c) Fase acuosa de reextracción*

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial t} = \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial z} + \frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot A_v \cdot (k_{ob} \cdot C_b^o + 2 \cdot k_{od} \cdot C_d^o) \quad \text{Eq. (3.25)}$$

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^r}{\partial t} = \frac{\partial C_i^r}{\partial z} + \frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot A_v \cdot J_{i,3} \quad \forall i = s, c \quad \text{Eq. (3.26)}$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^r = C_i^r(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.27)}$$

$$z = L \Rightarrow C_i^r = C_i^{r, \text{in}} \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.28)}$$

**Balances de Materia en el Tanque de Emulsión (Bloque V)**

*a) Fase orgánica*

$$V_T^o \cdot \frac{dC_i^{o,T}}{dt} = Q^o \cdot (C_i^{o,T, \text{in}} - C_i^{o,T}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.29)}$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^{o,T} = C_i^{o,T}(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.30)}$$

*b) Fase acuosa de reextracción*

$$V_T^r \cdot \frac{dC_i^{r,T}}{dt} = Q^r \cdot (C_i^{r,T, \text{in}} - C_i^{r,T}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.31)}$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^{r,T} = C_i^{r,T}(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad \text{Eq. (3.32)}$$

**Ecuaciones Auxiliares (Bloque VI)**

**a) Relaciones de caudal/volumen**

$$\frac{Q^o}{Q^r} = 4 \quad \text{Eq. (3.34)}$$

$$\frac{V_m^o}{V_m^r} = 4 \quad \text{Eq. (3.35)}$$

$$\frac{V_T^o}{V_T^r} = 4 \quad \text{Eq. (3.36)}$$

**b) Conexiones Módulo-Tanque de Emulsión**

$$\begin{aligned} z = L \Rightarrow C_i^{o,in} &= C_i^{o,T} & \forall i = b, d, s, c \\ C_i^{r,in} &= C_i^{r,T} & \forall i = b, d, s, c \end{aligned} \quad \text{Eq. (3.37)}$$

$$\begin{aligned} z = 0 \Rightarrow C_i^o(z=0) &= C_i^{o,T,in} & \forall i = b, d, s, c \\ C_i^r(z=0) &= C_i^{r,T,in} & \forall i = b, d, s, c \end{aligned} \quad \text{Eq. (3.38)}$$

Hasta el momento se ha desarrollado el modelo matemático partiendo de la teoría básica del transporte facilitado y asumiendo una serie de hipótesis relativas al transporte de materia, modelos de flujo así como, la descripción de las reacciones de extracción y reextracción. Sin embargo, para poder hacer uso de este modelo en las tareas de diseño es necesario determinar los parámetros característicos que constituyen el modelo y proceder a su validación con datos experimentales. El modelo multicomponente requiere de la determinación de *17 parámetros característicos: 4 parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción y 13 coeficientes de transporte de materia*. En la siguiente sección se describirán y se determinarán los parámetros característicos del modelo.

### 3.5.4. Determinación de los parámetros característicos y validación del modelo matemático

En esta sección se detallará el procedimiento de obtención de los parámetros característicos del modelo matemático desarrollado anteriormente. Los parámetros característicos de este modelo incluyen los parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción y los coeficientes de transporte de materia. En este proceso se obtienen de forma simultánea las curvas cinéticas de extracción y reextracción simuladas para cromo, sulfato y cloruro.

#### Parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción

El modelo matemático requiere de la determinación de 4 parámetros de equilibrio de las reacciones de extracción de las diferentes especies aniónicas. En la Sección 2.2.5 de esta Tesis Doctoral se determinaron dichos parámetros de equilibrio que se van a emplear en las Ecuaciones 3.5-3.8:  $K_b^{EX} = 4,83 \text{ mol}^2 \text{ m}^6$ ,  $K_d^{EX} = 0,74 \text{ mol}^{-4} \text{ m}^{12}$ ,  $K_s^{EX} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$ ,  $K_c^{EX} = 1,52$  y  $K_{Cr} = 0,0331 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3$ .

#### Parámetros de transporte de materia

El modelo matemático requiere del conocimiento de los siguientes coeficientes de transporte de materia para cada una de las especies que intervienen en el transporte de materia: i) coeficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación ( $k_{Li}$ ), ii) coeficientes de transporte de materia en la membrana ( $k_{mi}$ ) y iii) coeficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica ( $k_{oi}$ ).

En resumen, el modelo requiere de la determinación de 13 parámetros de transporte de materia, 12 para las especies aniónicas (bicromato, dicromato, bisulfato y cloruro) y uno para los protones ( $k_{LH}$ ).



Para facilitar la determinación de dichos parámetros se realizaron una serie de simplificaciones:

- No se han encontrado en la bibliografía valores fiables de los coeficientes de difusión en agua para bicromato y dicromato. Por ello, se asume que los coeficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación para el bicromato y el dicromato son iguales,  $k_{Lb} = k_{Ld}$  y se calculan a partir de la difusividad del ácido crómico en agua.
- El coeficiente de transporte de los protones ( $k_{LH}$ ) en la fase acuosa se calcula como el valor promedio de los respectivos coeficientes obtenidos para las diferentes especies aniónicas debido a que estos, han sido calculados a partir de los difusividades de los ácidos correspondientes.
- Los coeficientes de transporte de materia en la membrana para el bicromato y el dicromato se consideran iguales,  $k_{mb} = k_{md}$ . Esta simplificación se realiza de acuerdo a la misma razón expuesta para el coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa.
- Los coeficientes de transporte de materia en la membrana para el bisulfato y el cloruro se consideran iguales,  $k_{ms} = k_{mc}$ . Al no encontrarse en la bibliografía valores de difusividad de estas especies en la fase orgánica, los coeficientes de transporte en la membrana se deben obtener mediante estimación paramétrica. Por ello, se decide definir un único parámetro para sulfato y cloruro facilitando así la estimación.
- Se supone un único valor de  $k_o$  para todas las especies con el fin de reducir el número de parámetros a estimar.

- Como el valor del área interfacial de los glóbulos de emulsión ( $A_v$ ) es desconocida, se define un único parámetro característico como el producto  $k_o \cdot A_v$ .

De acuerdo a estas simplificaciones el número de parámetros de transporte de materia desconocidos se reduce de 13 a 7:

- Coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa para las especies de cromo(VI)  $\Rightarrow k_{Lb} = k_{Ld}$  (Parámetro 1)
- Coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa para el bisulfato  $\Rightarrow k_{Ls}$  (Parámetro 2)
- Coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa para el cloruro  $\Rightarrow k_{Lc}$  (Parámetro 3)
- Coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa para los protones  $\Rightarrow k_{LH}$  (Parámetro 4)
- Coeficiente de transporte de materia en la membrana para los complejos organometálicos de cromo(VI)  $\Rightarrow k_{mb} = k_{md}$  (Parámetro 5)
- Coeficiente de transporte de materia en la membrana para los complejos organometálicos de bisulfato y de cloruro  $\Rightarrow k_{ms} = k_{mc}$  (Parámetro 6)
- Producto del coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica ( $k_o$ ) y el área interfacial de los glóbulos de emulsión ( $A_v$ ), común para las tres especies  $\Rightarrow k_o \cdot A_v$  (Parámetro 7). Este parámetro es el coeficiente de transporte de materia  $k_o$  referido al volumen de fase acuosa de reextracción en vez al área interfacial, como generalmente se definen los coeficientes de transporte de materia.

A continuación se describe el procedimiento seguido para la obtención de dichos parámetros.

i) *Coefficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación (Parámetros 1-4)*

La estimación de los coeficientes individuales de transporte de materia en la película líquida difusional adyacente a la interfase de transferencia de materia, ha sido ampliamente analizada por diversos autores. En la bibliografía existen referencias que responden a ecuaciones teóricas, ecuaciones empíricas determinadas originalmente para la transmisión de calor así como ecuaciones empíricas determinadas directamente en contactores de membranas.

Todas estas ecuaciones se expresan en función de números adimensionales como el número de Sherwood (Sh) que incluye el coeficiente de transporte  $k_L$  y el número de Graetz (Gz) que es una combinación del número de Reynolds (Re) que describe el régimen fluidodinámico y el número de Schmit (Sc), que caracteriza la difusión para fluidos circulando por conductos de geometría cilíndrica.

De forma general, y para contactores de fibras huecas en particular, los coeficientes de transporte de materia se ajustan a correlaciones del tipo:

$$Sh = f \cdot Re^\alpha \cdot Sc^\beta \quad (3.39)$$

donde  $f$ , es una factor que considera la geometría del sistema.

En la Tabla 3.10 se recogen las principales correlaciones encontradas en bibliografía que se pueden emplear en la determinación de coeficiente de transporte de materia en la película difusional para fluidos circulando por interior de conductos de geometría cilíndrica, como es el caso de las fibras huecas empleadas en este estudio.

Tabla 3.10. Correlaciones para el cálculo de  $K_L$  para fluidos newtonianos circulando por el interior de tubos de geometría cilíndrica.

Autores	Ecuación	Características	Referencia
$\text{Sh} = \frac{k_{Li} \cdot d_{in}}{D_i} \quad \text{Re} = \frac{d_{in} \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad \text{Sc} = \frac{\mu}{D_i \cdot \rho}$			
Lévêque	$\text{Sh} = 1,62 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Teórica. Flujo Laminar	Skelland, 1974
Hausen	$\text{Sh} = 3,66 + 0,085 \cdot \frac{\text{Gz}}{1 + 0,047 \cdot \text{Gz}^{2/3}}$	Aproximación numérica. Transmisión de calor.	Skelland, 1974
Sieder-Tate	$\text{Sh} = 1,86 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Empírica. Transmisión de calor.	Kern, 1950.
Yang-Cussler	$\text{Sh} = 1,64 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Empírica. Fibras huecas hidrófobas. G-L	Yang y Cussler, 1986
Dahuron-Cussler	$\text{Sh} = 1,5 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Empírica. Fibras huecas hidrófobas. L-L	Dahuron y Cussler, 1988
Takeuchi y cols.	$\text{Sh} = 1,4 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Empírica. Fibras huecas hidrófobas. L-L	Takeuchi et al., 1990
Urtiaga-Irabien	$\text{Sh}_{local} = 1,72 \cdot \text{Gz}^{1/3}$	Semiempírica. Fibras huecas hidrófobas.	Urtiaga e Irabien, 1993

De las ecuaciones presentadas en la Tabla 3.10, la más ampliamente utilizada para flujo laminar es la correlación de Lévêque.

$$\frac{k_{Li} \cdot d_{in}}{D_i} = 1,62 \cdot \left( \frac{d_{in}^2 \cdot v}{D_i \cdot L} \right)^{1/3} \quad (3.40)$$

Su deducción teórica es la solución aproximada del problema de Graetz, asumiendo que la capa límite de concentración está confinada a una zona delgada próxima a la pared del tubo en el caso de velocidades másicas altas a través de tubos relativamente corto y en régimen laminar. Como simplificación matemática se asume un perfil de velocidad lineal dentro de la capa límite de concentración, (Skelland, 1974; Deen, 1988).

El cálculo de  $k_L$  para las especies de cromo(VI), sulfato y cloruro requiere de los valores de difusividad en fase acuosa de los correspondientes ácidos inorgánicos:  $6,34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$  para el ácido crómico,  $7,09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$  para el ácido sulfúrico y  $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$  para el ácido clorhídrico (Perry, 1984; Reid et al., 1987). Los valores del diámetro interior y de la longitud efectiva de las fibras huecas son respectivamente,  $2,4 \cdot 10^{-4}$  y  $0,15 \text{ m}$  (Tabla 3.1). A partir de la ecuación 3.40 se obtienen las siguientes relaciones entre el coeficiente  $k_L$  y el caudal de la fase acuosa de alimentación:

$$k_{Lb} = k_{Ld} = 0,217 \cdot (Q^a)^{1/3} \quad (3.41)$$

$$k_{Ls} = 0,234 \cdot (Q^a)^{1/3} \quad (3.42)$$

$$k_{Lc} = 0,317 \cdot (Q^a)^{1/3} \quad (3.43)$$

En el rango de caudal analizado, los valores promedio de los coeficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa son los siguientes:

**Coeficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa**

$$k_{Lb} = k_{Ld} = 0,038 \text{ m/h (Cromo)} \quad (\text{Parámetro 1})$$

$$k_{Ls} = 0,041 \text{ m/h (Sulfato)} \quad (\text{Parámetro 2})$$

$$k_{Lc} = 0,056 \text{ m/h (Cloruro)} \quad (\text{Parámetro 3})$$

$$k_{LH} = 0,045 \text{ m/h (Protones)} \quad (\text{Parámetro 4})$$

ii) *Coefficientes de transporte de materia en la membrana y en la película difusional de la fase orgánica (Parámetros 5-7)*

El coeficiente de transporte de materia en la membrana, caracteriza el transporte a través de la membrana microporosa de los diferentes complejos organometálicos formados en la reacción de extracción. La resistencia al transporte de materia depende de la difusividad de los complejos organometálicos en la fase orgánica y de parámetros estructurales de la membrana.

