

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**VALORIZACIÓN DE EFLUENTES DE DECAPADO
ÁCIDO METÁLICO. RECUPERACIÓN DE ZINC**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR HENAR SAMANIEGO PEÑA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

Directoras de tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. M^a Fresnedo San Román San Emeterio

Junio 2006

CAPÍTULO 3: ESTUDIO DEL EQUILIBRIO

3. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO

En este capítulo se va a llevar a cabo el estudio de los equilibrios de extracción y reextracción de zinc(II) en dos secciones. En la sección 3.1 se describe el sistema de separación, en el que se detalla la forma en la que se encuentran los iones metálicos zinc(II) y hierro(II); a continuación, se realiza una revisión bibliográfica de los extractantes más utilizados para la separación del zinc(II) del medio en el que se encuentra. Esta primera sección concluye con la formulación final de la fase orgánica de extracción. En el apartado 3-2 se realiza el estudio de los equilibrios de extracción y reextracción, obteniendo sus correspondientes expresiones y parámetros matemáticos.

3.1. DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE SEPARACIÓN

3.1.1. FORMACIÓN DE COMPLEJOS ANIÓNICOS EN LA FASE ACUOSA DE ALIMENTACIÓN

El planteamiento del problema de esta tesis, está dirigido al estudio de la separación de zinc(II) de un efluente procedente de la mezcla de aguas residuales de diferentes etapas de un proceso de galvanizado en caliente, con contenido en grasas, jabones, y caracterizado por una extrema acidez y una elevada concentración de zinc(II) y hierro(II), además de cantidades minoritarias de otros metales como manganeso, plomo, etc. en medio cloruro.

En disoluciones con estas características, los iones metálicos forman complejos aniónicos con cloro de acuerdo a la siguiente reacción (Regel et al., 2001; Bagacki et al., 2000; Bartkowska et al., 2002; Juang et al., 2004; Rodríguez de San Miguel et al., 2000; Wassink et al., 2000)



donde:

M^{n+} : metal con valencia n^{+}

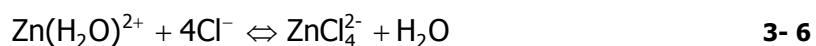
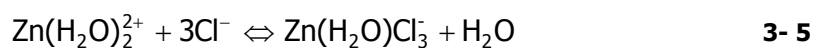
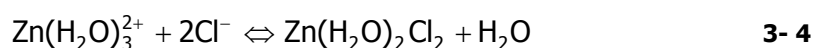
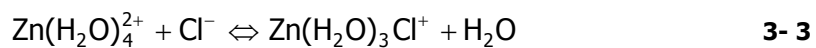
i : coeficiente estequiométrico que puede tomar diferentes valores $i=1, 2, 3, \text{ y } 4$.

MCl_i^{n-i} : complejos aniónicos del metal con cloro

Siendo β_i la constante de formación de los complejos aniónicos con cloro:

$$\beta_i = \frac{[MCl_i^{n-i}]}{[M^{n+}] \cdot [Cl^-]^i} \quad \mathbf{3-2}$$

Para el caso especial del zinc(II), las reacciones de formación de los diferentes complejos serán (Regel et al., 2003a)



siendo las constantes de formación (Regel et al., 2003a)

$$\beta_1 = \frac{[ZnCl^+]}{[Zn^{+2}] \cdot [Cl^-]} \quad \mathbf{3-7}$$

$$\beta_2 = \frac{[ZnCl_2]}{[Zn^{+2}] \cdot [Cl^-]^2} \quad \mathbf{3-8}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{ZnCl}_3^-]}{[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^3} \quad \mathbf{3-9}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{ZnCl}_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^4} \quad \mathbf{3-10}$$

Existen numerosas referencias bibliográficas en las que se estudia la presencia de complejos aniónicos de zinc(II) con cloro en aguas con estas mismas características. Sin embargo, no existe una homogeneidad en los valores β_i , debido fundamentalmente a la sensibilidad de este parámetro a la presencia de otros iones, lo cual se puede cuantificar por medio de la fuerza iónica y su influencia en los coeficientes de actividad (Regel et al., 2001; Cierpezewski et al., 2002; Mishonov et al., 2004; Niemczewska et al., 2004; Forrest et al., 1969; Morris y Short, 1962; Bogacki et al., 1994; Regel et al., 2003a; Barron et al., 2000). Rodríguez de San Miguel et al., (2000) publicaron, en base a una revisión bibliográfica, diferentes valores de las constantes de formación en función de la fuerza iónica. Así mismo, Wassink et al., (2000), tras su estudio bibliográfico, recogieron diferentes intervalos de valores de β_i para una misma fuerza iónica (3 mol/L). La tabla 3-1 recoge los valores publicados.

Tabla 3-1. Constante de formación para los complejos aniónicos de zinc(II) y cloruro, en función de la fuerza iónica.

I (mol/L)	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	Referencia
1	-0,14	-0,27	0,66	-	Rodríguez de San Miguel et al., 2000
2	-0,17	-0,10	-0,70	-	Rodríguez de San Miguel et al., 2000
3	-1,2 / -0,2	-1,5 / 0,0	-1,5 / 0,2	-1,7 / 0	Wassink et al., 2000
3	0	-0,12	0,36	-	Rodríguez de San Miguel et al., 2000
4	0,15	0,57	0,78	1,0	Rodríguez de San Miguel et al., 2000

Según esta tabla, no existe una relación clara entre los valores de fuerza iónica y las constantes de formación de complejos aniónicos con cloro.

Por tanto, a la hora de determinar los diferentes complejos aniónicos con cloro existentes en disolución en el efluente de partida, hay que tener en cuenta:

- Las constantes de formación
- Posibles compuestos no caracterizados en el efluente a estudio que modifiquen la fuerza iónica de la disolución.

La caracterización del efluente presentada en la tabla 2-1, da como resultado una fuerza iónica de aproximadamente 12, valor muy poco habitual en la bibliografía, por ser extremadamente alto. Para poder conocer, cómo se distribuye la concentración de complejos aniónicos de zinc(II) con cloro, se ha realizado una revisión bibliográfica considerando sistemas de similares características.

Los estudios realizados por Regel et al., (2001) demuestran que en un sistema de composición 1 mol/L Fe^{+2} , 0,1 mol/L Zn^{+2} , 5 mol/L Cl^- y 0,6 ó 3,6 mol/L HCl, con un valor de fuerza iónica de aproximadamente 5, alrededor del 90% del zinc(II) se encuentra como ZnCl_4^{2-} y sólo un pequeño porcentaje está formando

ZnCl₃⁻. Resultados similares fueron publicados por Cierpiszewski et al., (2002), Mishonov et al., (2004), Niemczewska et al., (2004) y Miesiac et al., (2004), trabajando con disoluciones 5 mol/L Cl⁻, (0,5-2,5) mol/L HCl, y con un amplio rango de concentración de zinc(II) (0,0076-1) mol/L. En la tabla 3-2 se exponen los resultados publicados por estos autores.

Tabla 3-2. Distribución de los complejos aniónicos de zinc(II) en disoluciones ácidas, según diferentes autores

Autor	Alimentación (mol/L)			Distribución de los complejos aniónicos de zinc(II) con cloro			
	Zn ⁺²	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Cl ⁻ /HCl	ZnCl ₄ ²⁻	ZnCl ₃ ⁻	ZnCl ₂	ZnCl ⁺
Mishonov et al., 2004	0,90	–	5,2 / 0,5-2,3	78%	11%	6%	5%
Niemczewska et al., 2004	0,30	–	5 / –	92%	8%	0%	–
Miesiac et al., 2004	0,08	–	5 / 2,5	94%	6%	–	–
	0,08	–	3,4 / 2,5	54%	34%	10%	2%
	0,31	–	5 / 2,5	92%	8%	–	–
	0,31	–	3,8 / 2,5	49%	36%	12%	3%
Cierpiszewski et al., 2002	0,008	– / 0,63	5 / –	92%	7%	–	–
Regel et al., 2001	0,10	1 / –	5 / 0,6-3,6	90%	bajo %	–	–

Según la tabla 3-2, para altas concentraciones de cloruros (~5 mol/L) la especie predominante es ZnCl₄²⁻, mientras que para concentraciones moderadas (~3,5 mol/L), el porcentaje de esta especie disminuye, cobrando importancia la presencia de ZnCl₃⁻. También se observa cómo para similares concentraciones de cloruros y/o HCl, la concentración de zinc(II) y de otros iones en disolución (en estos casos el hierro), afecta a los porcentajes de distribución de las diferentes especies. Tanto la influencia de la concentración de cloruros como de otras especies

en la distribución de complejos aniónicos con cloro fue estudiada por Regel et al., (2003a y b). Inicialmente partieron de una una disolución 0,8 mol/L Zn^{2+} , 5 mol/L Cl^- y 3,05 mol/L HCl y procedieron a la extracción del zinc(II), con lo que las concentraciones de zinc(II) y cloruros disminuían paulatinamente. La figura 3-1 muestra los datos obtenidos (Regel et al., 2003a y b).

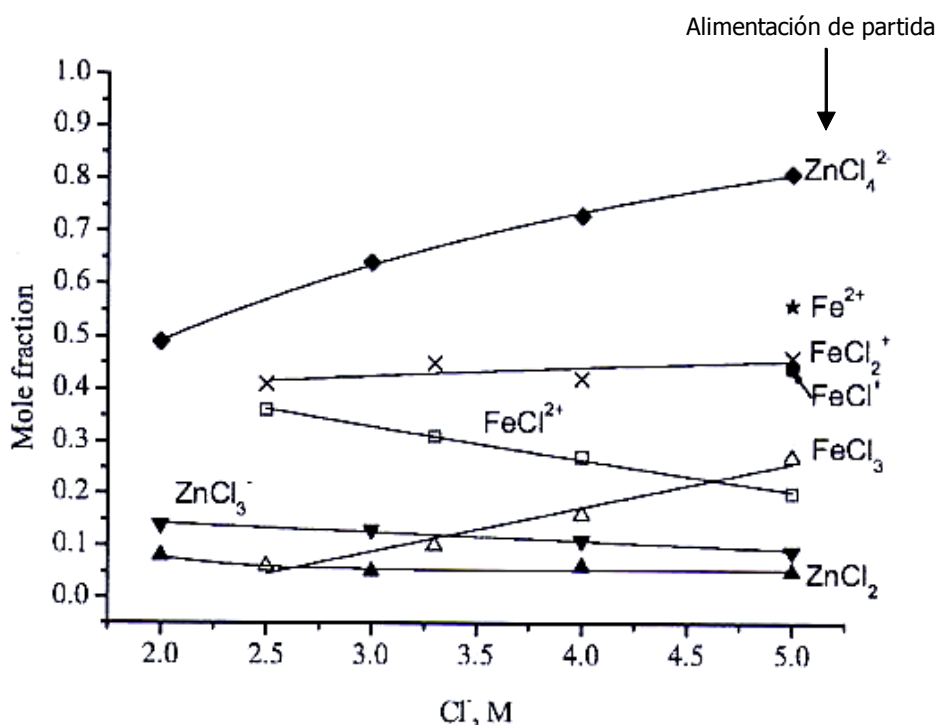


Figura 3-1. Influencia de la concentración de cloruros en la distribución de complejos aniónicos con cloro de zinc(II), hierro(II) y hierro(III), estudiándolos por separado, para cuatro etapas diferentes de extracción.

En la alimentación de partida, el zinc(II) se encuentra principalmente en forma de tetracomplejo. Sin embargo la distribución de clorocomplejos cambia durante el proceso de extracción: al disminuir la concentración de iones cloruros y de zinc(II), disminuye la concentración $ZnCl_4^{2-}$ aumentando sucesivamente las concentraciones de $ZnCl_3^-$ y $ZnCl_2$. Sin embargo, es el $ZnCl_4^{2-}$ el anión mayoritario en todo el intervalo de concentración de cloruros estudiado (2,5-5) mol/L.

Para el estudio de la distribución de los clorocomplejos de zinc(II) en función de la fuerza iónica (ajustada con $NaNO_3$), Regel et al., (2003a), partió de

alimentaciones que contenían sólo zinc(II) (0,4 mol/L), ó con mezcla de zinc(II) (0,2 mol/L) y hierro(III) (0,2 mol/L), para dos concentraciones de HCl (3,05M y 0,55M) y de Cl⁻ (4,25M y 1,75M). De forma similar al estudio de la influencia de cloruros, los puntos experimentales fueron obtenidos en el transcurso de un proceso de extracción de clorocomplejos de zinc(II) por lo que la concentración de zinc(II) y cloruros varían en cada muestra, ó lo que es lo mismo, en cada punto experimental. Los resultados obtenidos se resumen en los siguientes puntos:

- Para altas concentraciones de HCl y Cl⁻ (3,05M y 4,25M, respectivamente) el complejo mayoritario, con más de un 90%, es ZnCl₄²⁻ en todo el intervalo de fuerza iónica estudiado y en presencia o no de otro metal.
- Para bajas concentraciones de HCl y Cl⁻ (0,55M y 1,75M, respectivamente) la concentración de ZnCl₄²⁻ es mayoritaria en todo el intervalo de fuerza iónica estudiado (entre un 35% y un 80%), debido a la presencia de Fe⁺². Si sólo está presente el Zn⁺² se diferencian dos regiones: para I < 5 mol/L, el complejo mayoritario es Zn²⁺ (35% y 45%), mientras que para I > 5 mol/L, el mayoritario es el ZnCl₄²⁻(35-60%).
- En cualquier caso, al aumentar la fuerza iónica aumenta el porcentaje del clorocomplejo ZnCl₄²⁻(Niemczewska et al., 2004; Regel et al., 2003a)

Dada la alta concentración de cloruros en el efluente objeto de estudio (6,4 mol/L), y de zinc(II) (1,2 mol/L), se puede suponer que el zinc(II) presente se encuentra principalmente en forma de ZnCl₄²⁻. Sin embargo, en el desarrollo de esta tesis, se ha trabajado con diluciones de hasta 1/8 del efluente de partida, con lo que las características del efluente de partida han cambiado, y por tanto la distribución de los complejos aniónicos puede ser diferente. En la tabla 3-3 se recogen los valores de concentración para cada una de las diluciones del efluente de partida empleadas en la realización de los experimentos.

Tabla 3-3. Caracterización de la fase acuosa de alimentación y de sus diluciones.

Composición	Sin dilución		Dilución a 1/2		Dilución a 1/4		Dilución a 1/8	
	mol/m ³	mg/L	mol/m ³	mg/L	mol/m ³	mg/L	mol/m ³	mg/L
Zn	1250	81.760	625	40.880	312,6	20.440	156,3	10.2220
Fe	1719	96.000	859,5	48.000	429,8	24.000	214,9	12.000
Fe ⁺²	1719	96.000	859,5	48.000	429,8	24.000	214,9	12.000
Mn	3,17	174	1,59	87	7,9 10 ⁻¹	43,5	3,9 x10 ⁻¹	21,75
Pb	0,50	104,64	2,5 x10 ⁻¹	52,32	1,2x10 ⁻¹	26,2	6,3 x10 ⁻²	13,08
Al	1,42	38,21	7,1 x10 ⁻¹	19,1	3,5x10 ⁻¹	9,55	1,8 x10 ⁻¹	4,78
Cr	3,6x10 ⁻¹	18,99	1,8 x10 ⁻¹	9,50	9 x10 ⁻²	4,75	4,6 x10 ⁻²	2,37
Ni	3,2 x10 ⁻¹	18,73	1,6 x10 ⁻¹	9,37	8 x10 ⁻²	4,70	3,9 x10 ⁻²	2,34
Cd	5,9 x10 ⁻²	6,63	2,9 x10 ⁻¹	3,32	1,5x10 ⁻¹	1,65	7,4 x10 ⁻³	8,3 x10 ⁻¹
Cu	8,1 x10 ⁻²	5,18	4,0 x10 ⁻¹	2,59	2x10 ⁻²	1,29	1 x10 ⁻²	6,5 x10 ⁻¹
Co	2,4 x10 ⁻³	1,4 x10 ⁻¹	1,2 x10 ⁻¹	7x10 ⁻²	6 x10 ⁻⁴	3,5x10 ⁻²	3 x10 ⁻⁴	1,75 x10 ⁻²

Como está reflejado en la tabla 3-3 el efluente objeto de este estudio y sus diluciones hasta 1/8, tienen una alta concentración de cloruros, zinc(II) y hierro(II), además de contener trazas de otros metales pesados como Pb, Ni, Cu, Mn, etc. Parece claro que para los casos de estudio partiendo de las aguas reales hasta su dilución a 1/4 (tabla 3-3) (1,6M Cl⁻, 0,3M Zn⁺², y 0,4M Fe⁺²), la mayor parte del zinc(II) presente en el sistema esté formando el clorocomplejo ZnCl₄²⁻. Para mayores diluciones, debido a la disminución de iones cloruros, de acuerdo a los datos bibliográficos no es posible afirmarlo.

Con respecto al otro metal mayoritario en la disolución, hierro(II), éste sólo se encuentra en forma de cationes Fe^{2+} y FeCl^+ (Regel et al., 2005; Regel et al., 2003a; Zao y Pan, 2001; Zhivkova et al., 2004; Bartkowska et al., 2002). En el caso de oxidación del hierro(II) a hierro(III), éste se encontraría en forma de los complejos catiónicos Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ y como la especie neutra FeCl_3 (Zhivkova et al., 2004; Bartkowska et al., 2002; Regel et al., 2003a; Zao y Pan, 2001). El cloroComplejo neutro está favorecido por altas concentraciones de cloruros ($>3,5$ mol/L), disminuyendo significativamente su fracción molar para concentraciones de cloruros iguales o menores que 2,5 mol/L (Bartkowska et al., 2002).

3.1.2. SELECCIÓN DEL AGENTE DE EXTRACCIÓN

La selección del extractante depende de la composición de la fase acuosa de alimentación, concentración y acidez (Jha et al. 2002). Las principales propiedades que deben cumplir los reactivos que se utilizan como agentes extractantes son:

- **Selectividad:** Un extractante selectivo es capaz de reaccionar tan solo con aquellos iones metálicos de interés, dejando de reaccionar con todos los demás.
- **Coefficiente de distribución:** Corresponde a la relación entre la concentración de metal presente en la fase orgánica y la concentración del metal en la fase acuosa, en equilibrio. Este coeficiente debe ser lo más alto posible, para conseguir la máxima extracción, minimizando la cantidad de extractante.
- **Capacidad de carga:** Corresponde a la máxima concentración del ión metálico de interés presente en la fase orgánica, a un pH y a una concentración de extractante dada. Se requiere una gran capacidad de carga.
- **Insolubilidad:** Es de gran importancia, ya que si existe un alto grado de mutua insolubilidad entre el extractante y la fase acuosa, sería más fácil la recuperación del extractante y disminuirían las pérdidas de fase orgánica.

- **Capacidad de regeneración:** Siempre es necesario recuperar la mayor cantidad posible de extractante, para volverlo a utilizar; ésto favorece la reducción de costes.
- **Densidad:** Se requiere que exista una diferencia de densidad entre las fases líquidas en contacto. Cuanto mayor sea esta diferencia, mejor es la separación de las fases, en la extracción conveccional.
- **Viscosidad:** Valores bajos del parámetro favorecen la transferencia de masa, la separación de fases y por consiguiente, la extracción.
- **Tensión superficial:** Cuanto mayor sea la tensión superficial, más rápida ocurrirá la coalescencia de las emulsiones, aumentando la separación de las fases.
- **Seguridad:** No tóxico, no inflamable.
- **Estabilidad química:** El agente extractante debe ser estable y químicamente inerte frente a los demás componentes del sistema.

Existen numerosos autores que han estudiado la extracción de zinc(II) de diferentes medios como sulfato, nitrato, perclorato, ácidos orgánicos, etc., tal y como se recoge en la tabla 3-4.

Tabla 3-4. Extractantes para la recuperación de zinc(II) en función del medio en el que se encuentra.

Referencia	Medio	Extractante	Nombre comercial
Alguacil y Alonso, 2005	sulfato	<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	DP-8R
Saranghi et al., 2004		<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	TOPS-99
Swain et al., 2004		<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	TOPS-99
Illias et al., 1999		<i>2 - hydroxy - 5 - dedecylbenzaldehyde oxime</i>	LIX 984

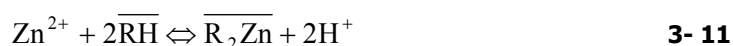
Referencia	Medio	Extractante	Nombre comercial
Karungo y Mohapatra, 1995		<i>Bis (2,4,4, - trimethylpentyl) phosphinic acid</i>	CYANEX 272
Reis y Carvalho, 2004 Juang y Huang, 2002 Mansur et al., 2002 Cheng, 2000 Illias et al., 1999 Owusu, 1998 Daiminger et al., 1996 Klocker et al., 1996 Amen et al., 1995 Bart et al., 1992	sulfato	<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	D2EHPA
Barron et al., 1999	Sulfato y cloruro	Tributyl Phosphate <i>1 -(dodecyl - oxy) - 3 - methyl - 1 - oxo - phospholene</i> <i>1 - (2, 6 - dimethylhept - 4 - iloxy) - 3 - methyl - 1 - oxo phospholene</i>	TBP DMPL NMPL
Alguacil y Alonso, 1999	Sulfato de amonio	<i>1 - phenyl - 3 - isoheptyl -1,3 - propanedion</i>	LIX 54
Nagaosa y Binghua, 1997	Sulfato de amonio	<i>bis(2 - ethylhexyl) phosphonic acid</i>	PIA-8
Alguacil y Martínez, 2001	Cloruro de amonio	Mecla de: <i>Trioctylphosphine Oxide</i> <i>Diocetylmonohexylphosphine Oxide</i> <i>Dihexylmonoocetylphosphine Oxide</i> <i>Trihexylphosphine Oxide</i>	CYANEX 923
Kim et al., 1995	Nítrico	<i>Tributyl Phosphate</i>	TBP
Matsumoto et al., 2001	Ácidos orgánicos	<i>Tributyl Phosphate</i> <i>Tri-octylamine</i>	TBP TOA
Out y Westland, 1989	Perclorato	<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	D2EHPA

Referencia	Medio	Extractante	Nombre comercial
Singh et al., 1980	Cianato	<i>Tributyl Phosphate</i>	TBP
Matsumoto et al., 2001	Ácidos orgánicos	<i>Tributyl Phosphate</i> <i>Tri-octylamine</i>	TBP TOA

Sin embargo, debido a la caracterización del efluente a estudio en esta tesis, es necesario centrarse en la bibliografía referente a la extracción de zinc(II) en medio HCl, y con gran contenido de otros metales en especial hierro(II). La literatura, a este respecto, recoge toda clase de extractantes: ácidos, básicos y los que actúan por solvatación.

a) Extractantes ácidos:

Este tipo de extractantes actúan intercambiando protones por cationes metálicos presentes en la fase acuosa de alimentación formando complejos neutros según la siguiente reacción:



donde:

$\overline{\text{RH}}$ es el extractante orgánico

$\overline{\text{R}_2\text{Zn}}$ es el complejo organometálico

Por lo tanto, tal y como se describe en la ecuación 3-11, en el proceso de extracción se liberan protones por lo que la extracción se ve favorecida al disminuir la acidez siendo importante controlar el pH en la fase acuosa para conseguir una eficaz extracción (Jha et al., 2002). Los procesos de intercambio catiónico se pueden clasificar, a su vez, en dos subgrupos (Jha et al., 2002):

- *extracción ácida*: en la que se engloban los ácidos alquil-carboxílicos, fosfóricos, sulfónicos, etc.
- "*chelate extraction*": a las que pertenecen los extractantes con grupos funcionales dicetonas, oximas, oxinas, etc.

Los extractantes ácidos más estudiados para la extracción de zinc(II) en medio HCl se recogen en la tabla 3-5.

Tabla 3-5. Extractantes ácidos para la extracción de zinc(II) en medio HCl.

Nombre comercial	Extractante	Referencias
EXTRACTANTES ÁCIDOS		
D2EHPA	<i>Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid</i>	Ortiz et al., 2004 Cierpisczewski et al., 2002 Jha et al., 2002 Regel et al., 2003a
CYANEX 272	<i>Bis (2,4,4, - trimethylpentyl) phosphinic acid</i>	Ortiz et al., 2004
CYANEX 301	<i>Bis (2,4,4, -trimethylpentyl) dithiophosphinic acid</i>	Cierpisczewski et al., 2002 Cierpisczewski et al., 2001
CYANEX 302	<i>Bis (2,4,4, -trimethylpentyl) monothiophosphinic acid</i>	Regel et al., 2003a Regel et al., 2002a Jha et al., 2002 Regel et al., 2001 Wojstaszak et al., 2000

b) Extractantes básicos

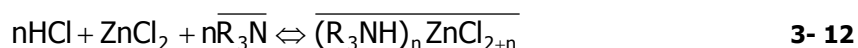
Los cloro complejos aniónicos son fácilmente extraídos por extractantes básicos, en concreto por **aminas primarias** (Jha et al., 2002; Luo et al., 2004; Jha et al., 2004), **secundarias y terciarias y por sales de amonio cuaternarias**

(Jha et al., 2002; Rodríguez de San miguel et al., 2000; Rice et al., 1975; Nakashio et al., 1986; Kyuchokov et al., 1999; Wassink et al., 2000).

Las aminas primarias, aunque usadas por varios autores no son convenientes por ser fuertes activadoras de la superficie disminuyendo la tensión interfacial lo cuál facilita la formación de emulsiones (Regel et al., 2003a).

La reacción de extracción llevada a cabo por los extractantes básicos sigue uno de estos mecanismos (Chapman, 1987):

a) Mecanismo de formación de complejos metálicos neutros



donde:

$\overline{\text{R}_3\text{N}}$ es el extractante básico,

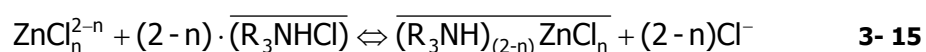
$\overline{(\text{R}_3\text{NH})_n\text{ZnCl}_{2+n}}$ es el complejo organometálico

n es el número de coordinación del metal con los iones cloruro en la fase acuosa.

Este es uno de los mecanismos de extracción que tienen lugar cuando el extractante básico es una amina primaria, secundaria ó terciaria. (Regel et al., 2003 a; Rodríguez de San Miguel et al., 2000; Chapman, 1987).

b) Mecanismo de intercambio aniónico:

Cuando la amina (primaria, secundaria o terciaria) se pone en contacto con una fase acuosa conteniendo HCl, se produce una reacción de protonación (una ó dos veces), según las ecuaciones 3-13 y 3-14 (Zhivkova et al., 2004; Regel et al., 2003 b; Jha et al., 2002; Miesiac et al., 2004; Cierpisczewski et al., 2002), tras la cuál el mecanismo de extracción es el de intercambio iónico según la ecuación 3-15.



donde:

$\overline{R_3N}$ es el extractante básico,

$\overline{R_3N \cdot HCl}$ y $\overline{R_3NHCl \cdot HCl}$ representan el extractante básico protonado una ó dos veces respectivamente

$\overline{(R_3NH)_{(2-n)}ZnCl_n}$ es el complejo organometálico

n es el número de coordinación del metal con los iones cloruros en la fase acuosa

Cuando se trabaja con extractantes básicos la reextracción de zinc(II) de las fases orgánicas se realiza variando el pH mediante disoluciones de amoníaco para el caso de las aminas terciarias o usando exceso de cloruros como en el caso de las sales cuaternarias. Sin embargo, cualquier ajuste de pH puede provocar la precipitación de hierro especialmente de hidróxidos de hierro(III).

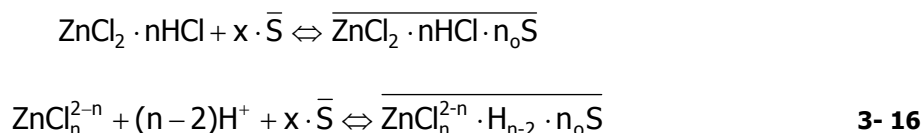
Entre los extractantes básicos, los más estudiados en relación con el objetivo de esta tesis son los detallados en la tabla 3-6.