Las correlaciones existentes en la bibliografía para la determinación de  $k_m$  son bastante similares entre si. En todas ellas, el coeficiente de transporte de materia es proporcional a la difusividad del soluto en la fase que rellena los poros de la membrana,  $D_i$ , e inversamente proporcional al espesor de la misma,  $\delta$ , como se muestra en la siguiente expresión:

$$k_{mi} = \frac{D_i^o \cdot \varepsilon}{\delta \cdot \tau} \quad (3.44)$$

La porosidad de la membrana,  $\varepsilon$ , transmite el efecto de que no toda el área geométrica de la fibra está disponible para el transporte de materia, siendo los poros que la fibra presenta en su superficie la única contribución al área de membrana efectiva. El uso del parámetro,  $\varepsilon$ , supone una simplificación notable, ya que se basa en que la fracción de superficie libre es idéntica a la fracción de volumen libre, lo cual no se cumple cuando las membranas presentan asimetría en su superficie. Por otra parte, la tortuosidad de la membrana,  $\tau$ , es un factor de corrección que permite corregir el valor de la distancia,  $l$ , que las especies deben recorrer al atravesar la membrana al ser los poros irregulares, y por tanto presentar desviaciones respecto a la geometría cilíndrica ideal.

En la Tabla 3.11 se recogen las expresiones matemáticas que distintos autores proponen para la determinación el coeficiente de transporte de materia en la membrana.

**Tabla 3.11. Correlaciones recogidas en la bibliografía para el cálculo de  $K_m$  en módulos de fibras huecas.**

Ecuación	Características	Referencia
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{\delta \cdot \tau}$	Cuprohan Cellulose Hollow Fiber	Prasad y Sirkar, 1988
	Liqui-Cel Celgard X20 Membrane Contactor	Yun et al., 1992
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot d_{lm}}{\delta \cdot \tau \cdot d_{in}}$	Liqui-Cel Celgard X10 Membrane Contactor	Yeh y Huang, 1995 Coheloso et al., 1997
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot d_{lm}}{\delta \cdot \tau \cdot d_{out}}$	Liqui-Cel Celgard X10 Membrane Contactor	Yang et al., 1996b Ho y Poddar, 2001
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{r_i \cdot \tau^2 \cdot \ln\left(\frac{r_{out}}{r_{in}}\right)}$	Liqui-Cel 2,5x8 Membrane Contactor	Lin y Juang, 2001

En este caso la ecuación empleada para calcular el coeficiente de transporte en la membrana para las especies de cromo(VI) es la siguiente (Ho y Poddar, 2001):

$$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot d_{lm}}{\delta \cdot \tau \cdot d_{out}} \quad (3.45)$$

El valor de la difusividad de los complejos organometálicos formados entre las especies de cromo(VI) y el extractante Alamine 336 se obtuvo de la bibliografía y tiene un valor de  $2,66 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{h}$  (Ho y Poddar, 2001). Los valores de porosidad, tortuosidad, espesor y diámetro externo de las fibras Celgard X30 son respectivamente 0,4, 2,6,  $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  y  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  (Tabla 3.1). Por tanto, aplicando la ecuación 3.45 se obtiene:

**Coeficientes de transporte de materia en la membrana**

$$k_{mb} = k_{md} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/h (Cromo)} \quad (\text{Parámetro 5})$$

Dada la dificultad para obtener valores de difusividad en la fase orgánica, el coeficiente de transporte de materia para los complejos organometálicos de bisulfato y cloruro ( $k_{ms} = k_{mc}$ , *Parámetro 6*) se determina mediante la técnica de estimación paramétrica, que permite obtener los parámetros desconocidos mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo matemático. De igual forma, la técnica de estimación paramétrica se emplea para la estimación de parámetro  $k_o \cdot A_v$  (*Parámetro 7*).

iii) *Estimación paramétrica*

El modelo matemático propuesto, está constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas acopladas para cuya solución se ha utilizado el simulador de procesos gPROMS (general Process Modelling System).

El modelo contiene ecuaciones diferenciales parciales con respecto a la variable distribuida  $z$ , y por tanto es necesario especificar el método de discretización que se desea emplear para transformar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas. En este caso, el dominio axial se discretizó en 20 intervalos empleando un esquema de diferencias finitas hacia atrás de segundo orden.

Para la estimación paramétrica se emplea la herramienta gEST. Esta herramienta realiza una estimación del valor de los parámetros mediante un procedimiento iterativo que se basa en la comparación mediante mínimos cuadrados, de los datos experimentales y los datos simulados obtenidos por resolución del modelo hasta que se cumple el valor de tolerancia especificado (Figura 3.35). Para su funcionamiento, gEST (general Estimation), necesita dos subprogramas, el archivo gPROMS donde se encuentra el modelo matemático y el fichero RUN, donde se encuentran los datos experimentales (Figura 3.36).

Por lo tanto, tras plantear el modelo matemático multicomponente que describe las cinéticas de extracción y reextracción de cromo(VI), sulfato y cloruro, se han de introducir los datos experimentales correspondientes al análisis de la influencia de la concentración de NaOH (EXP60, EXP61 y sus respectivas réplicas.



Sección 3.4.2). Los experimentos utilizados para la estimación paramétrica se eligen de entre los realizados en función del mínimo error experimental.



Figura 3.35. Técnica de estimación paramétrica.

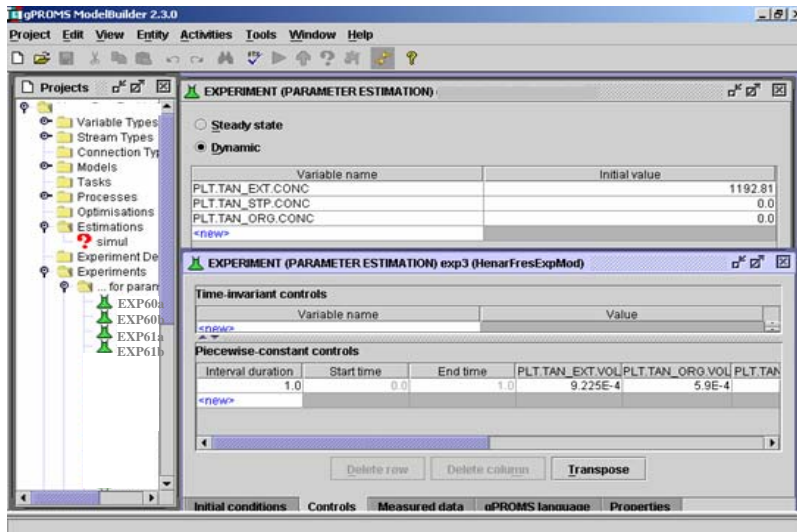


Figura 3.36. Fichero de estimación de parámetros, con las ventanas correspondientes a la entrada de datos experimentales.

Una vez aplicada la estimación paramétrica, los valores de los parámetros estimados que permiten minimizar la diferencia entre los resultados experimentales y simulados son:

**Coefficientes de transporte de materia en la membrana**

$$k_{ms} = k_{mc} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m/h (Sulfato-Cloruro)} \quad (\text{Parámetro 6})$$

**Coefficientes de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica**

$$k_o \cdot A_v = 2,94 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1} \text{ (Cromo-Sulfato-Cloruro)} \quad (\text{Parámetro 7})$$

Para lo que se utiliza un ordenador de 1400 MHz AMD K7 empleando 18 iteraciones y un tiempo total de CPU de 84,42 segundos.

Respecto a los resultados obtenidos cabe destacar, que el coeficiente de transporte de materia en la membrana obtenido para los complejos organometálicos de bisulfato y cloruro es muy similar al calculado para los complejos de cromo ( $k_{mb} = k_{md} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}$ , *Parámetro 5*). A modo de comparación, se muestran en la Tabla 3.12 diferentes valores de  $k_m$  obtenidos de la bibliografía, en función del tipo de fibras utilizadas y de las propiedades físico-químicas del sistema.

**Tabla 3.12. Valores de los coeficientes de transporte de materia en la membrana recogidos en la bibliografía.**

Referencia	$K_m$ (m/h)	Sistema: Solute Fase orgánica	Fibras
Matsuyama et al., 1987	(1) $2,33 \cdot 10^{-4}$ (2) $3,17 \cdot 10^{-4}$	Co(1)-Ni(2) PC88A	Teflón, $\epsilon=57\%$ , $\delta=60 \mu\text{m}$
Huang y Tsai, 1991a,b	(1) $3,05 \cdot 10^{-5}$ (2) $1,36 \cdot 10^{-5}$	Co(1)-Ni(2) HEHEHP	Polivinilideno difloruro, $\epsilon=70\%$ , $\delta=125 \mu\text{m}$

**Tabla 3.12. Valores de los coeficientes de transporte de materia en la membrana recogidos en la bibliografía (Continuación).**

Referencia	$K_m$ (m/h)	Sistema: Soluto Fase orgánica	Fibras
Urtiaga et al., 1992a,b	(1) $6,41 \cdot 10^{-3}$ (2) $9,86 \cdot 10^{-3}$	Fenol MIBK+Queroseno	Polipropileno (1) $\varepsilon=63\%$ , $\delta=200 \mu\text{m}$ (2) $\varepsilon=70\%$ , $\delta=400 \mu\text{m}$
Basu y Sirkar, 1992	$1,24 \cdot 10^{-2}$	Ácido cítrico TOA+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=40\%$ , $\delta=125 \mu\text{m}$
Juang, 1993	(1) $9,5 \cdot 10^{-3}$ (2) $9,61 \cdot 10^{-3}$	Zn(1)-Cu(2) Aliquat 336+Queroseno	Polivinilideno difloruro, $\varepsilon=75\%$ , $\delta=125 \mu\text{m}$
Ortiz et al., 1996a	$6,91 \cdot 10^{-5}$	Cr(VI) Aliquat 336+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Alonso et al., 1997	$3 \cdot 10^{-4}$	Cd Cyanex 302+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Escalante et al., 1998	$4,03 \cdot 10^{-5}$	L-Fenilalanina Aliquat 336+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Juang, 1993	(1) $9,5 \cdot 10^{-3}$ (2) $9,61 \cdot 10^{-3}$	Zn(1)-Cu(2) Aliquat 336+Queroseno	Polivinilideno difloruro, $\varepsilon=75\%$ , $\delta=125 \mu\text{m}$
Juang y Huang, 1999	(1) $7,06 \cdot 10^{-3}$ (2) $5,65 \cdot 10^{-4}$	Ni-Cd D2EHPA+TBP+Queroseno	Polipropileno (1) $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$ (2) $\varepsilon=40\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Alonso et al., 1999	$7,92 \cdot 10^{-5}$	Cr(VI) Aliquat 336+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Ortiz et al., 2001a,b	(1) $1,73 \cdot 10^{-4}$ (2) $5,65 \cdot 10^{-4}$	Ni-Cd D2EHPA+TBP+Queroseno	Polipropileno (1) $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$ (2) $\varepsilon=40\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Abellán, 2005	$5,65 \cdot 10^{-4}$	Cu LIX622N+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Kumar et al., 2005	$1,92 \cdot 10^{-3}$	Ag LIX79+n-Heptano	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$

**Tabla 3.12. Valores de los coeficientes de transporte de materia en la membrana recogidos en la bibliografía (Continuación),**

Referencia	$K_m$ (m/h)	Sistema: Solute Fase orgánica	Fibras
Galán et al., 2006	$5,29 \cdot 10^{-4}$	Cr(VI) Aliquat 336+Queroseno	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Samaniego et al., 2007	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Zn TBP	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$
Sonawane et al., 2007	$9,18 \cdot 10^{-4}$	Au LIX79+n-Heptano	Polipropileno $\varepsilon=30\%$ , $\delta=30 \mu\text{m}$

De la información mostrada en la Tabla 3.12 se deduce que los valores del coeficiente de transporte en la membrana son muy dispares dependiendo del sistema estudiado y también dependiendo de las características de las fibras huecas empleadas. Para sistemas que emplean fibras con porosidades entre el 30 y el 40% (lo más habitual) los valores de  $k_m$  oscilan entre  $4,03 \cdot 10^{-5}$  y  $1,24 \cdot 10^{-2}$  m/h, encontrándose los valores de los coeficientes obtenidos ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  y  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m/h) dentro del rango.