Tabla 3-6. Extractantes básicos utilizados para la extracción de zinc(II) en medio HCl.

Nombre comercial	Extractante	Referencias
EXTRACTANTES BÁSICOS		
ALAMINE 304	<i>Tri - dodecylamine</i>	Zhivkova et al., 2004 Cierpischewski et al., 2002 Regel et al., 2002a
ALAMINE 308 ó TIOA	<i>Tri - isoctyl amine</i>	Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2003a, 2002a Cierpischewski et al., 2002a
ALAMINE 310	<i>tri-isododecylamine</i>	Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2003a, 2002a Cierpischewski et al., 2002a
ALIQAT 336	<i>tri-alkylmetylamonium chloride</i>	Juang et al., 2004 Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2002a, 2003a Cierpischewski et al., 2002a Jha et al., 2002 Wassink et al., 2000
ALAMINE 336	<i>tri-alkylamine</i>	Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2003a y b, 2002b, 2001 Cierpischewski et al., 2002 Kyuchoukov y Mishonov, 1996
HOEF 2562	<i>di-isotri-decylamine</i>	Miesiac et al., 2004, Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2003a, 2002a y b Cierpischewski et al., 2002
TOA	<i>tri-octylamine</i>	Regel et al., 2003b, 2002a Dimitrov et al., 2002
AMBERLITE LA-2	<i>n-dodecyl-n-trialkylmethylamine</i>	Miesiac et al., 2004 Regel et al., 2003 a y b, 2002a y b San Martín y Bart, 1994

c) Extractantes solvatantes

El mecanismo de extracción de los agentes solvatantes, se basa en rodear al metal formando moléculas o complejos neutros inorgánicos. El equilibrio de extracción puede ser representado de forma general como (Regel et al., 2003a):



donde:

$\bar{\text{S}}$ es el extractante solvatante

$\overline{\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{HCl} \cdot n_o\text{S}}$ ó $\overline{\text{ZnCl}_n^{2-n} \cdot \text{H}_{n-2} \cdot n_o\text{S}}$ es el complejo organometálico

n es el número de coordinación del metal con los iones cloruros en la fase acuosa

x es el número de moléculas de extractante que reacciona con el clorocomplejo metálico.

Los extractantes que actúan por solvatación se pueden clasificar en dos grupos (Jha et al., 2002):

- a. los que contienen oxígeno ó azufre unido a un átomo de fósforo, como por ejemplo los alquilfosfatos o alquiltiofosfatos
- b. los que contienen oxígeno unido a un átomo de carbono, como las cetonas, alcoholes, éteres, etc.

Los agentes solvatantes más estudiados en la literatura para la extracción del zinc(II) en medio HCl, se detallan en la tabla 3-7.

Tabla 3-7. Agentes solvatantes para la extracción de zinc(II) en medio HCl.

Nombre comercial	Extractante	Referencias
AGENTES SOLVATANTES		
TBP	<i>Tributyl Phosphate</i>	Regel et al., 2005, 2003a y b, 2002a y b, 2001 Zhivkova et al., 2004 Miesiac et al., 2004 Rozenblat et al., 2004 Mishonov et al., 2004 Niemczewska et al., 2004, 2003 Ortiz et al., 2004 Bartkowska et al., 2002 Jha et al., 2002 Cierpischewski et al., 2002 Kirschling et al., 2002 González y Reyes, 1996 Sanad et al., 1993 Barron et al., 1990 Bressa et al., 1979 Forrest et al., 1968
CYANEX 925	<i>Bis-(2,4,4-trimethyl pentyl-n-octyl) phosphine oxide</i>	Regel et al., 2003a Regel et al., 2002
CYANEX 923	Mecla de: <i>Trioctylphosphine Oxide</i> <i>Diocetylmonohexylphosphine Oxide</i> <i>Dihexylmonoocetylphosphine Oxide</i> <i>Trihexylphosphine Oxide</i>	Miesiac et al., 2004 Regel et al., 2003a y b, 2002a y b, 2001 Kirschling et al., 2002 Alguacil y Martínez, 2001.
CYANEX 921 ó TOPO	<i>Trioctylphosphine oxide</i>	Regel et al., 2001
ACORGA ZNX 50	<i>50-dibenzimidazol</i>	Jha et al., 2003a Regel et al., 2002
DPPP	<i>Dipentyl pentylphosphonate</i>	Jha et al., 2002

Nombre comercial	Extractante	Referencias
AGENTES SOLVATANTES		
DBBP	<i>Dibutylbutyl phosphonate</i>	Jha et al., 2002 Alguacil et al., 1999
NMPL	<i>1 - (2, 6 - dimethylhept - 4 -iloxo) - 3 - methyl - 1 - oxo phospholene</i>	Barron et al., 1990
DMPL	<i>1 -(dodecyl - oxo) - 3 - methyl - 1 - oxo - phospholene</i>	Barron et al., 1990

En este caso, hay que destacar el TBP, el cual debido a su estabilidad química en disoluciones altamente ácidas y a su competitivo coste, es muy usado y ha sido muy estudiado en la extracción de diferentes metales en disolución con HCl (González-Reyes y Ávila Rodríguez, 1993).

Como se ha estudiado en la sección anterior, el zinc(II) se encuentra en forma de clorocomplejos aniónicos, mientras que el hierro (II) se encuentra en forma de cationes, todo ello en un medio altamente ácido ($\text{pH} \approx 0$). Por lo tanto, el mejor tipo de extractantes de zinc(II) para este sistema serán los extractantes básicos (aminas secundarias, terciarias y sales de amonio cuaternarias) ó los que actúan por solvatación (TBP) (Regel et al., 2003 a y b). De hecho, la mayoría de los autores se han centrado en este tipo de extractantes aunque también se han estudiado algunos agentes ácidos como el CYANEX 272 y el D2EHPA. Así mismo, varios autores han trabajado con mezclas de extractantes como Alamine 336/LIX 54 (Jha et al., 2002) ó TBP/D2EHPA (Zhivkova et al., 2004; Bartkowska et al., 2002).

A continuación, en la tabla 3-8, se recogen las referencias más relevantes referentes a la selección de extractantes de zinc(II) de medio HCl, basándose en la tecnología de extracción líquido-líquido convencional.

Tabla 3-8. Extractantes de zinc(II) de medio HCl.

Referencia	Medio	Fase orgánica
Regel-Rosocka y Szymanowsy, 2005	Aguas sintéticas HCl (0-6) mol/L Zn(II) 0-5 g/L Fe(II) 30-50 g/L Cl ⁻ 5 mol/L	TBP (100%) TBP (20%) + Queroseno
Juang et al., 2004	ZnCl ₂ (9,17-15,3) mmol/L CdCl ₂ (5,49-8,6) mmol/L 0,1 mol/L HCl	Aliquat 336 + 4% n-decanol + Queroseno
Luo et al., 2004	[ZnCl ₂]=0,020 mol/L [CdCl ₂]=0,020 mol/L NaCl hasta I=1,5mol/L	(N1923 + Cyanex 923) 0,2 M en n-heptano (N1923 + Cyanex 925) 0,2 M en n-heptano
Miesiac et al., 2004	2,65 mol/L HCl 5-20 g/L Zn 10% HCl 5 mol/L Cl ⁻	TBP CYANEX 923 1,44 M CYANEX 923 1,44M + 10% TBP (modificador) HOE F2562 1,44 M AMBERLITE LA-2 1,44 M Queroseno
Mishonov et al., 2004.	[HCl] = 0,5M (=1.8%)/2.9M (=10%) [Cl ⁻] = 5,2 mol/L [Zn ⁺²] = 60 g/L	TBP 100% TBP 80% + Queroseno Stripping: 3,8M NH ₃ / 0,95 M NH ₄ Cl
Rozenblat et al., 2004	[Zn ⁺²] =100 g/L [Fe ⁺²] = 29 g/L [Fe ⁺³] =1 g/L 2,5M mol/L Cl. 6,5 mol/L Cl.	TBP 100% - 80%

Referencia	Medio	Fase orgánica
Jia et al., 2004	$[ZnCl_2] = 0,020 \text{ mol/L}$ $[CdCl_2] = 0,020 \text{ mol/L}$ NaCl hasta $I = 1,5 \text{ mol/L}$	(N1923+D2EHPA) (N1923+HEH/EHP) (N1923+HEOPPA) (N1923+Cyanex 272) (N1923+Cyanex 302) (N1923+Cyanex 301) en n-heptano
Zhivkova et al., 2004.	$[H^+] = (2,72-3,58) \text{ mol/L}$ $[Cl^-] = (4,04-5,31) \text{ mol/L}$ $[Zn] = (0,38-0,59) \text{ mol/L}$ $[Fe]_{tot} = (52,81-65,97) \text{ mol/L}$ $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] \cong 1$	Alamine 304 (30% vol.) Alamine 308 (30% vol.) Alamine 310 (30% vol.) Alamine 336 (30% vol.) Aliquat 336 (30% vol.) HOEF 2562 (30% vol.) Kelex 100 (20% vol.) TBP+D2EHPA Queroseno y n-1decanol
Niemczewska et al., 2004, 2003.	$[Zn(II)] = 0,31 \text{ mol/L}$ $[H^+] = 0,55 \text{ mol/L}$ $[Cl^-] = 5 \text{ mol/L}$	TBP (100%) TBP (10-50%) + Queroseno
Regel et al., 2003a	Revisión bibliográfica Medio HCl Zn(II), Fe(II), Fe(III)	ACORGA ZNX50 DS5869 TBP HOE F2562 ALAMINE 308 ALAMINE 310 ALAMINE 336 CYANEX 923 CYANEX 925 CYANEX 302 AMBERLITE LA-2 ALIQUAT 336

Referencia	Medio	Fase orgánica
Regel et al., 2003b	Medio HCl Cl ⁻ (2-5) mol/L Zn(II) (0,84-0,15) mol/L Fe(II) 0,9 mol/L Fe(III) (0,54-0,09) mol/L	TBP (80%, 100%) CYANEX 923 AMBERLITE LA-2 (30%) ALAMINE 336 Queroseno
Kirscling et al., 2002	[Zn] =11-150 g/L [HCl] =1,8 mol/L	CYANEX 923 1,4M en queroseno TBP + 5% isodecanol TBP 80% + isodecanol 5% + Queroseno 15%
Jha et al., 2002	Revisión bibliográfica	D2EHPA + dodecano o heptano o decalin CYANEX 302 + tolueno KELEX 100 ALAMINE 336 / LIX 54 ALIQAT 336 + cloroformo TBP (100%) TBP + 40% SOLVESO50 TBP + 50% Queroseno) DPPP DBBP (+Exsol D100 ; +Queroseno) ACORGA ZNX 50
Dimitrov et al., 2002.	[Zn]=0,03 mol/L [HCl]=(0,10-1) mol/L	TOA (0,01-0,16M) + n-octano
Batrkowska et al., 2002	[Zn ⁺²]=56,88 g/L [Fe ⁺²]=50 g/L [Fe ⁺³]=30 g/L [HCl]=3,26M [Cl ⁻]=5M	TBP TBP/D2EHPA (3:1 ó 1:1) TBP/CYANEX 302 (3:1 ó 1:1)

Referencia	Medio	Fase orgánica
Cierpiszewski et al., 2002, 2001	Aguas de decapado ácido $[Zn^{+2}] = 0,4-60 \text{ g/L}$ $[Fe^{+2}] = 30-60 \text{ g/L}$ 10 % HCl $[Cl^-] = 5,3 \text{ M}$	TBP (puro ó + D2EHPA) D2EHPA CYANEX 301 ALAMINE 304 30% + decanol 15% + queroseno 55% ALAMINE 308 30% + decanol 15% + queroseno 55% ALAMINE 310 30% + decanol 15% + queroseno 55% ALAMINE 336 30% + decanol 15% + queroseno 55% ALIQUAT 336 30% + decanol 15% + queroseno 55% HOE F 2652 30% + decanol 15% + queroseno 55%
Alguacil y Martínez, 2001	1 g/L Zn 2 mol/L Cl^- (NH_4Cl)	CYANEX 923 1% + SOLVESSO 100
Bogacki et al., 2000.	$[Zn^{+2}] = 0,01-0,97 \text{ M}$ $[Cd^{+2}] = 0,01-0,97 \text{ M}$ $[Cl^-] = 4,53-7,50 \text{ M}$ $[H^+] = 0,50-1,80 \text{ M}$	Kelex 100 20% + 15% Octanol +65% Queroseno
Wassink et al., 2000	$[Zn^{+2}] = 5 \text{ g/L}$ ó $[Cd^{+2}] = 5 \text{ g/L}$ $[NaCl] = 200 \text{ g/L} = 3,4 \text{ mol/L}$	Aliquat 336 + solvesso + exxol D80 Stripping: 60,97 g/L NH_3
Kyuchoukov et al., 2000.	1,502 mol/L H^+ 7,374 mol/L Cl^- 0,618 mol/L Zn^{2+} 0,646 mol/L Cu^{+2}	KELEX 100, STRIPP con H_2SO_4 0,2-0,8M.

Referencia	Medio	Fase orgánica
Rodríguez de San Miguel et al., 2000	[Ga ⁺³]=0,01 mol/L [Cd ⁺²]=0,01 mol/L [Fe ⁺³]=0,01 mol/L [Zn ⁺²]=0,01 mol/L [Cu ⁺²]=0,1 mol/L [Pb ⁺²]=0,1 mol/L [HCl]=1-4 mol/L	ADOGEN 364(0,01-1M) + Queroseno
Alguacil et al., 1999	(0,5-180) g/L Zn (1,5-7) M Cl ⁻	(1-50) % DBBP + Exxol D100
Kyuchoukov y Mishonov, 1996	HCl con presencia de Cu	ALAMINE 336
González y Reyes, ISEC 1996	HCl/H ₂ SO ₄ [HCl]=1-9 mol/L [H ₂ SO ₄]=0-4 mol/L [Zn]=10 ⁻³ mol/L	TBP puro
Sanad et al., 1993	[Zn ⁺²]=0,001 mol/L [HCl]=3,6 mol/L	TBP
Barron et al., 1990	[Zn ⁺²]=10 ⁻³ M [HCl]=(0-10) M [H ₂ SO ₄]=0,1 M	NMPL 100% DMPL 100% TBP 100%
Bressa et al., 1979	Aguas decapado ácido [Zn ⁺²]=6-60 g/L [Mg]=10,2 g/L [Mn]=4,4 g/L [Cl ⁻]= 0,40 g/L [Fe]=3 g/L Cd,Co< 0,2 g/L As, Ge< 0,03	TBP puro TBP 80% + QUEROSENO 20%

Referencia	Medio	Fase orgánica
Forrest et al., 1968	CaCl ₂ 6 mol/L ZnCl ₂ 2 mol/L CdCl ₂ 2 mol/L NaCl 6 mol/L 0,01 mol/L HCl	TBP (10-100%) + Queroseno TBP (10-100%) + Benceno

Como queda reflejado en la tabla 3-8 son numerosos los trabajos en los que se ha realizado un análisis comparativo de diferentes extractantes para la extracción de zinc(II) en medio HCl, en función de la composición de la fase acuosa de alimentación en cuanto a concentración de ácido clorídrico, cloruros, metales, etc. A continuación se presenta en forma de tabla (tabla 3-9), un breve resumen de las características más relevantes de cada extractante para posteriormente profundizar en el comportamiento de ciertos extractantes realizando un análisis comparativo de éstos, en base a los estudios encontrados en la bibliografía.

Tabla 3-9. Principales características de los extractantes estudiados.

Extractante	Comentarios/ Observaciones/ Análisis crítico	Referencia
EXTRACTANTES ÁCIDOS		
D2EHPA	Bajos porcentajes de extracción debido a: -pH extremadamente ácido, próximo a cero -Forma en la que se encuentra el zinc(II)	Ortiz et al., 2004 Cierpischewski et al., 2002 Regel et al., 2003a
CYANEX 272		Ortiz et al., 2004
CYANEX 301		Cierpischewski et al., 2002
CYANEX 302		Regel et al., 2002a Wojstaszak et al., 2000

Extractante	Comentarios/ Observaciones/ Análisis crítico	Referencia
EXTRACTANTES BÁSICOS		
ALAMINE 304	Forma fuertes emulsiones en su contacto con la fase acuosa de alimentación	Zhivkova et al., 2004
	Provoca la precipitación del hierro	Cierpiszewski et al., 2002a
	Presencia de hierro(II) no afecta a la extracción de zinc(II), sin embargo, sí se observa coextracción del hierro(II)	Cierpiszewski et al., 2002 Regel et al., 2002a
ALAMINE 308	Forma fuertes emulsiones en su contacto con la fase acuosa de alimentación	Cierpiszewski et al., 2002a
	Provoca la precipitación del hierro	Zhivkova et al., 2004
	Mayor coeficiente de distribución para el hierro que para el zinc(II)	Zhivkova et al., 2004
	Elevada extracción de zinc (II)	Regel et al., 2002a Cierpiszewski et al., 2002
ALAMINE 310	Forma fuertes emulsiones en su contacto con la fase acuosa de alimentación	Cierpiszewski et al., 2002a
	Provoca la precipitación del hierro	Zhivkova et al., 2004
	Alto coeficiente de distribución de zinc(II)	Zhivkova et al., 2004
	Buena selectividad Zn / Fe(total)	
ALIQUAT 336	Forma fuertes emulsiones en su contacto con la fase acuosa de alimentación	Cierpiszewski et al., 2002a
	Provoca la precipitación del hierro	Zhivkova et al., 2004
	Altos porcentajes de extracción del zinc(II)	Cierpiszewski et al., 2002 Regel et al., 2002 a

Extractante	Comentarios/ Observaciones/ Análisis crítico	Referencia
EXTRACTANTES BÁSICOS		
ALAMINE 336	Oxidación del hierro(II) a hierro(III), y su posterior extracción	Cierpischewski et al., 2002; Regel et al., 2002a
	Alta eficacia en la extracción del zinc(II) de medio HCl	Regel et al., 2003b
	Baja reextracción de zinc(II)	Regel et al., 2003 a y b
HOEF 2562	Elevado porcentaje de extracción	Zhivkova et al., 2004 Regel et al., 2002a Cierpischewski et al., 2002
	Baja afinidad por el hierro(II) en disoluciones 10% HCl	Regel et al., 2002a
	A mayor concentración, la disolución se vuelve viscosa, y no se consigue separar completamente las fases acuosa y orgánica después del proceso de extracción	Cierpischewski et al., 2002
TOA	Elevado porcentaje de extracción de zinc(II)	Regel et al., 2002a
	Baja afinidad por hierro(II) en disoluciones 10% HCl	
	Baja selectividad Zn/Fe(II)	Regel et al., 2003b
AMBERLITE LA - 2	Elevado porcentaje de extracción de zinc(II)	Regel et al., 2002a San Martín y Bart, 1994
	Baja afinidad por el hierro(II) en disoluciones 10% HCl	Regel et al., 2002a
	Menor selectividad que el TBP 100%	Regel et al., 2003b
	Problemas de separación	Regel et al., 2003a
	Reextracción inviable	

Extractante	Comentarios/ Observaciones/ Análisis crítico	Referencia
AGENTES SOLVATANTES		
TBP 100%	Elevado porcentaje de extracción de zinc(II)	Ortiz et al., 2004 Regel et al., 2002a; Cierpisczewski et al., 2002
	Baja afinidad por el hierro(II) en disoluciones 10% HCl	Regel et al., 2002a
	Buena selectividad	Ortiz et al., 2004 Regel et al., 2003b
	Gran capacidad de carga en comparación con otros extractantes como el HOE F2562	Cierpisczewski et al., 2002
TBP 1,44M	Bajo porcentaje de extracción, coeficiente de distribución y capacidad de carga	Regel et al., 2002a
CYANEX 925	Moderados porcentajes de extracción de zinc(II)	Regel et al., 2002
	Oxidación de hierro(II) a hierro(III)	
CYANEX 923	Moderados porcentajes de extracción de zinc(II)	Regel et al., 2002
	Oxidación de hierro(II) a hierro(III)	Regel et al., 2003a Regel et al., 2002a
	Al ponerse en contacto con disoluciones ácidas con un contenido en HCl a partir del 10%, forma emulsiones muy fuertes	Regel et al., 2003,a
	Reextracción del complejo organometálico	Regel et al., 2003a Regel et al., 2003b Regel et al., 2002a Kirschling et al., 2001
ACORGA ZNX 50	Es necesario neutralizar el HCl antes de proceder a la extracción, provocando la precipitación del hierro	Regel et al., 2003a
DBBP	Buena extracción partiendo de una alimentación con sólo zinc(II) y alta concentración de cloruros (7mol/L)	Alguacil et al., 1999

Extractante	Comentarios/ Observaciones/ Análisis crítico	Referencia
AGENTES SOLVATANTES		
NMPL	Porcentajes de extracción altos partiendo de alimentaciones en el intervalo de 0,5-2,5 mol/L HCl, en comparación con el TBP 100%	Barron et al., 1990
	Coextracción de agua en mayor proporción que el TBP	
DMPL	Buenos porcentajes de extracción en el intervalo 2,5-4,5 M HCl, en comparación con el TBP 100%	Barron et al., 1990
	Coextracción de agua en mayor proporción que el TBP	

Teniendo en cuenta el efluente de partida, caracterizado en la tabla 3-3, se procede al estudio del extractante más viable para el caso de estudio de esta tesis doctoral.

Tal y como se observa en la tabla 3-9, con extractantes ácidos como **CYANEX 272**, **CYANEX 301** y **CYANEX 302**, no se obtienen buenos resultados, por la forma en la que se encuentra el zinc(II) y porque el efluente objeto de estudio tiene un pH extremadamente ácido, próximo a cero, lo que lleva a bajos porcentajes de extracción de zinc(II).

Los estudios realizados por Cierpiszewski et al., (2002a) y posteriormente por Zhivkova et al., (2004) descartan la utilización como extractantes de las aminas **ALAMINE 304**, **308** y **310** (aunque este último tenía coeficientes de distribución altos para el zinc(II) y buena selectividad Zn/Fe) por formar fuertes emulsiones en su contacto con la fase acuosa de alimentación y/o provocar la precipitación del hierro. Lo mismo ocurrió para el caso del **ALIQUAT 336**, aunque se obtuvieron altos porcentajes de extracción del zinc(II).

En el caso del **ALAMINE 336**, se produce la oxidación del hierro(II) a hierro(III), y su posterior extracción (Cierpiszewski et al., 2002; Regel et al., 2002a). Trabajos posteriores de este mismo grupo de investigación, indicaron su alta eficacia en la extracción del zinc(II) de medio HCl (Zhivkova et al., 2004; Regel

et al., 2003b), provocando una reextracción no eficaz (Regel et al., 2003a; Regel et al., 2003b).

Los solvatantes **CYANEX 923 y 925**, producen la oxidación de hierro(II) a hierro(III), el cual, como se ha mencionado en la sección anterior, se encuentra parcialmente en forma del clorocomplejo neutro FeCl_3 , por lo que es extraído. Por otro lado, el **CYANEX 923** al ponerse en contacto con disoluciones ácidas con un contenido en HCl a partir del 10%, forma emulsiones muy fuertes. Otros estudios destacaron que el **CYANEX 923** es un extractante demasiado fuerte para el zinc(II) en medio HCl ya que su posterior reextracción no es eficaz.

En cuanto al agente solvatante **DBBP**, Alguacil et al., (1999) estudiaron la influencia de las siguientes variables en la extracción de zinc(II) en medio cloruro sin presencia de otros metales:

- concentración de extractante en la fase orgánica.
- pH de la fase acuosa de alimentación
- concentración de cloruros en la alimentación
- concentración inicial de zinc(II)

Para el estudio de la influencia de la concentración de DBBP en la extracción de zinc(II), se partió de una disolución con 1 g/L Zn y 7 mol/L Cl^- . Al aumentar la concentración del extractante, se favorece la extracción de zinc(II). Partiendo de este estudio, Alguacil et al., (1999), estudiaron el resto de variables trabajando con DBBP 50% (v/v). Para el estudio de la influencia de la concentración de cloruros en la fase acuosa de alimentación se partió de una disolución de 1 g/L Zn^{2+} . La concentración de cloruros se modificó mediante la adición de CaCl_2 . Al aumentar la concentración de cloruros se favorece la extracción de zinc(II), obteniendo un elevado aumento en el coeficiente de distribución al modificar la concentración de cloruros de 3,5 a 7 mol/L. Sin embargo, en el estudio de la influencia del pH, se observó que para una misma concentración de cloruros y de zinc(II), al variar la concentración de HCl, se obtenían coeficientes de distribución similares. En el estudio de la influencia de la concentración inicial de zinc(II) en el coeficiente de distribución, se trabajó con disoluciones 7 mol/L Cl^- , es decir, en las mejores condiciones en cuanto a concentración de cloruros. El coeficiente de distribución

disminuye de forma significativa al aumentar la concentración de zinc(II). Para concentraciones de zinc(II) mayores a 75 g/L el coeficiente de distribución se hace menor que uno. Teniendo en cuenta la composición del efluente a estudio en esta tesis descrita en la tabla 3-3, la concentración de zinc(II) es aproximadamente 82 g/L y la concentración de cloruros, 6,4 mol/L. Por lo tanto, de forma cualitativa, se espera que el coeficiente de distribución de zinc(II) para su extracción en medio cloruro mediante DBBP 50% (v/v) tendría valores inferiores a uno.

Barron et al., (2000) estudiaron la extracción de zinc(II) de disoluciones en medio HCl/H₂SO₄ con **TBP, y los fosfolenos DMPL, NMPL**. Para una alimentación con 10⁻³ mol/L de zinc(II), se determinaron los coeficientes de distribución para distintas concentraciones de HCl. Los resultados cualitativos se presentan en la tabla 3-10.

Tabla 3-10. Variación de los coeficientes de distribución de zinc(II) obtenidos con el TBP, DMPL y NMPL.

Referencia	Zn (mol/L)	HCl (mol/L)	Orden de los coeficientes de distribución de zinc(II)
Barron et al., 1990	10 ⁻³	0-2	NMPL>DMPL>TBP
		2-3	DMPL>NMP>TBP
		3	DMPL>TBP> NMP
		5-6	Disminuye la diferencias hasta hacerse despreciable

Como se muestra en la tabla, a partir de 5 mol/L HCl, la diferencia entre los coeficientes de distribución va disminuyendo hasta hacerse despreciable a partir de 6mol/L (<6,4 mol/L que es la concentración de cloruros del efluente a estudio en esta tesis). Paralelamente estudiaron la coextracción de agua, obteniéndose una extracción mucho mayor en el caso de los fosfolenos que en el caso del TBP.

Bartkowska et al., (2002) estudiaron la extracción de zinc(II), hierro(II) y hierro(III) en altas concentraciones y medio HCl (3,26 mol/L), con **TBP** y sus mezclas binarias con D2EHPA y CYANEX 302 en relaciones de volumen

TBP:D2EHPA ó **TBP:CYANEX 302** del orden 3:1 y 1:1. La figura 3-4 muestra las isotermas de extracción del zinc(II) observándose que es el TBP puro el que presenta una extracción más eficaz.

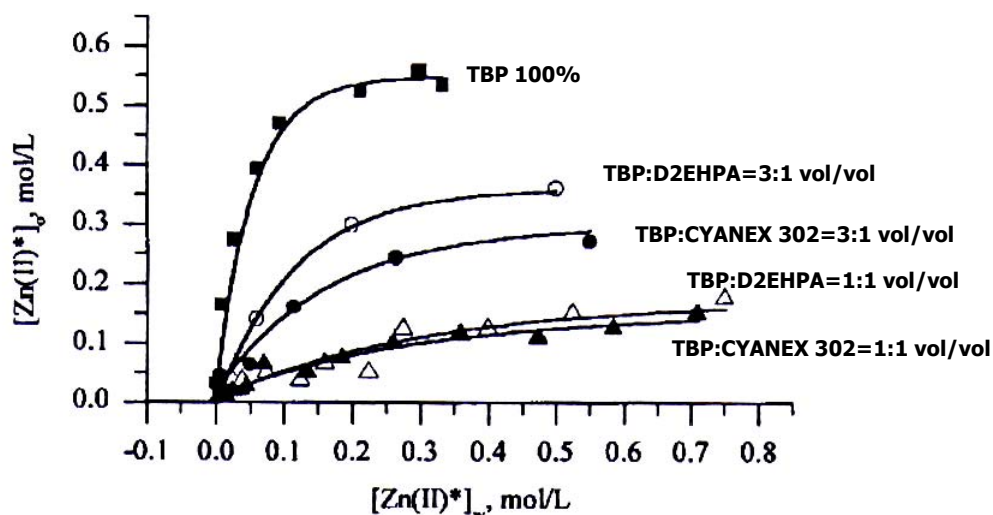


Figura 3-2. Isotermas de extracción del zinc(II) de medio HCl 3,26M, para diferentes extractantes.