En cuanto al valor del parámetro  $k_o \cdot A_v$  no existen demasiados valores de referencia en la bibliografía. Sin embargo, Salazar (1991) obtuvo un valor de este parámetro de  $2,1 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$  trabajando con la tecnología de membranas líquidas en emulsión (ELM) para un sistema en que se llevaba a cabo la extracción y reextracción de cromo(VI) con Aliquat 336 y NaOH.

En la Tabla 3.2 (Sección 3.1) se muestran los tamaños de los glóbulos de emulsión que se pueden obtener con el agitador empleado en la formación de la emulsión. Suponiendo que las gotas de emulsión son esféricas y de igual tamaño, los valores del área interfacial,  $A_v$ , oscilan entre  $4 \cdot 10^5$  y  $6 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . De acuerdo a estos valores y con el valor del parámetro  $k_o \cdot A_v$  obtenido mediante estimación paramétrica, se puede concluir que el coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica,  $k_o$  tendrá un valor entre  $7,4 \cdot 10^{-2}$  y  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}$ . En todos los casos el valor de  $k_o$  es mayor que los coeficientes de transporte de

materia en la membrana ( $k_m$ ) calculados o estimados para las diferentes especies. Estos valores resultan lógicos ya que la resistencia al transporte de materia en la membrana incluye a la resistencia física que ejercen los poros de la membrana y a aquella propia de la difusión de los complejos organometálicos en la fase orgánica. Sin embargo, el coeficiente  $k_o$  únicamente tiene en cuenta el término de difusión en la fase orgánica y por tanto es de esperar que sea mayor para el coeficiente de transporte en la membrana. A modo de resumen, la Tabla 3.13 recoge los valores de los diferentes parámetros del modelo y la forma en la que han sido determinados.

**Tabla 3.13. Valores de los parámetros característicos del modelo matemático.**

	Parámetro	Valor	Forma de Obtención
Parámetros de Equilibrio	$K_{Cr}$	$0,0331 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3$	Bibliografía
	$K_b^{EX}$	$4,83 \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$	Experimental
	$K_d^{EX}$	$0,74 \text{ mol}^{-4} \text{ m}^{12}$	
	$K_s^{EX}$	$1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ m}^6$	
	$K_c^{EX}$	1,52	
Coeficientes de Transporte de Materia	$k_{Lb} = k_{Ld}$ (Parámetro 1)	$0,217 \cdot (Q_a^{1/3})$	Calculado
	$k_{Ls}$ (Parámetro 2)	$0,234 \cdot (Q_a^{1/3}) \text{ m/h}$	
	$k_{Lc}$ (Parámetro 3)	$0,317 \cdot (Q_a^{1/3}) \text{ m/h}$	
	$k_{LH}$ (Parámetro 4)	$0,256 \cdot (Q_a^{1/3}) \text{ m/h}$	
	$k_{mb} = k_{md}$ (Parámetro 5)	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}$	
	$k_{ms} = k_{mc}$ (Parámetro 6)	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}$	Estimado gEST
	$k_o \cdot A_v$ (Parámetro 7)	$2,94 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$	

Las Figuras 3.37-3.42 representan las curvas cinéticas de extracción y de reextracción experimentales (puntos discretos) y simuladas (líneas continuas) obtenidas con el modelo matemático y valores de los parámetros estimados) para el cromo hexavalente total (bd), bisulfato (s) y cloruro (c) en los experimentos EXP60 y EXP61 ( $9,6 \text{ mol/m}^3 \text{ Cr}^{+6}$ ,  $64 \text{ mol/m}^3 \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $8,5 \text{ mol/m}^3 \text{ Cl}^-$  y  $3000\text{-}6000 \text{ mol/m}^3 \text{ NaOH}$ ).

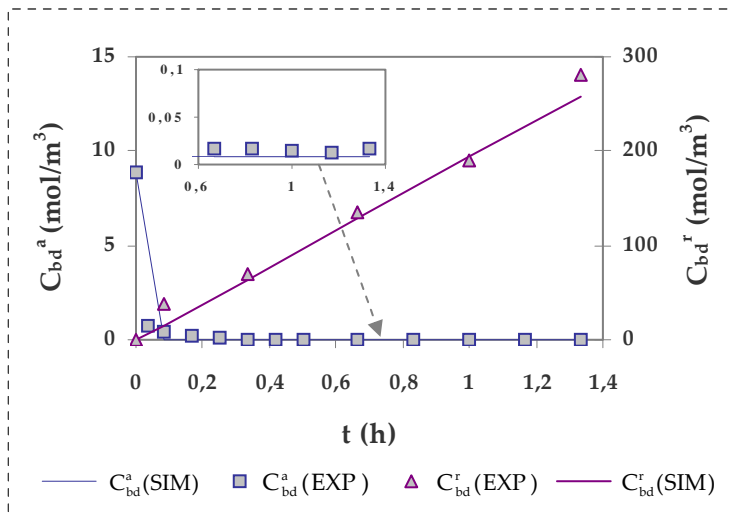


Figura 3.37. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del cromo(VI) total en el experimento EXP60.

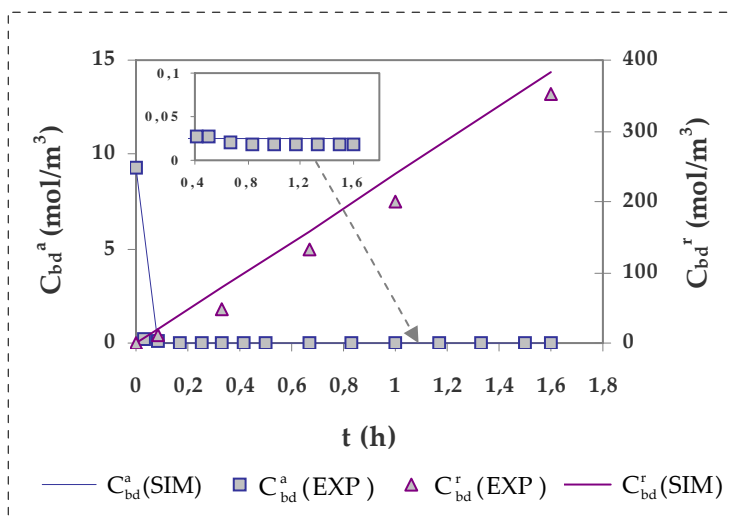


Figura 3.38. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del cromo(VI) total en el experimento EXP61.

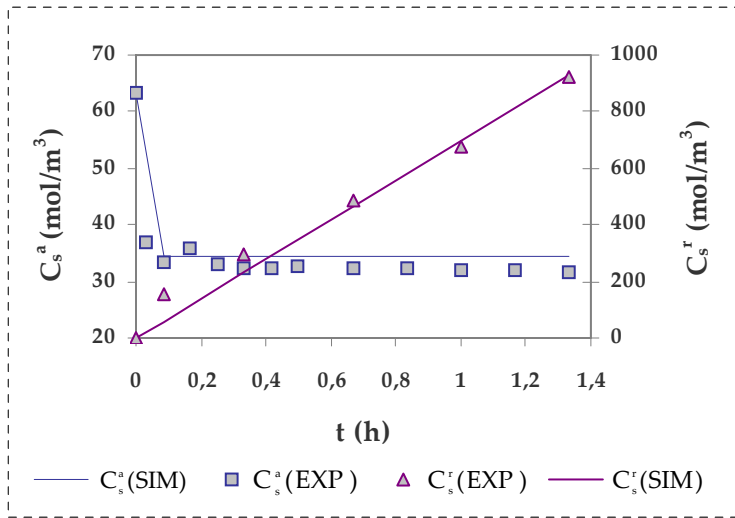


Figura 3.39. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del  $\text{HSO}_4^-$  en el experimento EXP60.

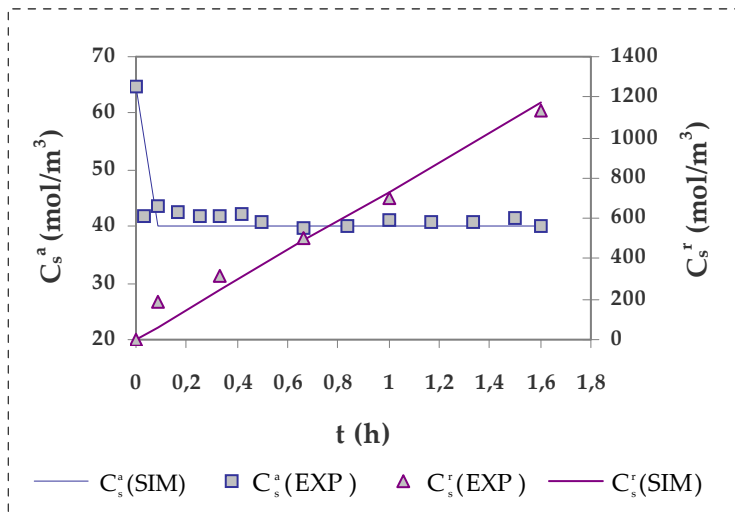


Figura 3.40. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del  $\text{HSO}_4^-$  en el experimento EXP61.

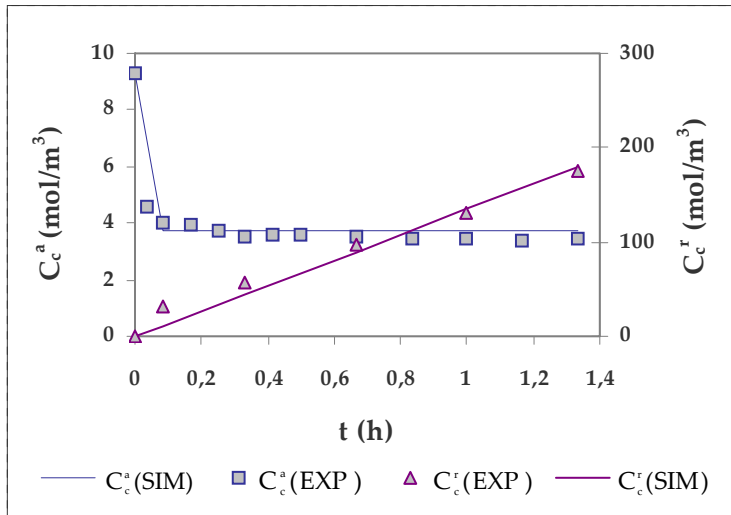


Figura 3.41. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del  $\text{Cl}^-$  en el experimento EXP60.

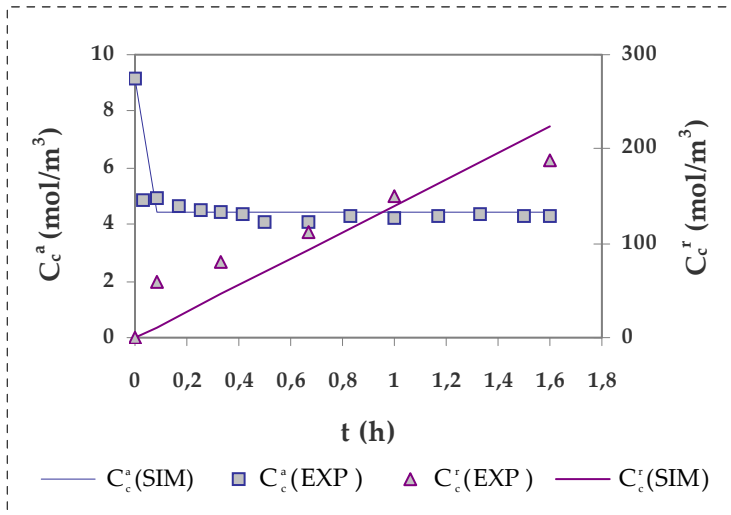


Figura 3.42. Curvas cinéticas simuladas (SIM) y experimentales (EXP) de las etapas de extracción y reextracción del  $\text{Cl}^-$  en el experimento EXP61.