Zhivkova et al., (2004), compararon los coeficientes de distribución de zinc(II) obtenidos con diferentes mezclas **TBP/D2EHPA** y partiendo de una alimentación 2,72-3,58 mol/L H^+ , 4,04-5,31 mol/L Cl^- , 0,38-0,59 g/L Zn^{2+} y 52,81-65,97 g/L Fe_{total} . Los datos obtenidos se recogen en la tabla 3-11.

Tabla 3-11. Coeficientes de distribución de zinc(II) y hierro(II) para el TBP puro y diferentes mezclas TBP-D2EHPA diluidos en queroseno.

Extractante	D_{Zn2+}	D_{Fe2+}
SOLVATANTES		
TBP (100% v/v)	0,75	0,48
MEZCLAS		
TBP (56% v/v) + D2EHPA (14% v/v)	1,43	0,11
TBP (49% v/v) + D2EHPA (14% v/v)	1,46	0,13
TBP (45% v/v) + D2EHPA (15% v/v)	0,90	0,19
TBP (75% v/v) + D2EHPA (25% v/v)	0,80	<0,01
TBP (67% v/v) + D2EHPA (33% v/v)	0,34	<0,01
TBP (50% v/v) + D2EHPA (50% v/v)	0,39	<0,01

Según esta tabla, las mezclas de TBP (49% v/v) y D2EHPA (14% v/v), y TBP (56% v/v) y D2EHPA (14% v/v) diluido en queroseno, son las mezclas que mejores resultados presentan, incluso mejor que el TBP puro.

Regel et al., (2002a) estudió las isotermas de distintos agentes extractantes en una concentración 1,4 mol/L salvo el TBP, el cuál también fue estudiado sin dilución alguna. La figura 3-3 muestra los resultados obtenidos.

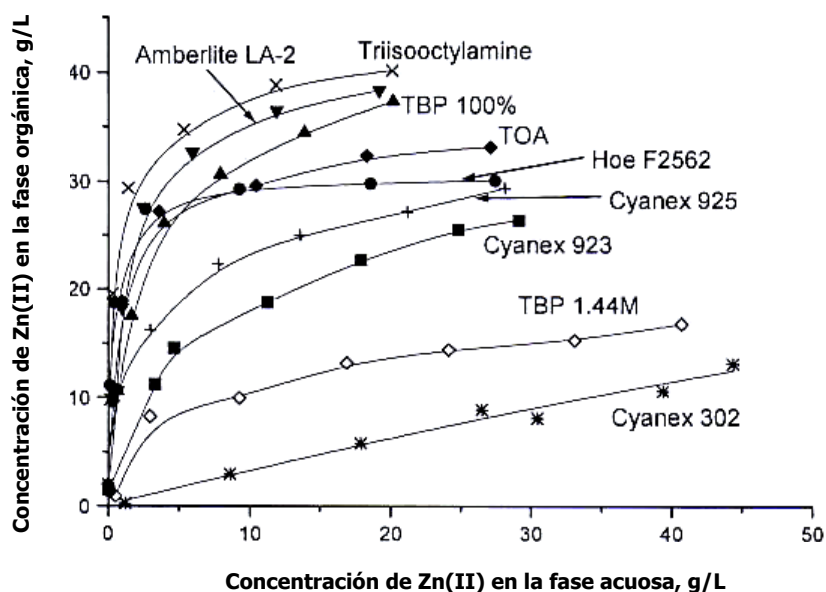


Figura 3-3. Isotermas de extracción del zinc(II) de disoluciones 10% HCl, Cl⁻ 5M, con extractantes en concentración 1,44M.

Se obtuvieron elevados coeficientes de distribución de zinc(II) con los siguientes extractantes **AMBERLITE LA-2, ALAMINE 308 ó TIOA**, (el cuál se ha descartado anteriormente por formar emulsiones y/o provocar la precipitación del hierro), **TBP100%, TOA, y HOEF 2562**. Resultados similares fueron obtenidos por Cierpischewski et al., (2002), quienes obtuvieron las isotermas para **TBP 100%, ALAMINE 308 y HOE F2562**. Los coeficientes de distribución de zinc(II) más pequeños se obtuvieron para el **CYANEX 302** (ya mencionado y descartado anteriormente) y el **TBP diluído** hasta 1,4 mol/L (\cong 38 % v/v). Isotermas de extracción intermedias se obtuvieron para los solvatantes **CYANEX 923 y 925**. En función de estos resultados experimentales, los extractantates que se deben estudiar en más profundidad son **AMBERLITE LA-2, TBP100%, TOA, y HOEF 2562**.

La figura 3-4 muestra las isotermas de extracción del hierro (II) obtenidas por Regel et al., (2002a).

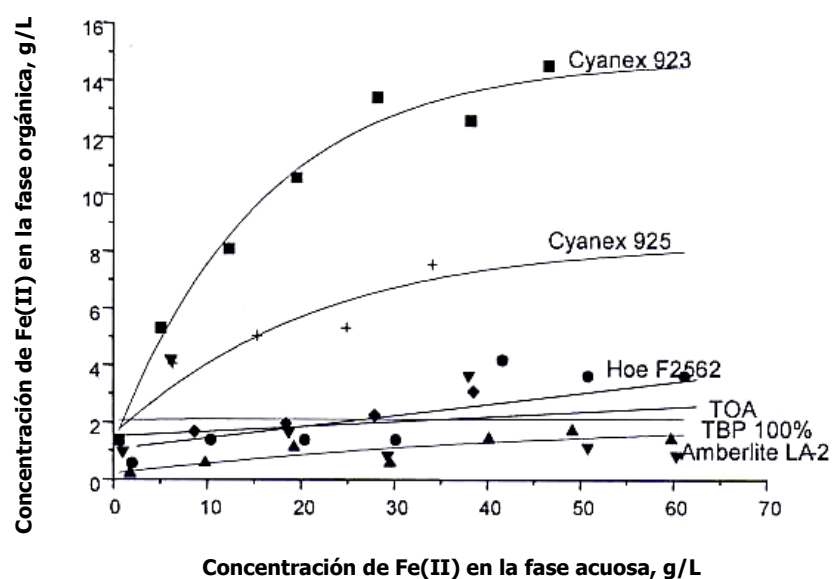


Figura 3-4. Isotermas de extracción del hierro(II) de disoluciones 10% HCl, Cl⁻ 5M, con extractantes en concentración 1,44M.

Para el caso de los extractantes **AMBERLITE LA-2**, **TBP100%**, **TOA**, y **HOEF 2562**, las isotermas de extracción de hierro(II) obtenidas por Regel et al., (2002^a), muestran su baja afinidad por esta especie, en disoluciones con un 10% HCl.

Regel et al., (2003b) estudiaron la selectividad del **TBP 100%**, **AMBERLITE LA-2 (1,4M)**, y **TOA(1,4M)** (además del **CYANEX 923 (1,4M)**). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3-5 la cual representa la selectividad del zinc(II) sobre el hierro(II) para disoluciones equimolares de zinc(II) hierro(II) y hierro(III) con una acidez de 10% HCl.

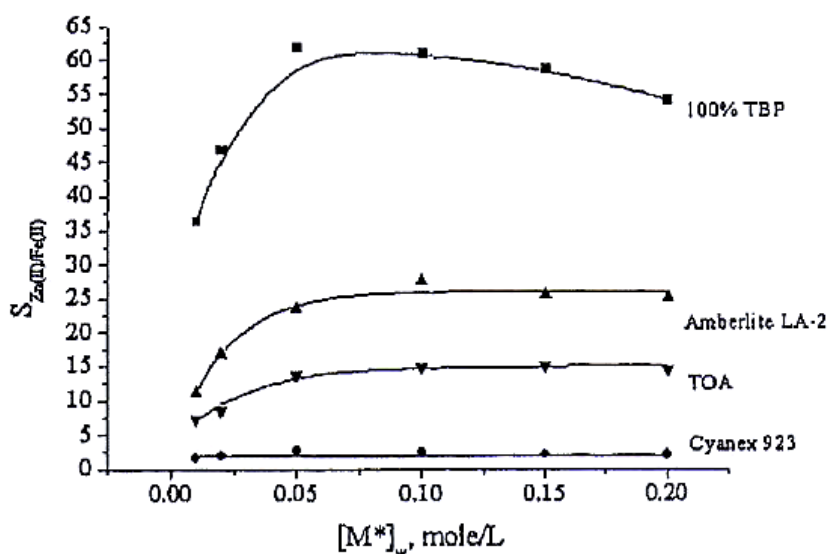


Figura 3-5. Selectividad del zinc(II) sobre el hierro(II) para disoluciones equimolares de zinc(II) hierro(II) y hierro(III) con una acidez de 10% HCl (~3,05M).

La selectividad depende tanto de la concentración del extractante como de las concentraciones de los metales en la disolución de alimentación (Regel et al., 2003 a y b). En el intervalo de concentraciones estudiado, se demuestra que, entre los extractantes seleccionados, el TBP es el más adecuado. El **AMBERLITE LA-2** presenta resultados muchos peores aunque aceptables. Sin embargo presenta problemas de separación así como una reextracción ineficaz (Regel et al., 2003a). En cuanto a la selectividad del **TOA**, los resultados son aún peores. En la figura 3-3 se observa que extrae menos zinc(II) que el **TBP 100%**, mientras que en la figura 3-4 se muestra que se carga de hierro(II) de forma similar. Por lo tanto, esto está de acuerdo con la menor selectividad mostrada en la figura 3-5 con respecto al TBP.

En cuanto a la amina **HOE F2562**, haciendo un análisis comparativo más profundo con el TBP, hay que destacar que, como se ve en la figura 3-3, el **TBP** se puede cargar con mayor concentración de zinc(II) que el **HOE F2562**, ya que este último se utiliza en disolución de concentración 1,44M en queroseno debido a que, a mayor concentración, la disolución se vuelve viscosa, y no se consigue separar completamente las fases acuosa y orgánica después del proceso de extracción (Cierpiszewski et al., 2002). Los estudios de Zhivkova et al., (2004) propusieron coeficientes de distribución mayores para el caso del **HOE F2562** (30% v/v) que para el TBP (100% v/v). Regel et al., (2002a), hicieron un estudio comparativo de los porcentajes de reextracción del zinc (II) para el **HOEF 2562** y el **TBP** utilizando como reextractante agua. Los resultados obtenidos, para tres etapas consecutivas de reextracción, fueron del 100% y 98% respectivamente. Sin embargo, debido a la fase de extracción, el proceso global resultó ser más efectivo para el caso del TBP (100%) (Regel et al., 2002a).

Por lo tanto, según la revisión bibliográfica detallada previamente, se elige como extractante el **TBP 100%**, por lo que se decide realizar un estudio bibliográfico más denso de este extractante en particular.

En trabajos previos a esta tesis, (Ortiz et al., 2004), se estudió la extracción de zinc(II) de un efluente de decapado ácido, similar al efluente a estudio en esta tesis: 80g/L de Zn^{+2} , 84 g/L de Fe^{+2} , 9 g/L Fe^{+3} y 6,5 M HCl. La mayor diferencia estriba en la presencia de hierro(III). De entre los sistemas extractante/reextractante estudiados **TBP/agua**, **CYANEX 272/H₂SO₄ 1M**, y **D2EHPA/ H₂SO₄ 1M** (ya analizados anteriormente), se seleccionó como agente extractante el TBP y como reextractante el agua de red, alcanzando eficacias del orden del 94,2% para la extracción y del 100% para la reextracción, trabajando en extracción dispersiva con unas relaciones de volumen $V_a/V_o=V_o/V_s=1/4$.

Así mismo se estudió la extracción del hierro obteniéndose porcentajes de extracción y reextracción despreciables. Paralelamente, en este mismo trabajo de investigación, se determinó en MFH, la selectividad del zinc(II) frente al hierro total en la fase acuosa de reextracción, para las concentraciones iniciales de zinc(II) en la alimentación de 20 - 80 g/L, 20 - 80 g/L hierro(II) y 2×10^{-3} - 8×10^{-3} g/L hierro(III) obteniéndose valores de selectividad de 146-29 g/g respectivamente, habiéndose

definido la selectividad como $\alpha = J_{ZnR}/J_{FeR}$, siendo J_{ZnR} el flujo de permeación de zinc en el módulo de reextracción (g/m^2min) y J_{FeR} el flujo de permeación de hierro en el módulo de reextracción (g/m^2min). La concentración máxima de hierro alcanzada en la tasa de reextracción es 0,8 g/L partiendo de la alimentación sin diluir y de 0,05g/L, con la alimentación diluída a 1/4.

Como ya se ha insistido anteriormente, en el efluente a estudio en esta tesis, todo el hierro se encuentra en forma de hierro(II), y éste está presente únicamente en las formas Fe^{+2} , $FeCl^+$ por lo que debería ser totalmente rechazado o excluido por el TBP, dado su carácter solvatante (Regel et al., 2001; Regel et al., 2003b; Bartkowska et al., 2002; Rozenblat al., 2004). Sin embargo, varios son los estudios en los que se observa una pequeña extracción y reextracción del mismo con TBP y agua, utilizando la tecnología de extracción líquido-líquido convencional (Regel et al., 2001, 2002a, 2003b, 2005; Bartkowska et al., 2002; Miesiac et al., 2002).