En las Figuras 3.37-3.42 se puede apreciar que el modelo predice de forma satisfactoria las cinéticas de extracción y reextracción para las diferentes especies implicadas en el proceso de separación-concentración. La bondad del modelo matemático y de los valores estimados de los parámetros se ha analizado mediante la comparación entre los datos experimentales y simulados, utilizando como parámetros característicos, la desviación estándar adimensional (ecuación 3.46) para la etapa de extracción y la desviación estándar ponderada (ecuación 3.47) para la etapa de reextracción.

$$\sigma_{EX} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{i,exp}^a - C_{i,sim}^a}{C_i^{a,in}} \right)^2}{n-1}} \cdot 100 \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.46)$$

$$\sigma_{BEX} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{i,exp}^r - C_{i,sim}^r}{C_i^{r,f}} \right)^2}{n-1}} \cdot 100 \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.47)$$

siendo:

$C_{i,exp}^a, C_{i,exp}^r$ : Concentraciones experimentales de la especie "i" en la fase acuosa de alimentación y en la fase de reextracción respectivamente, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{i,sim}^a, C_{i,sim}^r$ : Concentraciones simuladas de la especie "i" en la fase acuosa de alimentación y en la fase de reextracción respectivamente, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_i^{a,in}$ : Concentración inicial de la especie "i" en la fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_i^{r,f}$ : Concentración final de la especie "i" en la fase acuosa de reextracción, (mol/m<sup>3</sup>).

n: Número de datos experimentales.

La Tabla 3.14 muestra los valores de la desviación estándar calculados para los experimentos EXP60 y EXP61.

**Tabla 3.14. Desviación estándar entre datos experimentales y simulados para los experimentos EXP60 y EXP61.**

Experimento	Especie	Extracción $\sigma$ (%)	$\sigma$ (%) <sub>promedio</sub> Extracción	Reextracción $\sigma$ (%)	$\sigma$ (%) <sub>promedio</sub> Reextracción
EXP 60	Cromo total	1,95	2,34	5,36	8,25
	Bisulfato	3,41		5,98	
	Cloruro	2,52		6,61	
EXP 61	Cromo total	0,29		8,28	
	Bisulfato	2,70		6,16	
	Cloruro	3,14		17,1	

De la comparación de los resultados experimentales y simulados se obtuvieron valores de la desviación estándar para la etapa de extracción comprendidos entre el 0,3% y el 3,4% mientras que para la etapa de reextracción los valores oscilan entre el 5,4% y el 17%. Las desviaciones promedio fueron 2,3% y 8,3% para las etapas de extracción y de reextracción respectivamente.

Las Figuras 3.43 y 3.44 muestran los gráficos de paridad para la extracción y la reextracción respectivamente. En ambos casos se han representado las concentraciones adimensionales, experimentales (EXP) y simuladas (SIM) estableciendo como límite un error del 10% para la extracción y del 20 % para la reextracción.

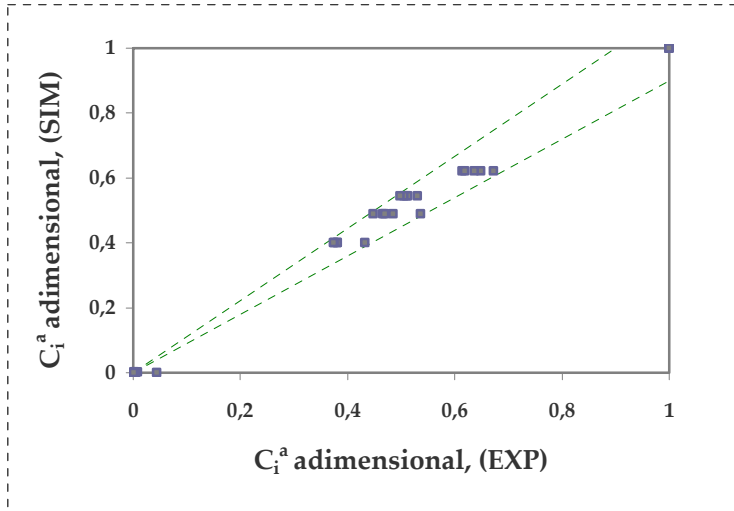


Figura 3.43. Gráfico de paridad de la etapa de extracción para un error del 10%.

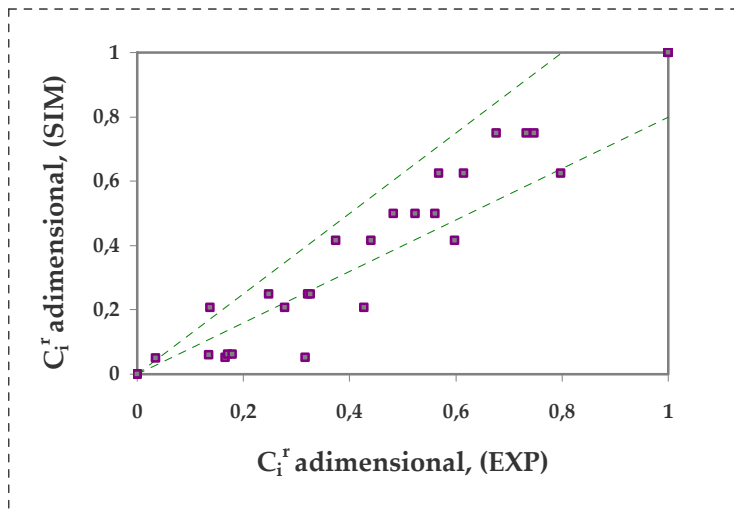


Figura 3.44. Gráfico de paridad de la etapa reextracción para un error del 20%.

Según los gráficos de paridad, el 95% de los datos simulados para la etapa de extracción se encuentran en el intervalo  $C_{i,\text{exp}}^a \pm 10\%C_{i,\text{exp}}^a$ , mientras que para la etapa de reextracción el 80% de los datos simulados se encuentran en el intervalo  $C_{i,\text{exp}}^r \pm 20\%C_{i,\text{exp}}^r$ .

Se puede considerar por tanto, que el modelo matemático planteado describe de manera aceptable las cinéticas de extracción y reextracción tanto para los aniones competitivos (sulfato y cloruro) como para el contaminante principal (cromo(VI)) cuando se aplica la tecnología de pertracción en emulsión en el tratamiento de las aguas subterráneas objeto de estudio y punto de partida de esta Tesis Doctoral.

### 3.5.5. Simplificaciones al modelo matemático

En esta Sección se cuantifican primeramente las diferentes resistencias al transporte de materia con el fin de evaluar si alguna de ellas es despreciable. De acuerdo a las conclusiones obtenidas se evaluará la posibilidad de simplificar el modelo matemático general de tres resistencias.

#### Evaluación de las resistencias individuales al transporte de materia

El punto de partida para cuantificar las resistencias al transporte de materia es la aproximación de resistencias en serie a partir de la cual, se puede expresar la resistencia global como suma de las resistencias individuales al transporte de materia.

Partiendo de los flujos de transporte de materia se pueden plantear las siguientes expresiones derivadas:

$$N_{i1} = J_{i1} \cdot A = A \cdot k_{Li} \cdot (C_i^a - C_i^{a*}) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.48)$$

$$N_{i2} = J_{i2} \cdot A = A \cdot k_{mi} \cdot (C_i^{o*} - C_i^o) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.49)$$

$$N_{i3} = V_m^r \cdot A_v \cdot J_{i3} = V_m^r \cdot (A_v \cdot k_{oi}) \cdot C_i^o \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.50)$$

donde N representa el número de moles transferido por unidad de tiempo.

Definiendo un flujo global de transporte de materia referido al área de membrana,  $A$ , se puede escribir:

$$N_{i,\text{global}} = J_{i,\text{global}} \cdot A = A \cdot k_{i,\text{global}} \cdot C_i^a \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.51)$$

En estado pseudo-estacionario se cumple:

$$N_{i1} = N_{i2} = N_{i3} = N_{i,\text{global}} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.52)$$

La descripción del equilibrio de extracción en este trabajo se ha realizado a través de los parámetros de equilibrio. Sin embargo, para obtener una relación sencilla entre la resistencia global y las resistencias individuales al transporte de materia, es necesario realizar una aproximación que consiste en emplear coeficientes de distribución que relacionan linealmente las concentraciones de las diferentes especies en las fases acuosa y orgánica. Para cada uno de los componentes se puede definir un coeficiente de distribución mediante la siguiente expresión:

$$D_i = \frac{C_i^{o*}}{C_i^a} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.53)$$

Mediante combinación de las ecuaciones 3.48-3.53 se llega a la siguiente expresión para la resistencia global al transporte de materia en función de las resistencias individuales:

$$\frac{1}{k_{i,\text{global}}} = \frac{1}{k_{Li}} + \frac{1}{k_{mi} \cdot D_i} + \frac{A}{V_m^r \cdot (A_v \cdot k_{oi}) \cdot D_i} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.54)$$

En la ecuación 3.54 el término de la izquierda representa la resistencia global al transporte de materia ( $R_{\text{global}}$ ). Los términos de la derecha representan respectivamente las resistencias individuales en la película difusional de la fase acuosa ( $R_L$ ), en la membrana ( $R_m$ ) y en la película difusional de la fase orgánica ( $R_o$ ).

Para calcular la resistencia global al transporte de materia mediante la ecuación 3.54 el primer paso, es determinar los coeficientes de distribución. Sin embargo como ya se ha mencionado anteriormente, en este sistema las reacciones de

extracción no se pueden modelar mediante coeficientes de reparto únicos siendo necesario describir el equilibrio de extracción mediante los correspondientes parámetros de equilibrio. Por tanto, existirán tantos coeficientes de reparto como puntos de equilibrio pudiéndose únicamente, calcular rangos de valores de dichos coeficientes para las diferentes especies. Los valores de los coeficientes de reparto se calculan mediante la ecuación 3.53 en donde los rangos de valores de las concentraciones interfaciales  $C_i^a$  y  $C_i^o$  se obtienen mediante simulación a partir de los parámetros de equilibrio. La Tabla 3.15 muestra los rangos de valores de los coeficientes de distribución para las diferentes especies implicadas en el proceso:

**Tabla 3.15. Rangos de valores de los coeficientes de distribución.**

	$\text{HCrO}_4^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{Cl}^-$
$D_i$	680-5523	14675-968810	0,19-1,57	0,29-2,38

A partir de los valores mostrados en la Tabla 3.15 y con la valores de los coeficientes de transporte de materia obtenidos en la Sección 3.5.4 se pueden calcular los rangos de valores de las resistencias individuales al transporte de materia que se muestran en la Tabla 3.16.

**Tabla 3.16. Rangos de valores de las resistencias individuales al transporte de materia**

	$\text{HCrO}_4^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{Cl}^-$
$R_L$ (h/m)	25,3-27,2		23,5-25,3	17,3-18,6
% $R_L$	96 – 100		0,8 – 5,5	0,85 – 6,1
$R_m$ (h/m)	0,15-1,2	$8,3 \cdot 10^{-4}$ -0,06	400-3310	264-2169
% $R_m$	0 – 4		94,2 – 98,9	93,6 – 98,9
$R_o$ (h/m)	$3,4 \cdot 10^{-4}$ - $2,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$ - $1,3 \cdot 10^{-4}$	1,2-10	0,8-6,59
% $R_o$	≈0		≈0,3	≈0,3

En la Tabla 3.16 además de los valores de las resistencias individuales, se muestran los porcentajes de contribución de cada una de estas resistencias a la resistencia global. Del análisis de los valores mostrados, se puede observar que para cada especie existe una resistencia predominante siendo las otras dos despreciables. Sin embargo es necesario recordar que los valores de los coeficientes de distribución mostrados son orientativos, ya que se calculan empleando el modelo matemático descrito anteriormente no siendo posible aislar la influencia de los términos correspondientes al transporte de materia. La incertidumbre en el cálculo de los coeficientes de distribución hace que los valores calculados de las resistencias que dependen de ellos ( $R_m$  y  $R_o$ ) sean aproximados siendo únicamente de utilidad para dar una idea de la importancia relativa de cada resistencia individual. En el caso de que todas las resistencias hubiesen tenido pesos similares, el estudio no permitiría obtener unas conclusiones fiables debido a la incertidumbre bajo la que se han calculado los valores mostrados.

A partir de estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1) *La resistencia al transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica es despreciable para las tres especies aniónicas (cromo, sulfato y cloruro) en todo el rango de las condiciones de operación. De acuerdo a las limitaciones expuestas del análisis de resistencias los valores calculados únicamente dan idea de que esta resistencia es menor que las otras dos, lo cual no quiere decir que su valor sea cero y no pueda tener cierta importancia para determinados rangos de las condiciones de operación.*
- 2) *Para el cromo la principal resistencia se encuentra en la película límite de la fase acuosa de alimentación. Este comportamiento se debe a que dicha fase circula a muy bajo caudal, lo cual implica números de Reynolds muy pequeños y por tanto un régimen fluidodinámico estrictamente laminar.*
- 3) *La resistencia en la membrana para el cromo es despreciable, mientras que para los aniones sulfato y cloruro es la resistencia principal. Dicha resistencia se calcula como la inversa de la permeabilidad que es el producto entre el coeficiente de transporte de materia en la membrana y el coeficiente de*

distribución. En el caso del cromo(VI), la Tabla 3.15 muestra que los coeficientes de reparto para dicho contaminante son muy elevados lo cual da lugar a elevados valores de permeabilidad y bajas resistencias al transporte en la membrana. Sin embargo, para los aniones sulfato y cloruro los coeficientes de reparto son más pequeños siendo más importante la contribución del término de transporte en la permeabilidad de la membrana.

- 4) En el caso del cromo(VI) operando en unas condiciones fluidodinámicas más favorables (mayores valores de  $Re$ ), se podría conseguir minimizar la resistencia al transporte de materia consiguiendo las máximas velocidades en las etapas de extracción y reextracción.

De acuerdo a este análisis y al hecho de que la resistencia en la película difusional de la fase orgánica es despreciable con respecto a las otras dos resistencias, se puede plantear la hipótesis de que el modelo general de tres resistencias en serie se podría simplificar para obtener un modelo que únicamente considere dos resistencias, la correspondiente a la película difusional de la fase líquida y la de la membrana.

#### Simplificación del modelo matemático de tres resistencias

Para comprobar la hipótesis de partida de reducir el número de resistencias de tres a dos, se comparan las desviaciones entre los datos experimentales y simulados obtenidos con ambos modelos (tres y dos resistencias).

Para plantear un modelo basado en las resistencias en la película límite de la fase acuosa y en la membrana es necesario hacer varias consideraciones con respecto a las ecuaciones planteadas para el modelo general de tres resistencias:

- 1) Únicamente se consideran los flujos de transporte de materia en la película difusional de la fase acuosa de alimentación y en la membrana,  $J_{i1}$  y  $J_{i2}$  (ecuaciones 3.48 y 3.49).
- 2) Los valores de los parámetros de transporte de materia en la película difusional ( $k_{Li}$ ) son los mismos que se calculan en la Sección 3.5.4.



- 3) Los valores de los parámetros de transporte de materia en membrana para las especies de cromo(VI) ( $k_{mb} = k_{md}$ ) son los mismos que se calculan en la Sección 3.5.4.
- 4) El valor del parámetro de transporte de materia en la membrana para sulfato y cloruro ( $k_{ms} = k_{mc}$ ) se estima con este nuevo modelo a partir de los datos experimentales, con el fin de compararlo con el estimado en la Sección 3.5.4 empleando el modelo de tres resistencias.
- 5) La descripción del equilibrio de extracción no se modifica y por tanto se emplean las mismas expresiones de los parámetros de equilibrio (ecuaciones 3.5-3.8) y los mismos valores de dichos parámetros (Secciones 3.5.4).
- 6) El balance de materia para las diferentes especies en la fase acuosa de alimentación no se ve modificado y por tanto se puede describir mediante las mismas ecuaciones empleadas para el caso general (ecuaciones 3.17-3.20).
- 7) Los balances de materia en el tanque de emulsión no se ven modificados (ecuaciones 3.29-3.32).
- 8) Para la fase orgánica se asume que en el intervalo de las condiciones de operación analizado, la acumulación de materia en dicha fase es despreciable tal y como se había observado en el análisis de viabilidad. Esto conlleva a poder modelar la fase orgánica asumiendo que únicamente actúa como un puente de transporte entre las fases acuosas de alimentación y de reextracción. De acuerdo a hipótesis, el balance de materia para la fase orgánica viene descrito por las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{V_m^o}{Q^o \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^o}{\partial t} - \frac{\partial C_i^o}{\partial z} = 0 \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.55)$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^o = C_i^o(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.56)$$

$$z = L \Rightarrow C_i^o = C_i^{o,in} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.57)$$

- 9) En cuanto a la etapa de reextracción se supone que su eficacia es del 100% y por tanto todo lo extraído de la fase acuosa de alimentación es transferido a la fase de reextracción. Esta hipótesis viene apoyada por los bajos valores de concentración en la fase orgánica que se han observado durante la realización de los experimentos cinéticos (Sección 3.3.2). Por tanto el balance de materia para la fase acuosa de reextracción se corresponde con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial t} = \frac{\partial C_{bd}^r}{\partial z} + \frac{A}{Q^r \cdot L} \cdot \left[ k_{Lb} \cdot (C_b^a - C_b^{a*}) + 2 \cdot k_{Ld} \cdot (C_d^a - C_d^{a*}) \right] \quad (3.58)$$

$$\frac{V_m^r}{Q^r \cdot L} \cdot \frac{\partial C_i^r}{\partial t} = \frac{\partial C_i^r}{\partial z} + \frac{A}{Q^r \cdot L} \cdot k_{Li} \cdot (C_i^a - C_i^{a*}) \quad \forall i = s, c \quad (3.59)$$

$$t = 0 \Rightarrow C_i^r = C_i^r(t = 0) \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.60)$$

$$z = L \Rightarrow C_i^r = C_i^{r,in} \quad \forall i = b, d, s, c \quad (3.61)$$

Este modelo también incluye las ecuaciones auxiliares (ecuaciones de conexión y relaciones de caudal) que se emplean en el modelo general de tres resistencias en serie.

El siguiente paso es evaluar la capacidad del modelo de dos resistencias para predecir los resultados cinéticos obtenidos experimentalmente. Al igual que en el caso del modelo general, la forma de verificar la bonanza del ajuste entre datos experimentales y datos simulados es mediante el cálculo de la desviación estándar adimensional (ecuación 3.46) para la etapa de extracción y la desviación estándar ponderada (ecuación 3.47) para la etapa de reextracción. La Tabla 3.17 recoge los valores de las desviaciones para cromo, sulfato y cloruro en las etapas de extracción y reextracción para los experimentos en los que se emplea como reextractante NaOH, 3 y 6 M (EXP60 y EXP61) respectivamente.

Tabla 3.17. Desviaciones estándar para los experimentos EXP60 y EXP61 obtenidas con los modelos de 2 y 3 resistencias.

Experimento	Especie	Extracción $\sigma$ (%)	$\sigma$ (%) <sub>promedio</sub> Extracción	Reextracción $\sigma$ (%)	$\sigma$ (%) <sub>promedio</sub> Reextracción	
MODELO 2 RESISTENCIAS	EXP 60	Cromo total	2,30	8,57	5,60	10,8
		Bisulfato	4,75		6,70	
		Cloruro	10,65		15,6	
	EXP 61	Cromo total	0,50		16,6	
		Bisulfato	2,46		6,80	
		Cloruro	10,78		13,6	
MOELO 3 RDESISTENCIAS	EXP 60	Cromo total	1,95	2,34	5,36	8,25
		Bisulfato	3,41		5,98	
		Cloruro	2,52		17,1	
	EXP 61	Cromo total	0,29		8,28	
		Bisulfato	2,70		6,16	
		Cloruro	3,14		6,61	

El valor del parámetro de transporte de materia en la membrana para sulfato y cloruro ( $k_{ms} = k_{mc}$ ) estimado con el modelo de dos resistencias tiene un valor de  $1,42 \cdot 10^{-3}$  m/h, valor muy similar al estimado con el modelo de tres resistencias  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m/h (Parámetro 6).

De acuerdo a la información mostrada en la Tabla 3.17 se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1) Las desviaciones entre datos experimentales y simulados son mayores cuando se emplea el modelo de dos resistencias: 8,57 frente a 2,34 en la etapa de extracción y 10,8 frente a 8,25 en la etapa de reextracción. Esto implica que el

*modelo que tiene en cuenta tres resistencias al transporte de materia permite describir de forma más precisa las cinéticas de extracción y reextracción.*

- 2) *El modelo de dos resistencias permite describir de forma aceptable las cinéticas de extracción y reextracción de cromo, sulfato y cloruro en el rango de condiciones de operación que permita considerar despreciable la acumulación de materia en la fase orgánica.*

De acuerdo a estas conclusiones se puede concluir diciendo que cuanto más preciso es un modelo matemático, mayor es la complejidad matemática del mismo y por tanto mayor será el coste computacional asociado a las tareas de diseño (mayor tiempo de resolución, equipos informáticos más potentes, software de resolución más complejo, etc.). Por tanto, se debe alcanzar un compromiso entre la precisión de los modelos matemáticos empleados y el coste computacional asociado al empleo de dicho modelo en las tareas de diseño del proceso. Además cuanto menor sea el número de parámetros estimado en un modelo, menor será la incertidumbre asociada al mismo y más amplio será el rango de condiciones de operación donde dicho modelo es aplicable. Con todo este análisis se puede concluir que ambos modelos (de dos y tres resistencias) son válidos bajo las restricciones en las que han sido formulados y la utilización de uno y otro dependerá del contexto de aplicación y de los objetivos que se pretendan alcanzar.

### 3.6. Definición de la Selectividad del Proceso de Separación-Concentración

Una vez analizadas y modeladas las cinéticas de extracción y reextracción de las especies aniónicas que intervienen en el proceso de separación-concentración, en esta sección se estudia y se cuantifica la influencia de las variables de operación sobre la selectividad del proceso. Como se describe a lo largo de esta Tesis Doctoral la concentración inicial de cromo y el pH de la fase acuosa de alimentación son variables que tienen influencia sobre la extracción de las especies competitivas (sulfato y cloruro) y por tanto, sobre la selectividad del proceso. En esta sección además de las dos variables citadas, se analizará y cuantificará también la influencia del tiempo de residencia de la fase acuosa de alimentación sobre la selectividad del proceso de separación-concentración.

#### 3.6.1. Influencia de la concentración inicial de cromo en la selectividad del proceso

La selectividad del proceso de separación-concentración objeto de estudio, se calcula a partir de los valores finales de concentración de cromo, sulfato y cloruro en la fase acuosa de reextracción mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = \left( \frac{[\text{Cr}^{+6}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]} \right)_{\text{Re extracción}} \quad (3.62)$$

En la Sección 3.4.1 de esta Tesis se ha analizado la influencia de la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación sobre las cinéticas de extracción y reextracción de los aniones participantes en el proceso (cromo, sulfato y cloruro). En la Tabla 3.7 se puede observar que cuanto mayor es la concentración inicial de cromo(VI) mayor es la concentración de cromo en la fase acuosa de reextracción y menores las concentraciones de sulfato y cloruro en dicha fase. De acuerdo a estos resultados y a la definición de la selectividad (ecuación 3.62) se puede concluir que cuanto mayor sea la concentración inicial de cromo(VI) en el rango de concentraciones analizado (1,9-19 mol/m<sup>3</sup>), mayor será la selectividad del proceso de separación-concentración. La Tabla 3.18 muestra los valores de selectividad calculados mediante la ecuación 3.62 a partir de los valores de

concentración obtenidos en los experimentos realizados para diferentes valores de la concentración inicial de cromo(VI) (experimentos EXP57-EXP59).

**Tabla 3.18. Información obtenida de los experimentos EXP57-EXP59.**

Experimento	EXP57	EXP58	EXP59
$[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	1,9	9,5	19
$[\text{Cr}^{+6}]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	87	391	779
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	950	786	266
$[\text{Cl}^-]_{\text{reextracción}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	455	366	71
<b>Selectividad, <math>\eta</math></b>	<b>0,062</b>	<b>0,34</b>	<b>2,3</b>

Los valores de selectividad obtenidos se representan en la Figura 3.45 frente a la concentración inicial de cromo en la fase acuosa de alimentación. En dicha figura se puede apreciar que la selectividad aumenta con la concentración inicial de cromo de forma exponencial. La línea continua representa el ajuste de los datos a una expresión exponencial obteniéndose un coeficiente de regresión  $r^2=0,999$ . La expresión exponencial empírica que relaciona la selectividad con la concentración inicial de cromo(VI) en la fase de alimentación es la siguiente:

$$\eta = 0,043 \cdot \exp(0,21 \cdot [\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}) \quad (3.63)$$

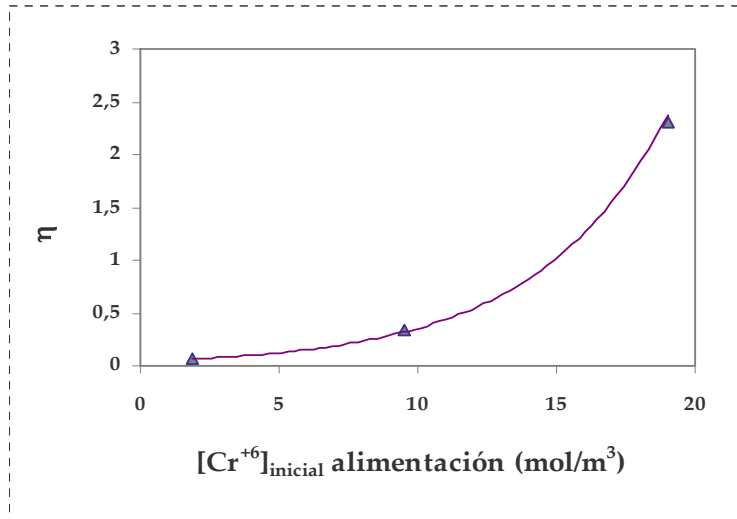


Figura 3.45. Representación de la selectividad frente a la concentración inicial de cromo(VI) en la fase acuosa de alimentación.