La transferencia de hierro (II) a la fase de reextracción puede ser explicada por diferentes mecanismos:

- i) Oxidación Fe(II) a Fe(III) y subsiguiente extracción de éste último (Regel et al., 2001, 2002a; Regel et al., 2003 b, 2005).
- ii) Transporte físico de moléculas de agua y de cationes metálicos, dentro de los núcleos de las micelas reversibles (Óseo-Asare, 1991; Óseo-Asare, 2002; Chiarizia et al., 2003; Borkowski et al., 2002; Regel et al., 2002a; Regel et al., 2003 b) formadas mediante moléculas $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O)_3P=O \dots HCl$ (Morris y Short, 1962; Tondre y Derouiche, 1990; Nitsch y Plucinski, 1990).
- iii) Hidrólisis del TBP en presencia de ácido clorhídrico formándose ésteres parciales y transfiriéndose hierro(II) por un mecanismo de intercambio catiónico (Regel et al., 2003b; Kertes et al., 1961).

La oxidación del hierro(II) a hierro(III) está inhibida por la alta concentración de HCl en la fase acuosa, y es inducida por algunas trazas presentes en ciertos extractantes comerciales (Regel et al., 2003 b). Trabajos recientes de este mismo grupo de investigación (Regel et al., 2005), estudian la influencia de la oxidación del Fe(II) al Fe(III). La forma de agitación y el volumen de aire presente

en la agitación no influían en los resultados por lo que se descartó la hipótesis de la oxidación del Fe(II) a Fe(III).

En cuanto al segundo fenómeno, la formación de micelas reversibles, representada de forma esquemática en la figura 3-6 (Regel et al., 2005), se ven favorecidas por la alta acidez (Balakhonov y Nikitin, 1989; Óseo-Asare, 1991; Óseo-Asare, 2002; Fu et al., 1999) y elevada concentración de iones metálicos (Óseo-Asare, 1991; Óseo-Asare, 2002; Fu et al., 1999). Los ácidos que más favorecen la formación de esta tercera fase (fase de microemulsión) son, en orden decreciente, $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ (Kim et al., 2001). En los estudios realizados por Regel et al., (2003b y 2005) se comprobó que realmente existe un transporte no selectivo de iones metálicos a través de las micelas, realizando extracciones de sodio y calcio, metales cuyo única forma de extracción posible mediante el TBP es a través de estas micelas. Este fenómeno crece en importancia cuando se usa TBP puro ó muy concentrado (Regel et al., 2002a; Regel et al., 2003 b, Regel et al., 2005).

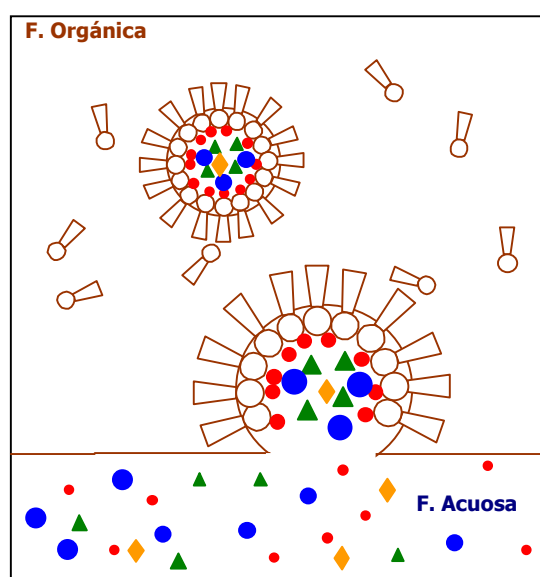
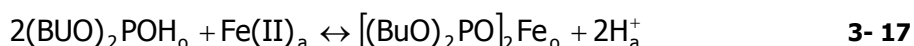


Figura 3-6. Formación de micelas reversibles (● -agua, ● -HCl, ▲ - cationes, ◆ -aniones, _ - TBP)

En cuanto a la hidrólisis del TBP en ésteres parciales, el proceso es favorecido por la presencia de HCl y agua. En este caso el hierro(II) podría ser extraído mediante el siguiente mecanismo (Regel et al., 2003 b, 2005):



Esto es posible ya que el TBP después de la extracción y reextracción contiene un % de agua entre el 4.5 y 6% para alimentaciones con un 10% HCl (Regel et al., 2003b). Sin embargo, estudios posteriores (Regel et al., 2005) descartan este mecanismo cuando observan la coextracción del hierro(II) usando como extractante TBP previamente contactado con 0,25 M Na_2CO_3 para eliminar potenciales ésteres parciales como resultado de la hidrólisis del TBP.

Por tanto, es el segundo mecanismo (transporte físico a través de las micelas formadas en la fase orgánica) el que parece más probable.

En este punto hay que destacar, que aunque la extracción líquido-líquido convencional se utiliza para el estudio del sistema de separación y modelado del equilibrio, no es más que una herramienta para poder describir la tecnología seleccionada para la recuperación de zinc de aguas de decapado ácido: extracción líquido-líquido no dispersiva.

Es preciso recordar que entre las potenciales ventajas de la extracción líquido-líquido no dispersiva frente a la convencional, está el hecho de no producirse la mezcla de fases y por tanto ser más difícil la formación de microemulsiones en forma de micelas.

Según Bartkowska et al., (2002), el hierro(II), aunque ligeramente extraído por el sistema TBP (100%)/ H_2O , (para una alimentación de 56,88 g/L Zn^{2+} , 50 g/L Fe^{2+} , 3,26 M HCl(=10%), y Cl^- 5 M, $D_{\text{Fe}(\text{II})}=0,029$, mientras que $D_{\text{Zn}(\text{II})}=2,65$ siendo la concentración de hierro(II) en la fase orgánica menor de 0,6g/L), su presencia en la fase acuosa causa un efecto positivo en la extracción de zinc(II). Esto es debido a que al aumentar la concentración de hierro(II) aumenta la fuerza iónica de la disolución. De hecho, para una alimentación de 5 g/L de zinc(II), 10 % HCl y 5

mol/L Cl⁻, en ausencia de hierro(II) se tiene una fuerza iónica de 5,08 obteniéndose un porcentaje de extracción de 96,3% y un coeficiente de distribución de 2,37. Esta misma alimentación pero con 50 g/L de hierro(II) tiene una fuerza iónica de 6,17mol/L siendo el porcentaje de extracción para el zinc(II) de 97,9 y el coeficiente de distribución de 3,95. La tabla 3-12 resume los resultados citados anteriormente.

Tabla 3-12. Resultados obtenidos por Bartkowska et al., (2002)

Referencia	Zn ²⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	HCl (mol/L)	Cl ⁻ (mol/L)	I (mol/L)	%EX Zn	D _{Zn(II)}	D _{Fe(II)}
Bartkoska et al., 2002	56,88	50	3,26	5			2,65	0,029
	5	-	10%	5	5,08	96,3	2,37	
		50			6,17	97,9	3,95	

En el trabajo realizado por Regel-Rosocka y Szymanowski (2005) se estudia la influencia de la concentración de HCl en la transferencia de Fe(II). Para una alimentación de 50 g/L Fe⁺², 5 g/L Zn⁺² y 5M Cl⁻, el porcentaje de extracción disminuye del 6,13% para 1,8 % HCl, hasta 0,52 % para 10 % HCl. Estos resultados se recogen en la tabla 3-13.

Tabla 3-13. Resultados obtenidos Regel-Rosocka y Szymanowski (2005)

Referencia	Zn ²⁺ g/L	Fe ²⁺ g/L	HCl (%)	Cl ⁻ (mol/L)	%EX, Fe(II)
Regel-Rosocka y Szymanowski (2005)	5	50	1,8	5	6,13
			10		0,52

3.1.3. SELECCIÓN DEL AGENTE DE REEXTRACCIÓN

El proceso de reextracción de zinc(II) ha sido mucho menos investigado que la extracción. Los reextractantes utilizados en las referencias consultadas para la reextracción de zinc(II) desde los complejos organometálicos con TBP son HNO₃, agua de red, disoluciones tampón amoniacaes y HCl, por orden de eficacia en la reextracción (tabla 3-14).

Tabla 3-14. Reextractantes de zinc(II) del TBP.

Medio	Reextractante	Referencia
Aguas sintéticas HCl (0-6) M Zn(II) 0-5 g/L Fe(II) 30-50 g/L Cl ⁻ 5M	Agua	Regel-Rosocka y Szymanowsy, 2005
2,65 M HCl 5-20 g/L Zn 10% HCl 5 M Cl ⁻	Agua destilada	Miesiac et al., 2004
[Zn ⁺²]=100g/L [Fe ⁺²]= 29g/L [Fe ⁺³]=1g/L 2,5M HCl 6,5M Cl ⁻	Agua desionizada	Rozenblat et al., 2004
Aguas de decapado ácido [Zn ⁺²]=80 g/L [Fe ⁺²]=84 g/L [Fe ⁺³]=8 g/L [Cl ⁻]=6.5M	Agua	Ortiz et al., 2004
[HCl]=0,5 M(=1.8%) /2,9 M(=10%) [Cl ⁻]=5.2M [Zn ⁺²]=60 g/L	3,8M NH ₃ / 0,95M NH ₄ Cl agua destilada	Mishonov et al., 2004

Medio	Reextractante	Referencia
[Zn(II)]=0,31M [H+]=0,55M [Cl-]=5M	Agua	Niemczewska et al., 2004, 2003.
Review Medio HCl Zn(II), Fe(II), Fe(III)	Agua	Regel et al., 2003a
[HCl]=1,8-10% Cl ⁻ (2-5)M Zn(II) (0,84-0,15)M Fe(II) 0,9M Fe(III) (0,54-0,09)M	5M HNO ₃ , agua, tampón amoniacal, 0,4M HNO ₃ , 1M HCl, 3,5M HCl.	Regel et al., 2003b
[HCl]=1,8-10% [Cl-]=5M [Zn]=5g/L [Fe(II)]= 50 g/L	3,5 M HNO ₃ , agua, tampón amoniacal, 0,4M HNO ₃ , 1M HCl, 3,5M HCl.	Regel-Rosocka et al., 2002b
[Zn ⁺²]=56,88g/L [Fe ⁺²]=50g/L [Fe ⁺³]=30g/L [HCl]=3,26M [Cl ⁻]=5M	Agua H ₂ SO ₄	Batrkowska et al., 2002
HCl 1,8-10% Cl ⁻ 5M Diferentes concentraciones de Zn(II) Fe(II) Fe(III)	Agua	Regel et al., 2002a
Aguas de decajado ácido [Zn ⁺²]=0,4-60 g/L [Fe ⁺²]=30-60 g/L 10% HCl [Cl ⁻]=5,3M	Agua	Cierpiszewski et al., 2002

Medio	Reextractante	Referencia
HCl 1,8-10% Cl ⁻ 5M Zn(II)= 0,5-5 g/L Fe(II)=0,5-50 g/L Fe(III)=0,5-30 g/L	Agua	Regel et al., 2001

Regel et al., (2002a) estudiaron la reextracción partiendo de dos alimentaciones con diferente concentración de HCl.

- Si [HCl]=1,8% (~0,55 mol/L) en la fase acuosa de alimentación, el orden de eficacia de los agentes de reextracción es: HNO₃(3,5 M) > agua > HNO₃(0,4 M) > tampón amoniacal > HCl(1M) > 3,5 M HCl.
- Para 10% HCl (~3,05 mol/L), el orden varía levemente: HNO₃(3,5 M) > HNO₃(0,4 M) > agua > tampón amoniacal > HCl(1M) > HCl (3,5M) (Regel et al., 2002b, 2003b).
- En cualquier caso, de forma general, el HNO₃ se presenta como el reextractante más adecuado. Sin embargo, el agua es suficientemente eficaz como para justificar su empleo en vez de HNO₃. (Sastre et al., 2003; Regel et al., 2002b; 2003b).

Esto junto al hecho de su gran competitividad en cuanto a costes, hace que finalmente la mayor parte de los autores hayan escogido el agua como agente reextractante (tabla 3-14).

Por lo tanto, en base a la revisión bibliográfica, los agentes de extracción y reextracción seleccionados para la recuperación de zinc de aguas de decapado ácido, son tributil fosfato (TBP) y agua de red, respectivamente.

3.1.4. FORMULACIÓN DE LA FASE ORGÁNICA

De forma general, la fase orgánica está compuesta por el extractante, el modificador y el disolvente. El extractante es el principal componente y su selección estará ligada al proceso y al soluto que se quiera separar o extraer de la fase acuosa. El modificador tiene por objeto estabilizar la fase orgánica, de forma que no se formen emulsiones o terceras fases, pero no participa directamente en el proceso de extracción (Juang y Chang, 1992). El disolvente se usa, por un lado, para reducir la viscosidad de la fase orgánica, y por otra parte, para evitar la formación de terceras fases.

En el caso especial del TBP, según la información técnica de la empresa Bayer (Bayer, 2002), se puede usar puro sin diluir. Sin embargo, el TBP puro produce muchos problemas potenciales como pérdidas de extractante debido a su solubilidad en la fase acuosa, formación de una segunda fase orgánica, emulsificación. Regel et al., (2003b), observaron un 6% de agua en el TBP tras su contacto físico por medio de una fuerte agitación durante 10 minutos con una fase acuosa conteniendo 10% HCl y 50 g/L Fe(II) en una relación de volúmenes $V_a/V_o=1$. Tras esta etapa, la fase orgánica se puso en contacto, con agua destilada tras lo que se observó un 5% de agua en el TBP.

Estos problemas pueden ser evitados si el extractante es inmovilizado en una membrana (Torz et al., 2003) y/o usando el TBP en disolución de hidrocarburos de alto punto de ebullición, por ejemplo en queroseno, (Regel y Szymanowski, 2005; Niemczewska et al., 2003, 2004) Otra opción es utilizar disolventes hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición para evitar la formación de terceras fases (Bayer, 2002; Jha et al., 2002).

Sin embargo, son varios los estudios que certifican que al diluir el TBP, se disminuye la transferencia de zinc(II) (Sanad et al., 1993; Forrest et al., 1968; Niemczewska et al., 2003, 2004; Regel et al., 2003b; Kirschling et al., 2002), según los cuales, la concentración del TBP debe ser al menos del 80%. A modo de ejemplo, se muestra las isothermas obtenidas por Kirschling et al. (2002) partiendo de una alimentación de (11-150) g/L de Zn^{2+} y 1,8 mol/L HCl (figura 3-7).