### 3.6.2. Influencia del pH inicial y del tiempo de residencia de la fase acuosa de alimentación en la selectividad del proceso

El análisis de la influencia del pH inicial y del tiempo de residencia de la fase acuosa de alimentación en el módulo sobre la selectividad del proceso se ha llevado a cabo mediante simulación empleando el modelo matemático desarrollado en la Sección 3.5. El tiempo de residencia en el módulo se relaciona con el caudal de la fase acuosa de alimentación (la cual circula en continuo) a través de la siguiente ecuación:

$$\tau_m^a = \frac{V_m^a}{Q^a} \quad (3.64)$$

donde:

$\tau_m^a$ : Tiempo de residencia de la fase acuosa de alimentación en el módulo de fibras huecas, (h).

$V_m^a$ : Volumen de la fase acuosa de alimentación en el módulo de fibras huecas, (m<sup>3</sup>).

$Q^a$  : Caudal de la fase acuosa de alimentación, ( $m^3/h$ ).

Al existir una relación lineal entre el tiempo de residencia y el caudal de la fase acuosa de alimentación, se decide analizar la influencia del caudal sobre la selectividad ya que es una variable más práctica desde el punto de vista operativo. Por tanto, este estudio tiene como objetivo evaluar la dependencia de la selectividad con respecto al pH inicial y caudal de la fase acuosa de alimentación cuando dichas variables toman valores comprendidos en los rangos de 1,5-2,1 y  $5 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-2}$   $m^3/h$  respectivamente. La selección del rango de valores de pH se hace a partir de las isotermas de extracción mostradas en la Sección 2.2. A partir de dichas curvas se llega a la conclusión de que para valores de pH inicial inferiores a 2,1 la extracción de cromo permanece constante en torno al 100% mientras que la extracción de sulfato y cloruro aumenta a medida que disminuye el pH inicial. La selección del rango de valores de caudal se hace de acuerdo a los valores recomendados para aplicaciones basadas en la tecnología de extracción líquido-líquido empleando contactores de membrana Liqui-Cel® Extra-Flor 2.5x8 a escala de laboratorio.

El procedimiento consiste en obtener mediante simulación los porcentajes de extracción y reextracción de cromo, sulfato y cloruro para diferentes pares de valores pH-caudal dentro de los rangos de operación seleccionados para ambas variables. La Tabla 3.19 muestra los diferentes pares de valores pH-caudal para los que se ha llevado a cabo la simulación partiendo de una corriente con concentraciones de cromo, sulfato y cloruro de 9,5, 31 y 28  $mol/m^3$ . Como el pH inicial se ajusta con ácido sulfúrico el valor de la concentración inicial de sulfato se corrige dependiendo del mismo.



Tabla 3.19. Pares de valores pH-caudal para los que se lleva a cabo la simulación de los porcentajes de extracción y reextracción.

		pH inicial			
		1,5	1,7	1,9	2,1
$Q^a$ ( $m^3/h$ ) / $\tau_{m^a}$ (h)	0,005 / 0,016	S1	S2	S3	S4
	0,015 / 0,0051	S5	S6	S7	S8
	0,03 / 0,0026	S9	S10	S11	S12
	0,045 / 0,0017	S13	S14	S15	S16
	0,06 / 0,0013	S17	S18	S19	S20

Las Figuras 3.46-3.51 muestran los valores de los porcentajes de extracción (%EX) y reextracción (%BEX) obtenidos mediante simulación para cromo, sulfato y cloruro para los diferentes pares de valores pH-caudal mostrados en la Tabla 3.19.

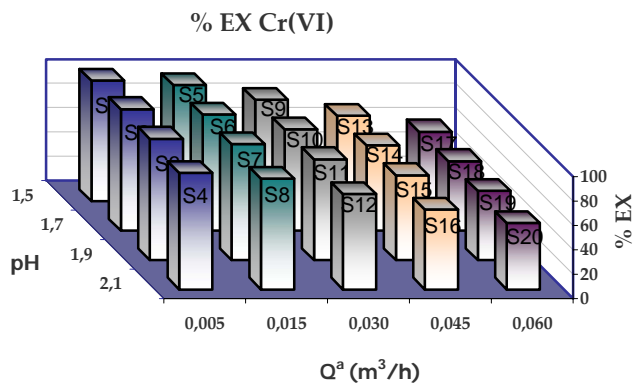


Figura 3.46. Porcentajes de extracción de cromo simulados.

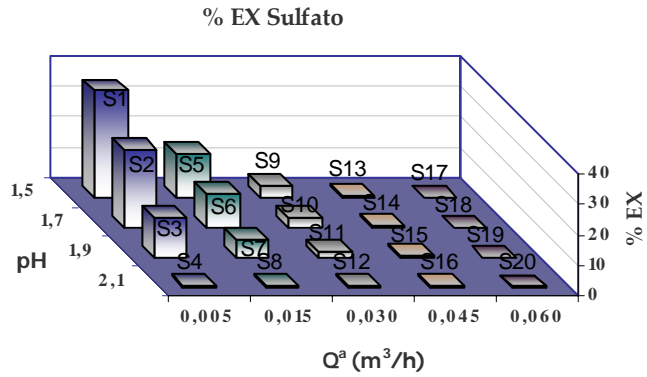


Figura 3.47. Porcentajes de extracción de sulfato simulados.

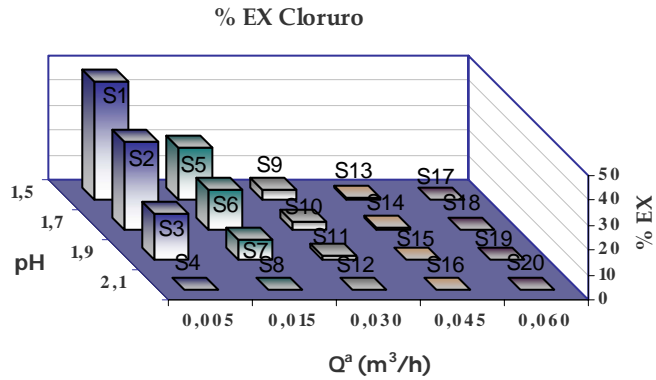


Figura 3.48. Porcentajes de extracción de cloruro simulados.

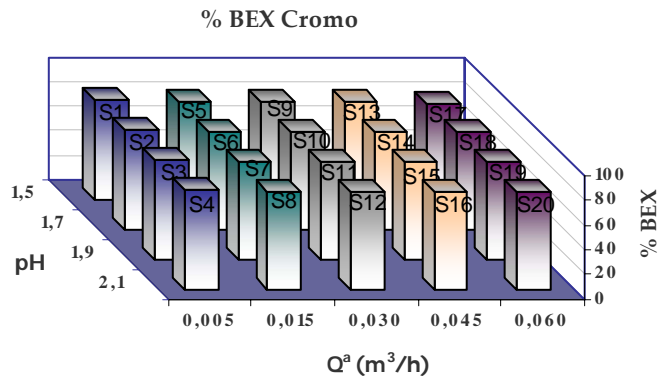


Figura 3.49. Porcentajes de reextracción de cromo simulados.

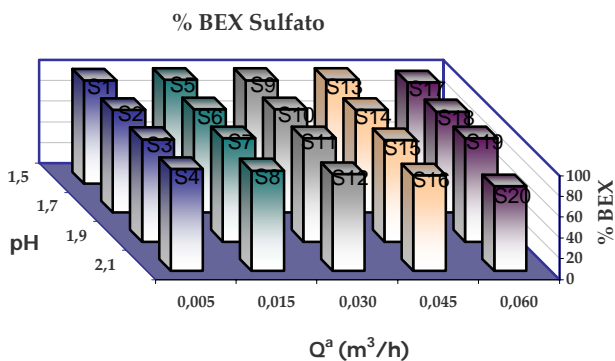


Figura 3.50. Porcentajes de reextracción de sulfato simulados.

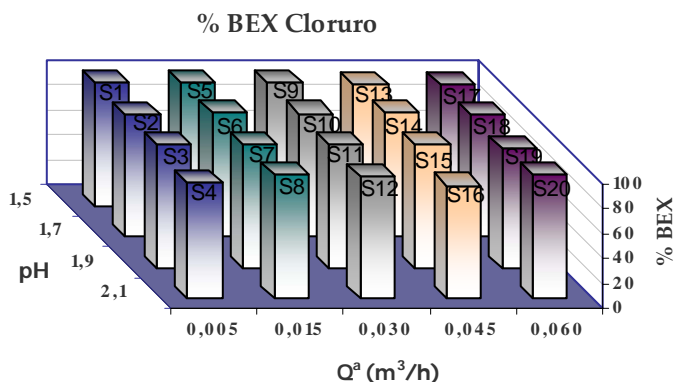


Figura 3.51. Porcentajes de reextracción de cloruro simulados.

De las Figuras 3.49, 3.50 y 3.51 se puede observar que el porcentaje de reextracción de cromo, sulfato y cloruro es independiente del pH inicial y del caudal de la fase acuosa de alimentación, por lo que se pueden establecer valores promedio para cada especie:

$$\% \text{ BEX Cromo} = 80\% \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.65)$$

$$\% \text{ BEX Sulfato} = 97\% \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.66)$$

$$\% \text{ BEX Cloruro} = 99\% \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.67)$$

En la Figuras 3.46, 3.47 y 3.48 se puede observar que cuanto mayor es el caudal (menor tiempo de residencia), menor es el porcentaje de extracción de las tres

especies para un determinado valor del pH inicial. Para un determinado valor de caudal, cuanto mayor es el pH inicial de la fase acuosa de alimentación menor es el porcentaje de extracción de sulfato y cloruro, no viéndose afectado el porcentaje de extracción de cromo. Estos resultados llevan a la conclusión general de que la selectividad aumenta al aumentar el pH inicial y el caudal de la fase acuosa de alimentación.

Por tanto, se puede concluir que las variables de operación analizadas tienen una influencia mayor sobre la extracción de las especies competitivas que sobre la extracción del contaminante principal lo cual permite garantizar la separación-concentración selectiva de cromo mediante control adecuado de las variables de operación. A continuación se procede se procede a buscar una relación empírica entre los porcentajes de extracción obtenidos y las variables de operación pH y caudal.

Para relacionar el porcentaje de extracción con las variables de operación estudiadas se emplean el procedimiento de regresión lineal multivariable (Chapra y Canale, 2006). El planteamiento general del problema viene descrito mediante la siguiente ecuación:

$$y = A_0 + A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2 \quad (3.68)$$

donde:

y: Variable dependiente

$x_1, x_2$ : Variables independiente

$A_0, A_1, A_2$ : Parámetros de regresión

El procedimiento consiste en la resolución de un sistema de ecuaciones lineales determinado que se construye empleando las siguientes ecuaciones:

$$A_0 \cdot n + A_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_{1,i} + A_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_{2,i} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.69)$$

$$A_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_{1,i} + A_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_{1,i}^2 + A_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_{1,i} \cdot x_{2,i} = \sum_{i=1}^n x_{1,i} \cdot y_i \quad (3.70)$$

$$A_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_{2,i} + A_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_{1,i} \cdot x_{2,i} + A_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_{2,i}^2 = \sum_{i=1}^n x_{2,i} \cdot y_i \quad (3.71)$$

donde:

i: Subíndice que hace referencia a los diferentes valores de las variables dependientes e independientes que se emplean en la regresión multivariable.

n: Número de grupos de valores de las variables dependientes e independientes que se emplean en la regresión multivariable.