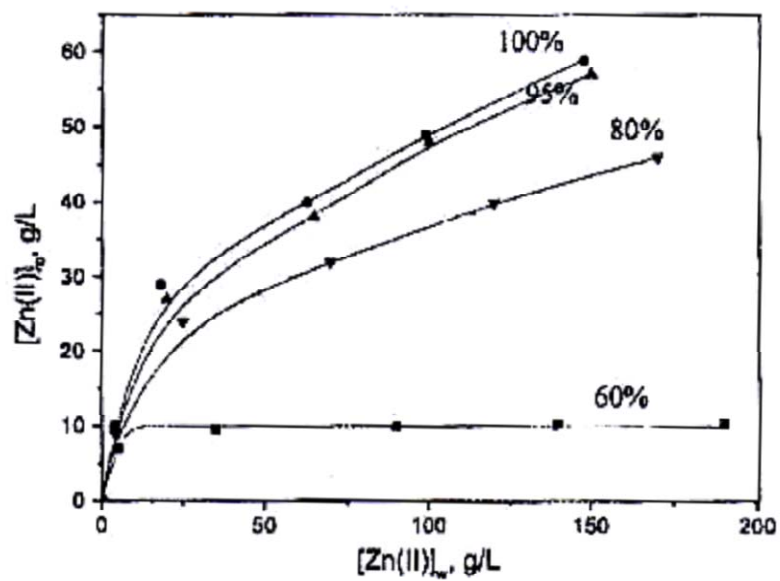


Figura 3-7. Isothermas de la extracción de zinc(II) con TBP diluido en queroseno a distintas concentraciones.

3.2. ANÁLISIS Y MODELADO DE LOS EQUILIBRIOS

La obtención de un modelo matemático que describa el comportamiento observado experimentalmente en el intervalo de concentraciones estudiado constituye una herramienta de gran valor en el diseño de procesos de separación en los que intervengan los equilibrios estudiados. En el caso objeto de estudio, el proceso de separación está basado en la extracción líquido-líquido de Zn con TBP en módulos de fibras huecas.

3.2.1. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Para la determinación de la expresión de equilibrio de extracción y reextracción del zinc, se han realizado experimentos en sistema rotatorio con el objetivo de obtener diferentes puntos de equilibrio. Para ello, se ha trabajado con diferentes concentraciones iniciales de zinc en la fase acuosa de alimentación y diferentes relaciones de volumen, fase acuosa de alimentación/fase orgánica (V_a/V_o), y fase orgánica/fase acuosa de reextracción (V_o/V_r). La tabla 3-15 recoge la planificación experimental para la etapa de extracción.

Tabla 3-15. Planificación experimental para el estudio del equilibrio de extracción de Zn con TBP puro

[Zn] _o	1,2 M	0,6 M	0,3 M	0,15 M
V _a /V _o	Experimentos			
1/1	E1-E6	E7-E12	E13-E18	E19-E24
1/2	E25-E30	E31-E36	E37-E42	E43-E48
1/4	E49-E54	E55-E60	E61-E66	E67-E72

Para cada relación de volumen se realizan 6 experimentos con el objetivo de disponer de suficiente fase orgánica para el análisis del equilibrio, de reextracción.

En la reextracción se trabaja con las tres relaciones de volumen $V_o/V_r=1/1=1/2=1/4$, por duplicado. Es decir, las fases orgánicas de los experimentos E1-E6, se contactan con agua de red para hacer los experimentos de reextracción R1-R6, como se indica en la tabla 3-16, y así sucesivamente como indican las tablas 3-17 y 3-18.

Tabla 3-16. Planificación experimental para el estudio del equilibrio de reextracción del zinc(II), de las fases orgánicas de los experimentos E1-E24, con agua de red.

[Zn] _o	ORG ^{E1-E6}	ORG ^{E7-E12}	ORG ^{E13-E18}	ORG ^{E19-E24}
V _o /V _r	Experimentos			
1/1	R1-R2	R7-R8	R13-R14	R19-R20
1/2	R3-R4	R9-R10	R15-R16	R21-R22
1/4	R5-R6	R11-R12	R17-R18	R23-R24

Tabla 3-17. Planificación experimental para el estudio del equilibrio de reextracción del zinc(II), de las fases orgánicas de los experimentos E25-E48, con agua de red.

[Zn] _o	ORG ^{E25-E30}	ORG ^{E31-E36}	ORG ^{E37-E42}	ORG ^{E43-E48}
V _o /V _r	Experimentos			
1/1	R25-R26	R31-R32	R37-R38	R43-R44
1/2	R27-R28	R33-R34	R39-R40	R45-R46
1/4	R29-R30	R35-R36	R41-R42	R47-R48

Tabla 3-18. Planificación experimental para el estudio del equilibrio de reextracción del zinc(II), de las fases orgánicas de los experimentos E49-E70, con agua de red.

[Zn] _o	ORG ^{E49-E54}	ORG ^{E55-E60}	ORG ^{E61-E66}	ORG ^{E67-E73}
V _o /V _r	Experimentos			
1/1	R49-R50	R55-R56	R61-R62	R67-R68
1/2	R51-R52	R57-R58	R63-R64	R69-R70
1/4	R53-R54	R59-R60	R65-R66	R71-R72

Previamente y con objeto de definir el tiempo óptimo de contacto. En los experimentos de equilibrio se realizaron experimentos, con concentraciones altas y bajas de zinc(II), variando el tiempo de contacto entre fases para una misma relación de volumen 1/1 tanto en el proceso de extracción como de reextracción. La tabla 3-19 muestra las condiciones experimentales para la extracción y reextracción respectivamente.

Tabla 3-19. Condiciones experimentales para la determinación del tiempo de contacto.

EXTRACCIÓN				REEXTRACCIÓN			
[Zn] _a , mol/m ³	t _{contacto} , h			[Zn] _o , mol/m ³	t _{contacto} , h		
1200	0,5	1	2	700	0,5	1	2
150	0,5	1	2	70	0,5	1	2

Como se observa en las figuras 3-8 y 3-9, tanto en la extracción como en la reextracción a medida que aumenta el tiempo de contacto, no mejoran los

porcentajes de extracción y reextracción, concluyendo que para $t=1h$ ya se ha alcanzado el equilibrio.

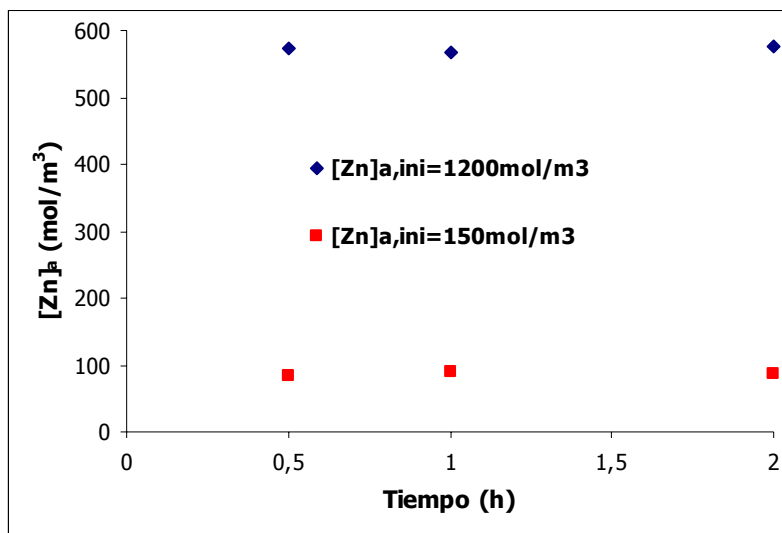


Figura 3-8. Concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación en función del tiempo de contacto.

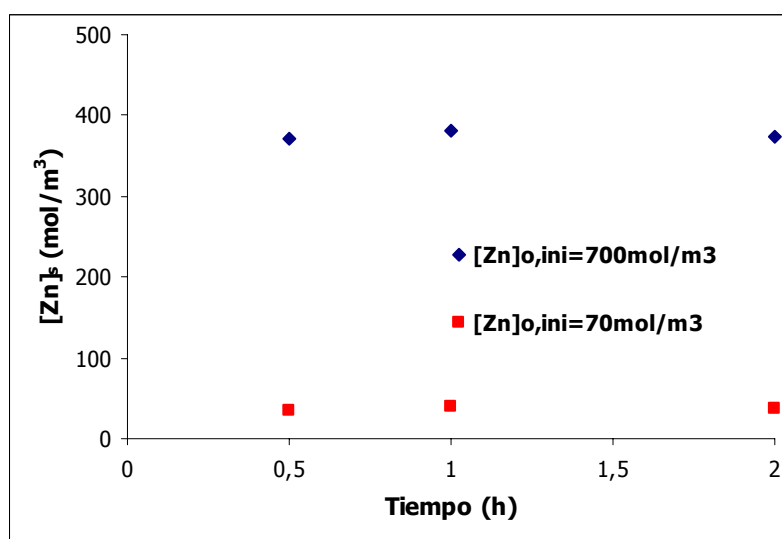


Figura 3-9. Concentración de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción en función del tiempo de contacto.

3.2.2. ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN

Morris et al., (1962) y Forrest et al., (1969) estudiaron la extracción de clorocomplejos de zinc(II) de disoluciones ácidas en medio cloruro, usando como extractante TBP. Para alimentaciones de alta acidez, $[HCl] > 2,7M$, proponen la extracción de los clorocomplejos de zinc(II) según la siguiente reacción:



Esta reacción se ve favorecida al aumentar la acidez y la concentración de cloruros (Cierpisczeski et al., 2002, Morris et al., 1962 y Forrest et al., 1969), porque en estas condiciones H_2ZnCl_4 es la especie predominante.

Al disminuir la concentración de ácido clorhídrico otras reacciones empiezan a tomar importancia:



La reacción 3-19 es la predominante para $0,8 M < [HCl] < 2,7 M$ mientras que la reacción 3-20 predomina para $[HCl] < 0,8 M$ y $[Cl^-] < 1 M$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que tanto Morris et al., (1962) como Forrest et al., (1969) hicieron estos estudios con disoluciones sintéticas diluidas. Por tanto, las ecuaciones 3-18 a 3-20 dan únicamente una idea general sobre las regiones de existencia de estas reacciones ya que es muy difícil extrapolar los datos, incluyendo la distribución de los clorocomplejos, de disoluciones sintéticas diluidas a aguas reales de decapado ácido (Cierpezewski et al., 2002).

Esta complejidad de la extracción da lugar a que las referencias bibliográficas encontradas se limiten a estimar los coeficientes de reparto a unas condiciones determinadas sin llegar a describir los parámetros de equilibrio.

Para el estudio del equilibrio de extracción, se representa la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación frente a la concentración de zinc(II) en la fase orgánica (Figura 3-10).

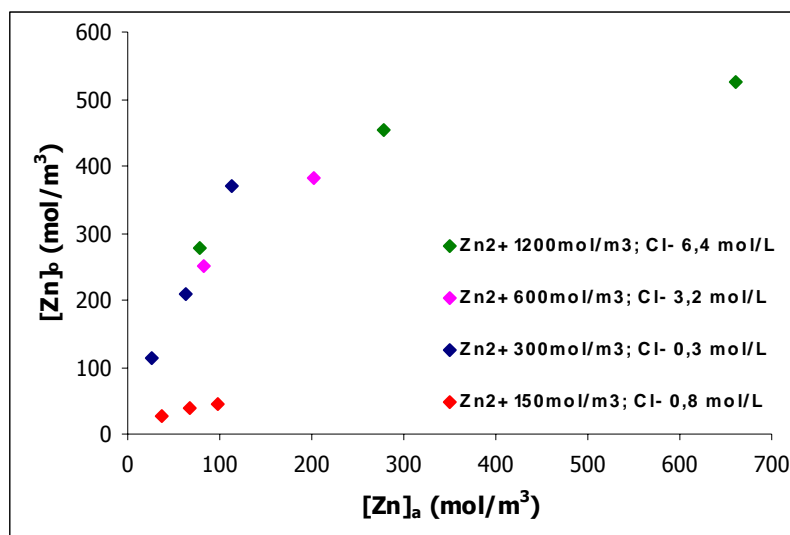


Figura 3-10. Concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación frente a concentración de zinc(II) en la fase orgánica, en el equilibrio.

Como se puede observar, partiendo de alimentaciones de zinc(II) en el intervalo de concentración (300-1200) mol/m³ y de cloruros en el intervalo (1,6-6,4) mol/L, los datos de equilibrio obtenidos se ajustan a una curva homogénea sin discontinuidades. Sin embargo, no ocurre lo mismo con alimentaciones de concentración 150 mol/m³ Zn²⁺, 0,8 mol/L Cl⁻. Esto sugiere que el mecanismo de extracción sea diferente para este último caso. En base a la bibliografía, es previsible que este cambio brusco en los datos de equilibrio sea debido a la concentración de Cl⁻ y/o HCl. Por ello, para evitar su influencia, se añade HCl hasta ajustar la magnitud medible, concentración de cloruros, hasta 2 mol/L. Los datos obtenidos se representan en la figura 3-11.

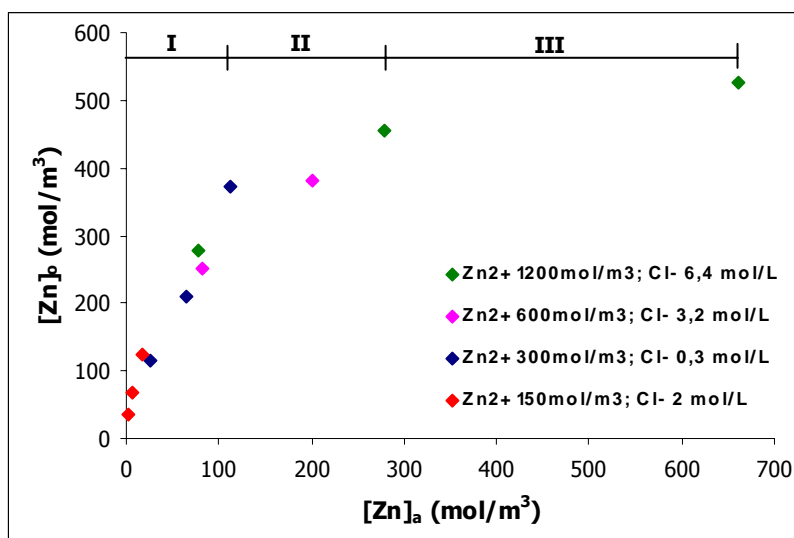


Figura 3-11. Concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación frente a concentración de zinc(II) en la fase orgánica, en el equilibrio.

Se observa, que los nuevos datos de equilibrio difieren de los obtenidos a igual concentración inicial de zinc(II) y menor concentración inicial de cloruros, ajustándose a la isoterma de extracción obtenida para mayores concentraciones. En base a la revisión bibliográfica detallada en la sección anterior, esta diferencia en las concentraciones de equilibrio, en función de la concentración inicial de cloruros, puede ser debida a un cambio de la especie mayoritaria en disolución y por tanto a un cambio en el mecanismo de extracción. Como se ha descrito en la sección anterior, para un intervalo de concentraciones de zinc(II) (1200-300 mol/m³) y de cloruros (6,4-1,6 mol/L), la especie mayoritaria es el cloroComplejo de mayor coeficiente estequiométrico, ZnCl₄²⁻. Es decir, en este intervalo, el mecanismo de extracción será el mismo.

Para mayores concentraciones cabe destacar, que los nuevos datos sí se ajustan a la isoterma de extracción obtenida en ese intervalo de concentraciones. En base a la revisión bibliográfica detallada en la sección anterior, esto puede ser debido al cambio de especie en disolución y por tanto a un cambio en el mecanismo de extracción, según lo cual, para la nueva concentración de HCl la especie dominante es ZnCl₄²⁻.

De acuerdo a la literatura, la extracción de zinc(II) con TBP puede ser descrita de forma general por la reacción (Forrest et al., 1969; Morris y Short, 1962).



Suponiendo que la especie dominante en las condiciones de estudio es ZnCl_4^{2-} , la reacción de equilibrio resultante es:



siendo el parámetro de equilibrio:

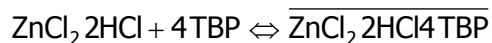
$$K_{\text{EX}} = \frac{\overline{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \alpha \text{TBP}}}{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{TBP}^\alpha} = \frac{\overline{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \alpha \text{TBP}}}{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot (\text{TBP}_0 - \alpha \cdot \overline{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \alpha \text{TBP}})^\alpha} = \frac{p}{\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCl}} \quad \mathbf{3-23}$$

donde:

$$p = \frac{\overline{\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{HCl} \cdot \alpha \text{TBP}}}{(\text{TBP}_0 - \alpha \cdot \overline{\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{HCl} \cdot \alpha \text{TBP}})^\alpha} \quad \mathbf{3-24}$$

La isoterma de equilibrio obtenida en la figura 3-11 muestra que el coeficiente de distribución varía en el intervalo de condiciones estudiado. El objetivo del estudio del equilibrio es obtener una expresión capaz de describir el equilibrio en todo el intervalo de condiciones estudiado, para lo cual los datos de la figura 3-11 se ajustaron a la expresión linealizada de la ecuación 3-23. Se representó el valor de "p" en ordenadas frente a la concentración de zinc(II) de equilibrio en la fase de alimentación para diferentes valores de α . Se obtuvo el mejor ajuste para $\alpha=4$, (figura 3-12) con un coeficiente de regresión, $r^2=0,98$, y un valor del parámetro de equilibrio, $K_{\text{EX}}=1,37 \times 10^{-11} \text{ (mol/m}^3\text{)}^{-4}$. Por tanto la reacción de equilibrio que describe

la extracción de zinc(II) en el intervalo (150-1200 mol/m³)Zn²⁺ y (1,6-6,4 mol/L) Cl⁻ es:



3- 25

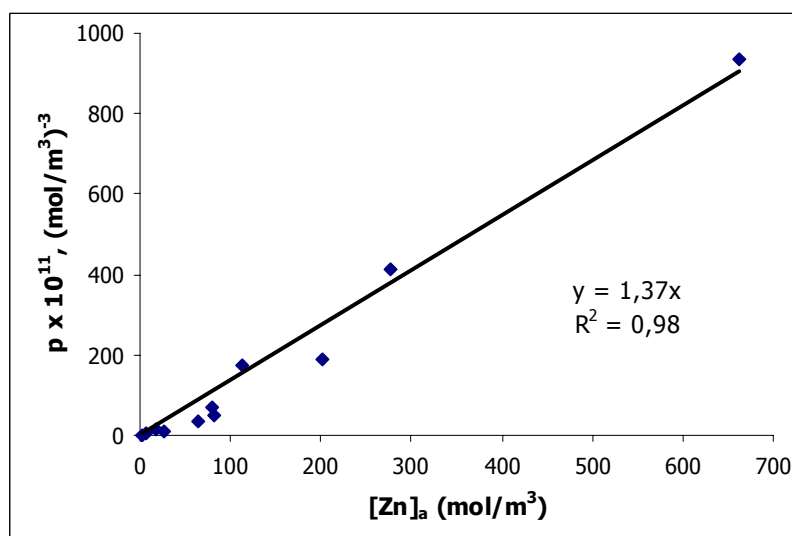


Figura 3-12. Ajuste del equilibrio de extracción de zinc(II) con TBP.

No existen referencias previas en cuanto a la obtención del parámetro de equilibrio. Sin embargo varios autores dan valores de coeficientes de distribución D. De acuerdo con la figura 3-11, la isoterma de equilibrio puede ser dividida en tres regiones con un coeficiente de distribución aparentemente constante. Para poder comparar los coeficientes de distribución de la literatura con los datos de equilibrio obtenidos en este trabajo, se determina D_{EX} en la region I de la isoterma graficada en la figura 3-11 obteniendo

$$D_{EX} = \frac{[\text{Zn}]_{org}}{[\text{Zn}]_{aq}} = 3,37; \quad r^2 = 0,91 \quad \text{3- 26}$$

valor muy cercano a 3,33 publicado por Niemczewska, et al., (2004), trabajando con una alimentación 0,31mol/L(20,27 g/L) Zn^{2+} , 0,55mol/L H^+ , y 5mol/L Cl^- (es decir, de composición media la que tenemos en la región I) y TBP puro.

Por tanto se concluye que a elevada acidez ($[Cl^-]_a \geq 1,6$ mol/L), y para bajas concentraciones de zinc(II) ($[Zn^{2+}]_a \leq 600$ mol/m³), el equilibrio de extracción con TBP puede ser descrito por el coeficiente de distribución mientras que para altas concentraciones de zinc(II) (> 600 mol/m³) es más adecuado describirlo por medio de la expresión de equilibrio.

3.2.3. ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO DE REEXTRACCIÓN

En el estudio del equilibrio de reextracción, se obtuvieron, para cerca del 90% de los casos, porcentajes de reextracción próximos a 100%. Para proceder al análisis del equilibrio, se trabaja sólo con los datos experimentales cuyos porcentajes de reextracción son menores al 90%. El resto se desprecian ya que la concentración de zinc(II) en la fase orgánica es tan pequeña que nos llevaría a errores. La figura 3-13 representa los datos del equilibrio de reextracción.

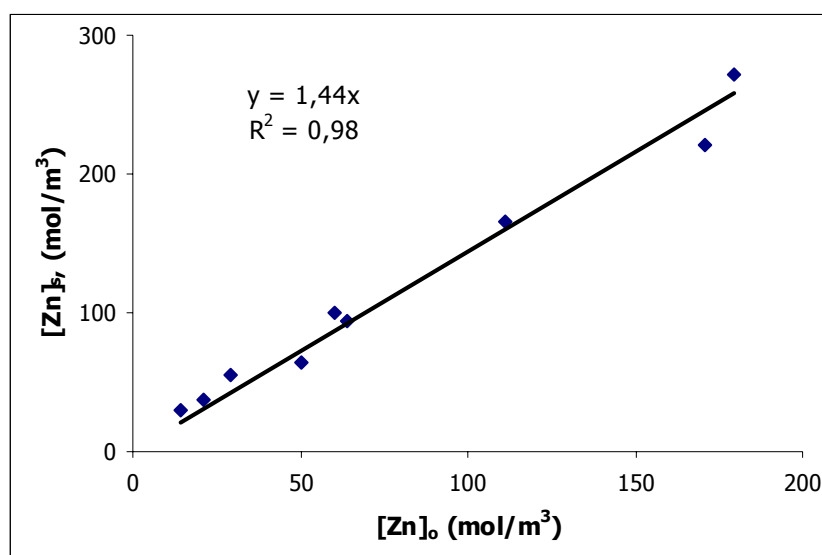


Figura 3-13. Concentración de zinc(II) en la fase orgánica frente a la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción, en el equilibrio.

Los datos de equilibrio se ajustan a una isoterma lineal de la forma,

$$[\text{Zn}]_{\text{aq}} = 1,44 \cdot [\text{Zn}]_{\text{org}}; \quad r^2 = 0,98 \quad \mathbf{3- 27}$$

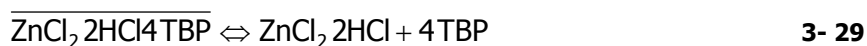
Por tanto, en este caso el equilibrio puede ser descrito por una isoterma lineal siendo el parámetro del equilibrio de reextracción $K_{\text{REEX}}=1,44$ [-].

Varios autores encontraron que el equilibrio de reextracción se puede describir mediante coeficientes de distribución. Cierpiszewski et al., (2002) estudiaron la reextracción del zinc(II) de TBP 100% con agua, cargando la fase orgánica previamente con zinc(II), poniéndola en contacto con una disolución 3,16 mol/L HCl, 0,9 mol/L Zn^{+2} y 1 mol/L Fe^{+2} . Se obtuvo una isoterma lineal de pendiente aproximadamente 1. Regel et al., (2001), determinaron la isoterma de reextracción usando como fase orgánica la resultante de contactar TBP100% con una fase acuosa 3,6 mol/L HCl, siendo la concentración de zinc(II) en la fase orgánica menor de 0,24 mol/L. La ecuación de la isoterma obtenida fue

$$[\text{Zn}]_{\text{aq}} = 1,13 \cdot [\text{Zn}]_{\text{org}} - 0,32; \quad r^2 = 0,99 \quad \mathbf{3- 28}$$

Por tanto, los resultados obtenidos se ajustan a la bibliografía.

Paralelamente, se procedió al estudio del equilibrio de reextracción como ecuación inversa a la correspondiente a la reacción de extracción obtenida previamente. Según la reacción de extracción anteriormente descrita, la reacción de reextracción será:



Caracterizada por el parámetro de equilibrio:

$$K'_{\text{REEX}} = \frac{\text{ZnCl}_2\text{2HCl} \cdot \text{TBP}^4}{\overline{\text{ZnCl}_2\text{2HCl4TBP}}} = \frac{\text{ZnCl}_2\text{2HCl} \cdot (\text{TBP}_0 - 4 \cdot \overline{\text{ZnCl}_2\text{2HCl4TBP}})^4}{\overline{\text{ZnCl}_2\text{2HCl4TBP}}} = \frac{\text{ZnCl}_2\text{2HCl}}{p} \quad \mathbf{3- 30}$$

La figura 3-14 representa la concentración de zinc(II) frente al parámetro p.

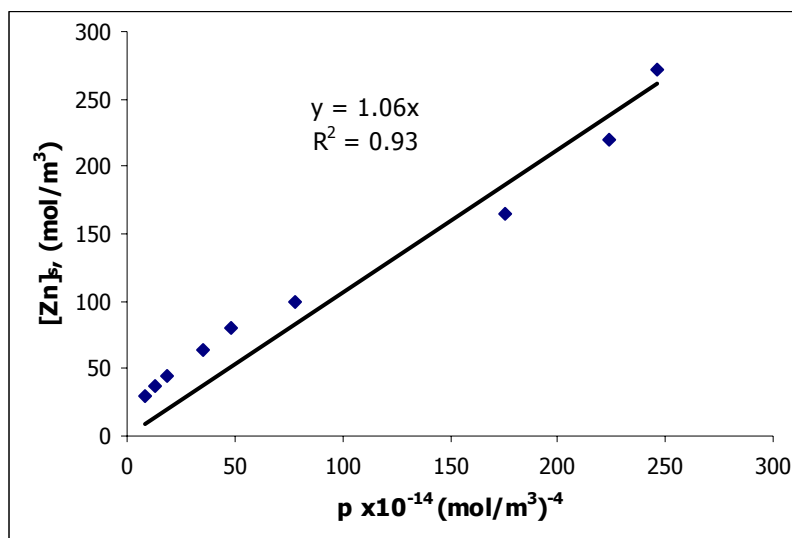


Figura 3-14. Ajuste lineal de la ecuación 3-30.

Aunque los datos de la figura 3-14 se ajusten a una línea recta, el valor de la pendiente es $m=1,06$ lo que conduce a un parámetro de equilibrio de reextracción $K'_{\text{REEX}}=1,06 \times 10^{14} \text{ (mol/m}^3\text{)}^4=106 \text{ (mol/L)}^4$ que es considerablemente mayor al que le corresponde como inversa de la constante del equilibrio de extracción:

$$K'_{\text{REEX}} = \frac{1}{K_{\text{EX}}} = 7,3 \cdot 10^{10} \text{ (mol/m}^3\text{)}^4 = 0,073 \text{ (mol/L)}^4 \quad \mathbf{3-31}$$

La diferencia puede ser atribuida a la diferencia de las características físico-químicas que existen entre la fase acuosa de alimentación (efluente de matriz muy compleja debido a la presencia de tensoactivos, jabones, gran acidez y presencia de numerosos metales) y la fase acuosa de reextracción (agua de red). Por lo tanto, se concluye que bajo las condiciones experimentales el equilibrio de reextracción es mejor descrito por la isoterma lineal $[\text{Zn}]_{\text{aq}} = 1,46 \cdot [\text{Zn}]_{\text{org}}$.