La bondad de la regresión lineal multivariable de los datos simulados se puede cuantificar mediante el coeficiente de regresión ( $r^2$ ) que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$r^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - A_0 - A_1 \cdot x_{1,i} - A_2 \cdot x_{2,i})^2 \quad (3.72)$$

En el caso del cromo, mediante un análisis previo de los datos simulados se observa que las relaciones %EX Cromo - pH y %EX Cromo -  $Q^a$  son lineales. Por tanto, se puede plantear una regresión múltiple lineal directamente a partir de la ecuación 3.68 obteniendo la siguiente expresión:

$$\%EX \text{ Cromo} = A_0 + A_1 \cdot pH + A_2 \cdot Q^a \quad (3.73)$$

Sin embargo para el caso de los aniones sulfato y cloruro no existe una relación lineal entre las variables de operación y el porcentaje de extracción, planteándose la siguiente relación empírica no lineal:

$$\%EX_j = \alpha \cdot (pH)^\beta \cdot \exp(\gamma \cdot Q^a) \quad \forall j = \text{sulfato, cloruro} \quad (3.74)$$

Según la ecuación 3.74 se describe una relación potencial entre el porcentaje de extracción y el pH y una relación exponencial entre el caudal y el porcentaje de extracción de sulfato y cloruro.

La resolución de la ecuación 3.74 se lleva a cabo linealizando la expresión mediante la aplicación de logaritmos neperianos:

$$\ln(\%EX_j) = \ln \alpha + \beta \cdot \ln(\text{pH}) + \gamma \cdot Q^a \quad \forall j = \text{sulfato, cloruro} \quad (3.75)$$

Comparando las ecuaciones 3.68 y 3.75 se pueden establecer las siguientes relaciones entre las variables y los parámetros de regresión:  $y_j = \ln(\%EX_j)$ ;  $x_1 = \ln(\text{pH})$ ;  $x_2 = Q^a$ ;  $A_0 = \ln \alpha$ ;  $A_1 = \beta$ ;  $A_2 = \gamma$ .

Aplicando el procedimiento de resolución de regresión lineal múltiple a los datos simulados representados en las Figuras 3.46, 3.47 y 3.48, se obtienen respectivamente los valores de los parámetros (ecuaciones 3.73 y 3.75) y los coeficientes de regresión correspondientes al cromo, sulfato y cloruro (Tabla 3.20).

**Tabla 3.20. Parámetros y coeficientes de regresión del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 3.73 y 3.75.**

	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$r^2$
<b>Cromo</b>	114	-5,30	-790	0,99
<b>Sulfato</b>	7,09	-7,65	-78,5	0,85
<b>Cloruro</b>	7,55	-7,77	-78,8	0,86

Por tanto, el porcentaje de extracción de cromo, cromo y cloruro se puede relacionar con el pH inicial y el caudal de la fase acuosa de alimentación a través de las siguientes expresiones:

$$\% EX \text{ Cromo} = 114 - 5,3 \cdot \text{pH} - 790 \cdot Q^a \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.76)$$

$$\% EX \text{ Sulfato} = 1200 \cdot \text{pH}^{-7,65} \cdot \exp(-78,5 \cdot Q^a) \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.77)$$

$$\% EX \text{ Cloruro} = 1901 \cdot \text{pH}^{-7,77} \cdot \exp(-78,8 \cdot Q^a) \quad \forall 1,5 \leq \text{pH} \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad (3.78)$$

Como ya se había descrito anteriormente, la selectividad se calcula como el cociente de concentraciones finales en la fase de reextracción en el tanque de emulsión:

$$\eta = \left( \frac{C_{bd}^{r,T}}{C_s^{r,T} + C_c^{r,T}} \right)_{t=t_{final}} \quad (3.79)$$

Para un sistema en estado pseudo-estacionario y con la fase acuosa de alimentación circulando en continuo, las concentraciones finales en la fase acuosa de reextracción se pueden calcular mediante el siguiente balance de materia:

$$C_i^{r,T} = \frac{C_i^{a,in} \cdot Q^a \cdot t_{final} \cdot \beta_i^{EX} \cdot \beta_i^{BEX}}{V_T^r} \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.80)$$

$$\beta_i^{EX} = \frac{\%EX_i}{100} \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.81)$$

$$\beta_i^{BEX} = \frac{\%BEX_i}{100} \quad \forall i = bd, s, c \quad (3.82)$$

donde:

$\beta_i^{EX}, \beta_i^{BEX}$  : Coeficientes que indican la fracción de soluto extraída y reextraída respectivamente.

$t_{final}$  : Tiempo de duración del experimento, (h).

Sustituyendo la expresión que permite calcular las concentraciones de las diferentes especies en la fase de reextracción (ecuación 3.80) en la ecuación 3.79 se obtiene la siguiente expresión:

$$\eta = \left( \frac{C_{bd}^{a,in} \cdot \beta_{bd}^{EX} \cdot \beta_{bd}^{BEX}}{C_s^{a,in} \cdot \beta_s^{EX} \cdot \beta_s^{BEX} + C_c^{a,in} \cdot \beta_c^{EX} \cdot \beta_c^{BEX}} \right)_{t=t_{final}} \quad (3.83)$$

La ecuación 3.83 depende de las concentraciones iniciales de las diferentes especies en la fase acuosa de alimentación y de los coeficientes “ $\beta$ ”. Sustituyendo dichos coeficientes por los valores o expresiones de los porcentajes de extracción y

reextracción que se han obtenido mediante regresión lineal multivariable, se obtendría una expresión que permitiría estimar la selectividad del proceso de separación-concentración en función de las variables de operación pH inicial y caudal de la fase acuosa de alimentación en los rangos de valores que se han definido al comienzo de esta sección. A modo de resumen se recogen a continuación las diferentes ecuaciones que permiten calcular la selectividad a partir de expresiones empíricas en los rangos de las variables de operación analizados.

**Ecuaciones Empíricas para Determinar la Selectividad en Función de las Condiciones de Operación**

$$\eta = \left( \frac{C_{bd}^{a,in} \cdot \beta_{bd}^{EX} \cdot \beta_{bd}^{BEX}}{C_s^{a,in} \cdot \beta_s^{EX} \cdot \beta_s^{BEX} + C_c^{a,in} \cdot \beta_c^{EX} \cdot \beta_c^{BEX}} \right)_{t=t_{final}} \quad \text{Eq. (3.83)}$$

$$\beta_i^{EX} = \frac{\%EX_i}{100} \quad \forall i = bd, s, c \quad \text{Eq. (3.81)}$$

$$\beta_i^{BEX} = \frac{\%BEX_i}{100} \quad \forall i = bd, s, c \quad \text{Eq. (3.82)}$$

**a) Extracción**

$$\% EX \text{ Cromo} = 114 - 5,3 \cdot pH - 790 \cdot Q^a \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.76)}$$

$$\% EX \text{ Sulfato} = 1200 \cdot pH^{-7,65} \cdot \exp(-78,5 \cdot Q^a) \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.77)}$$

$$\% EX \text{ Cloruro} = 1901 \cdot pH^{-7,77} \cdot \exp(-78,8 \cdot Q^a) \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.78)}$$

**a) Reextracción**

$$\% BEX \text{ Cromo} = 80\% \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.65)}$$

$$\% BEX \text{ Sulfato} = 97\% \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.66)}$$

$$\% BEX \text{ Cloruro} = 99\% \quad \forall 1,5 \leq pH \leq 2,1 \quad \forall 0,005 \leq Q^a \leq 0,06 \quad \text{Eq. (3.67)}$$



### 3.7. Nomenclatura

#### Variables

$A$  : Área efectiva de membrana correspondiente a las fibras huecas, ( $m^2$ ).

$A_v$  : Área interfacial de los glóbulos de emulsión por unidad de volumen de fase acuosa de reextracción, ( $m^2/m^3$ ).

$C_i^p$  : Concentración de la especie asociada al anión "i" en el seno de la fase "p", ( $mol/m^3$ ).

$C_i^{p*}$  : Concentración de la especie asociada al anión "i" en la fase "p" correspondiente a la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_i^{p,in}$  : Concentración de la especie asociada al anión "i" en el seno de la fase "p" a la entrada del módulo de fibras huecas, ( $mol/m^3$ ).

$C_T^*$  : Concentración de extractante libre en la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_H^a$  : Concentración de protones en el seno de la fase acuosa de alimentación, ( $mol/m^3$ ).

$C_H^{a*}$  : Concentración de protones en la fase acuosa de alimentación correspondiente a la interfase acuosa-orgánica, ( $mol/m^3$ ).

$C_H^{a,in}$  : Concentración de protones en el seno de la fase acuosa de alimentación a la entrada del módulo de fibras huecas, ( $mol/m^3$ ).

$C_i^{p,T}$  : Concentración de la especie asociada al anión "i" en el seno de la fase "p" en el tanque de emulsión, ( $mol/m^3$ ).

$C_i^{p,T,in}$  : Concentración de la especie asociada al anión "i" en el seno de la fase "p" en la corriente que alimenta el tanque de emulsión, ( $mol/m^3$ ).

$D_i^p$  : Difusividad de la especie asociada al anión "i" en la fase "p", ( $m^2/h$ ).

$d_{in}$  : Diámetro interior de las fibras huecas, (m).

$d_{out}$  : Diámetro exterior de las fibras huecas, (m).

$d_{lm}$  : Diámetro medio logarítmico de las fibras huecas, (m).

$J_{i1}$  : Flujo del anión "i" a través de la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>2</sup> h).

$J_{i2}$  : Flujo a través de la membrana del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el agente extractante, (mol/m<sup>2</sup> h).

$J_{i3}$  : Flujo a través de la película difusional de la fase orgánica del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el agente extractante, (mol/m<sup>2</sup> h).

$J_{i,global}$  : Flujo global de la especie "i", (mol/m<sup>2</sup> h).

$K_{Cr}$  : Constante de dimerización del cromo hexavalente en fase acuosa, (m<sup>3</sup>/mol).

$K_i^{ex}$  : Parámetro de equilibrio de la reacción de extracción del anión "i", (las unidades dependen de la reacción).

$k_{Li}$  : Coeficiente de transporte de materia del anión "i" en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$k_{LH}$  : Coeficiente de transporte de materia de los protones en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$k_{mi}$  : Coeficiente de transporte de materia en la membrana del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el agente extractante, (m/h).

$k_{oi}$  : Coeficiente de transporte de materia en la película difusional de la fase orgánica del complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el agente extractante, (m/h).

$L$  : Longitud efectiva de las fibras huecas, (m).

$Q^p$  = Caudal volumétrico total de la fase "p", ( $m^3/h$ ).

$t$  : Tiempo, (h).

$V_m^p$  : Volumen total de fase "p" en el interior del módulo de fibras huecas, ( $m^3$ ).

$V_T^p$  : Volumen de la fase "p" en el tanque de emulsión, ( $m^3$ ).

$v$  : Velocidad de la fase acuosa de alimentación en las fibras huecas, (m/h).

$z$  : Distancia axial, (m).

$\beta_i^{EX}$  : Fracción del soluto "i" extraída.

$\beta_i^{BEX}$  : Fracción del soluto "i" reextraída.

$\delta$  : Espesor de la pared de las fibras, (m).

$\varepsilon$  : Porosidad de las fibras huecas.

$\eta$  : Selectividad.

$\sigma_{EX}$  : Desviación estándar adimensional (etapa de extracción).

$\sigma_{BEX}$  : Desviación estándar ponderada (etapa de reextracción).

$\tau$  : Tortuosidad de las fibras huecas.

### Subíndices

H : Protones.

i : Anión "i" o complejo organometálico formado por reacción entre el anión "i" y el agente extractante (anión bicromato (b); anión dicromato (d); anión bisulfato (s); anión cloruro (c); cromo total (bd)).

m : Módulo de fibras huecas.

T : Tanque de emulsión.

Superíndices

p : Fase líquida (fase acuosa de alimentación (a); fase orgánica (o); fase acuosa de reextracción (r)).

\* : Variable referida al equilibrio interfacial.

### 3.8. Bibliografía

- **Abellan, M.J. (2005)**, “Recuperación del Cobre Empleado como Catalizador en Procesos de Oxidación Avanzada utilizando Contactores de Membranas”, *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Alonso, A.I. (1993)**, “Estudio de la Extracción no Dispersiva de Cr(VI) con Aliquat 336 en Módulos de Fibra Hueca”, *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **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., 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., Pantelides, C.C. (1996)**, “Modelling and Simulation of Integrated Membrane Processes for Recovery of Cr(VI) with Aliquat 336”, *J. Membrane Sci.*, 110(2), 151-167.
- **Alonso, A.I., Urriaga, A.M., Zamacona, S., Irabien, A., Ortiz, I. (1997)**, “Kinetic Modelling of Cadmium Removal from Phosphoric Acid by Nondispersive Solvent Extraction”, *J. Membrane Sci.*, 130, 193-203.
- **Basu, R., K. K. Sirkar K.K., (1992)**, “Pharmaceutical Product Recovery using a Hollow Fiber Contained Liquid Membrane: A Case Study”, *J. Membrane Sci.*, 75, 131-149.
- **Breembroek, G.R.M, van Straalen, A., Witkamp, G.J., van Rosmalen, G.M. (1998)**, “Extraction of Cadmium and Copper using Hollow Fiber Supported Liquid Membranes”, *J. Membrane Sci.*, 146, 185-195.
- **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.

- **Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S. (2003)**, “Mathematical Modeling of Simultaneous Copper(II) and Nickel(II) Extraction from Wastewater by Emulsion Liquid Membranes”, *Sep. Sci. Tech.*, 38(9), 2081-2106.
- **Chapra, S.C., Canale, R.P. (2006)**, “Numerical Methods for Engineers”, 5ª Ed., McGraw-Hill, New York.
- **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.
- **Coheloso, I., Silcivestre, P., Viegas, R., Crespo, J., Larrondo, M. (1997)**, “Membrane-Based Solvent Extraction and Stripping of Lactate in Hollow Fiber Contactor”, *J. Membrane Sci.*, 134, 19-32.
- **Cussler, E.L., (1997)**, “Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems”, 2ª Ed. Cambridge University Press.
- **Dahuron, L., Cussler, E. (1988)**, “Protein Extractions with Hollow Fibers”, *AIChE J.*, 34,130-136.
- **Daiminger, U.A., Geist, A.G., Nitsch, W., Plucinski, P.K. (1996)**, “Efficiency of Hollow Fiber Modules for Non-Dispersive Chemical Extraction”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 184-191.
- **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.
- **Danesi, P.R., Horwitz, E.P., Vandegrift, G.F., Chiarizia, R. (1981)**, “Mass Transfer Rate through Liquid Membranes: Interfacial Chemical Reactions and Diffusion as Simultaneous Permeability Controlling Factors”, *Sep. Sci. Tech.*, 16, 201-211.

- **Deen, W. M. (1988)**, "Analysis of Transport Phenomena", Oxford University Press. Inc., New York.
- **Draxler, J., Marr, R. (1986)**, "Emulsion Liquid Membranes. Part I: Phenomenon and Industrial Application", *Chem. Eng. Process.*, 20, 319-329.
- **Escalante, H., Alonso, A., Ortiz, I., Irabien, A. (1998)**, "Separation of L-Phenylalanine by Non-Dispersive Extraction and Backextraction. Equilibrium and Kinetic Parameters", *Sep. Sci. Tech.*, 33, 119-139.
- **Flett, D.S. (1983)**, "Ion Exchange Membranes". Ellis Horwood Ltd., Chichester, Inglaterra.
- **Galán, B. (1994)**, "Separación-Concentración de Cr(VI) en Módulos de Fibras Huecas", *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **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.
- **Gawronsky, R., Wrzesinca, B. (2000)**, "Kinetics of Solvent Extraction in Hollow Fiber Contactors", *J. Membrane Sci.*, 168, 213-222.
- **Gómez, P.M., Daviou, M.C., Ibáñez, R., Eliceche, A.M., Ortiz, I. (2006)**, "Comparative Behaviour of Hydrophilic Membranes in the Pervaporative Dehydration of Cyclohexane", *J. Membrane Sci.*, 279, (1-2), 635-644.
- **González, M. A. (1998)**, "Planta Piloto de Extracción L-L no Dispersiva: Construcción, Funcionamiento y Aplicaciones", *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Gorri, E.D., Ibáñez, R., Ortiz, I. (2006)**, "Comparative Study of the Separation of Methanol-Methyl Acetate Mixtures by Pervaporation and Vapor Permeation using a Commercial Membrane", *J. Membrane Sci.*, 280, (1-2), 582-593.
- **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.
- **Hu, S.B., (1997)**, "Emulsion Liquid Membrane Extraction of Heavy Metals using Hollow-Fiber Contactors. *Tesis Doctoral*, Rutgers University, New Brunswick.
- **Hu, S.B., Wiencek, J.M. (1998)**, "Emulsion-Liquid Membrane Extraction of Copper Using a Hollow Fiber Contactor", *AIChE J.*, 44(3), 570-581.

- **Huang, T.C., Tsai, T.H. (1991a)**, "Separation of Cobalt and Nickel Ions in Lithium-Nitrate Solutions by Solvent-Extraction and Liquid Membrane with HEHEHP Kerosene Solution", *Acta Chemica Scandinavica*, 45(4), 383-391.
- **Huang, T.C., Tsai, T.H. (1991b)**, "Separation of Cobalt and Nickel Ions in Sulfate-Solutions by Liquid-Liquid-Extraction and Supported Liquid Membrane with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric-Acid Dissolved in Kerosene", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 24(1), 126-132.
- **Huang, C.R., Wang, K.C., Zhou, D.W. (1996)**, "Mathematical Modeling of Carrier-Facilitated Transport in Emulsion Liquid Membranes", *Chemical Separations with Liquid Membranes*, 642, 115-128.
- **Irabien, A., Ortiz, M.I., Pérez de Ortiz, E.S. (1990)**, "Kinetics of Metal Extraction: Model Discrimination and Parameter Estimation", *Chem. Eng. Process*, 27, 13-18.
- **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. Res.*, 32(5), 911-916.
- **Juang, R.S., Huang, H.C. (1999)**, "Non-Dispersive Extraction Separation of Metals using Hydrophilic Microporous and Cation Exchange Membranes", *J. Membrane Sci.*, 156, 179-186.
- **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.
- **Kern, N. (1950)**, "Process Heat Transfer", Mc Graw Hill, New York.
- **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.
- **Levenspiel, O. (2004)**, "Ingeniería de las Reacciones Químicas", 3ª Ed., Limusa Wiley, México.



- **Li, K., Tai, M.S.L., Teo, W.K. (1994)**, “Design of a CO<sub>2</sub> Scrubber for Self-Contained Breathing Systems using a Microporous Membrane”, *J. Membrane Sci.*, 86, 119-125.
- **Lin, S.H., Juang, R.S. (2001)**, “Mass-Transfer in Hollow-Fiber Modules for Extraction and Back-Extraction of Copper (II) with LIX 64N Carriers”, *J. Membrane Sci.*, 188, 251-262.
- **Liqui-Cel (Acceso: Febrero 2008)**, “Hojas de especificaciones. Liqui-Cel®Extra-Flow 2.5x8”. (<http://www.liqui-cel.com/product-information/data-sheets.cfm>).
- **Matsuyama, H., Katayama, Y., Kojima A., Washijima, I., Miyake, Y., Teramoto, M. (1987)**, “Permeation Rate and Selectivity in the Separation of Cobalt and Nickel by Supported Liquid Membranes”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 20(3), 213-220.
- **Mok, Y.S., Lee, W.K., Lee, Y.K. (1996)**, “Modeling of Liquid Emulsion Membranes Facilitated by Two Carriers”, *Chem. Eng. J.*, 63(2), 127-137.
- **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. Membr. Sci.*, 118, 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, 1369-1377.
- **Ortiz, I., Galan, B., San Roman, F. Ibañez, R. (2001a)**, “Kinetic of Separating Multicomponent Mixtures by Non-Dispersive Solvent Extraction: Ni and Cd”, *AIChE J.*, 47, 895-905.
- **Ortiz, I., San Roman, F., Galán, B. (2001b)**, “Kinetics of the Recovery of Cd from Highly Concentrated Solutions by Non-Dispersive Solvent Extraction”, *Chem. Eng. J.*, 81, 129-136.
- **Ortiz, I., San Román, M.F., Corvalán, S.M., Eliceche, A.M. (2003a)**, “Modeling and Optimization of an Emulsion Pertraction Process for Removal and Concentration of Cr(VI)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(3), 5891-5899.
- **Ortiz, I., Urtiaga, A. Abellán, M.J., San Román, F. (2003b)**, “Application of Hollow Fiber Membrane Contactors for Catalyst Recovery in the WPO Process”, *Ann. NY. Acad. Sci.*, 984, 17-28.

- **Ortiz, I., Wongswan, S., Pérez de Ortiz, E.S. (1988)**, "A Systematic Method for the Study of the Rate-Controlling Mechanisms in Liquid Membrane Permeation Processes. Extraction of Zinc by Bis(2-ethylhexyl)Phosphoric Acid", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1696-1701.
- **Panreac (Acceso: Febrero 2008)**, "Cátalogo de productos". (<http://www.panreac.com/new/esp/catalogo/catalogo01.htm#>).
- **Perry R. H., Green D. (1984)**, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6ª Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
- **Prasad, R., Sirkar, K. (1988)**, "Dispersión Free Solvent Extraction with Microporous Hollow Fiber Modules", *AIChE J.*, 34, 177-188.
- **Prasad, R., Sirkar, K. (1990)**, "Hollow Fiber Solvent-Extraction-Performances and Design", *J. Membrane Sci.*, 50(2), 153-175.
- **Prasad, R., Sirkar, K.K. (1992)**, "Membrane Handbook. Membrane-Based Solvent Extraction. W.S.W. Ho y K.K. Sirkar", Chapman & Hall, New York.
- **Reid, R., Prausnitz, J., O'Connell, J. (1987)**, "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw-Hill, New York.
- **Salazar, E. (1991)**, "Estudio del Proceso de Separación-Concentración de Cr(VI) mediante Membranas Líquidas en Emulsión", *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **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.
- **San Roman, M.F. (1999)**, "Separación de Mezclas Ni-Cd Mediante Extracción L-L no Dispersiva", *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Scenna, N.J. (1999)**, "Modelado y Simulación de Procesos", Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.
- **Semmens, M.J., Quin, R., Zander, A. (1989)**, "Using a Microporous Hollow-Fiber Membrane to Separate VOCs from Water", *J. Am. Water Work Assoc.*, 81, 162-167.

- **Senol, A. (2004)**, "Amine Extraction of Chromium(VI) from Aqueous Acidic Solutions", *Sep. Purif. Technol.*, 36, 63-75.
- **Skelland, A.H. (1974)**, "Diffusional Mass Transfer", Krieger Publishing. Florida.
- **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. (2004)**, "Ion-Exchange Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam.
- **Takeuchi, H., Takahasi, K., Nakuo, M. (1990)**, "Mass transfer in single oil-containing microporous hollow fiber contactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(7), 1471-1476.
- **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., Irabien, J.A. (1993)**, "Internal Mass Transfer in Hollow Fiber Supported Liquid Membranes", *AIChE J.*, 39, 521-525.
- **Urtiaga, A., Ortiz, I., Irabien, A. (1990)**, "Phenol Recovery with Liquid Membranes", *I.Chem. E. Symposium Series*, 119, 35-46.
- **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.
- **Urtiaga, A., Ruiz, G., Ortiz, I. (2000)**, "Kinetic Analysis of the Vacuum Membrane Distillation of Chloroform from Aqueous Solutions", *J. Membr. Sci.*, 165(1), 99-110.
- **Wickramasinghe, S., Semmens, M., Cussler, E. (1991)**, "Better Hollow Fiber Contactors", *J. Membrane Sci.*, 62(3), 371-388.

- **Wickramasinghe, S., Semmens, M., Cussler, E. (1992)**, "Mass-Transfer in Various Hollow Fiber Geometries", *J. Membrane Sci.*, 69(3), 235-250.
- **Wickramasinghe, S., Semmens, M., Cussler, E. (1993)**, "Hollow-Fiber Modules Made with Hollow-Fiber fabric", *J. Membrane Sci.*, 84 (1-2), 1-14.
- **Yang, M., Cussler, E. (1986)**, "Designing Hollow-Fiber Contactors", *AIChE J.*, 32, 1910-1916.
- **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.
- **Yeh, H., Huang, C. (1995)**, "Solvent Extraction in Multipass Parallel-Flow Exchangers of Microporous Hollow-Fiber Modules", *Sep. Sci. Tech.*, 33(5), 757-765.
- **Yoshizuka, K., Yasukawa, R., Koba, M., Inoue, K. (1995)**, "Diffusion-Model Accompanied with Aqueous Homogeneous Reaction in Hollow-Fiber Membrane Extractor", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 28(1), 59-65.
- **Yun, C., Prasad, R., Sirkar, K. (1992)**, "Membrane Solvent Extraction of Priority Organic Pollutants from Aqueous Waste Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1709-1717.
- **Yun, C., Prasad, R., Sirkar, K. (1993)**, "Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Waste Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1186-1194.

### 3.9. Difusión de Resultados

Los resultados derivados del Capítulo 3 han dado lugar a un artículo internacional en la revista del ámbito de la Ingeniería Química "*Industrial and Engineering Chemistry Research*"

**Título:** Separation and Recovery of Anionic Pollutants by the Emulsion Pertraction Technology. Remediation of Polluted Groundwaters with Cr(VI).

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

**Referencia:** Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4295-4303, (2006)

**Índice de Impacto:** 1,518 (año 2006)

