

**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<sup>a</sup> Fresnedo San Román San Emeterio

Junio 2006

**CAPÍTULO 4:**  
**EXTRACCIÓN – REEXTRACCIÓN**  
**DE ZINC(II) EN MFH**



## **4. EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II) EN MFH**

En este capítulo se aborda la separación-concentración de zinc(II) -de efluentes procedentes del proceso de galvanizado en caliente-, mediante la tecnología de extracción-reextracción no dispersiva en contactores de membranas con configuración de fibras huecas. En primer lugar se analiza la viabilidad de la recuperación del zinc(II) para su uso posterior en baños electrolíticos. A continuación, se aborda el estudio cinético de las etapas de extracción y reextracción, analizando la influencia de la concentración inicial de zinc(II) y de cloruros. Finalmente se desarrolla el modelo matemático que describe el proceso estudiado, determinándose el valor de los parámetros del modelo mediante la herramienta de estimación del software gPROMS empleado en la simulación del proceso.

### **4.1. ANÁLISIS DE VIABILIDAD DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ZINC(II)**

Los módulos de fibras huecas además de tener aplicación en la extracción no dispersiva (NDSX), también encuentran aplicaciones como contactores en otras tecnologías de separación con membranas como son: las membranas líquidas soportadas (SLM), las membranas líquidas contenidas (CLM) y la pertracción en emulsión (PE).

Como se ha explicado en el Capítulo 3, el TBP tiende a solvatar el agua y formar terceras fases, por lo que la extracción líquido-líquido no dispersiva para la recuperación de zinc(II) de efluentes ácidos se muestra como una alternativa ventajosa. Esta tecnología ha sido ampliamente descrita en la bibliografía, a lo largo de los últimos años, aplicada a la separación de numerosos compuestos, tales como metales (Urriaga et al., 2005; Dimitrov et al., 2002; Daiminger et al., 1996; Sholdenhof 2005; Ortiz et al., 2003; Venkateswaran, 2005), compuestos orgánicos (Pierre et al., 2001; Kertesz et al., 2005 a y b), ácidos (Kubisova et al., 2004; Hossain, 2005; Huang et al. 2004), etc.

Estudios recientes, en los que se ha trabajado con disoluciones sintéticas (de composición 11-150 g/L  $Zn^{2+}$ ; 5 mol/L Cl<sup>-</sup>; 1,8 mol/L HCl) confirman la buena separación de zinc(II) en medio HCl, utilizando TBP y agua como extractante y reextractante respectivamente (Kirschling et al., 2001; Torz et al. 2002, Torz et al., 2003) con la tecnología descrita previamente. Estos trabajos de extracción y reextracción se han utilizado en estudios previos a esta Tesis (Ortiz et al. 2004), en los que se analizó el proceso de depuración de efluentes contaminados procedentes de la industria de la galvanotecnia.

Como punto de partida en el estudio de este proceso, se analiza la viabilidad técnica del uso de módulos de fibras huecas para la separación selectiva de zinc(II) de un efluente en medio HCl, utilizando TBP y agua como agentes de extracción y reextracción respectivamente (seleccionados tras la revisión bibliográfica detallada en el Capítulo 3), de tal forma que el zinc(II) extraído permita su reutilización, por ejemplo, para su uso en baños electrolíticos cuya composición necesaria aproximada es la que se muestra en la tabla 4-1.

**Tabla 4-1. Composición media de los baños electrolíticos.**

Composición	Concentración (mg/L)	Concentración (mol/m <sup>3</sup> )
Zn	30.000	459
Fe	≤10	≤ 1,8x10 <sup>-1</sup>
Pb	≤4	≤1,9x10 <sup>-2</sup>
Cd	≤1	≤8,9x10 <sup>-2</sup>
Ni	≤4x10 <sup>-1</sup>	≤6,8 x10 <sup>-3</sup>
Co	≤4x10 <sup>-1</sup>	≤6,8 x10 <sup>-3</sup>
Cu	≤2x10 <sup>-1</sup>	≤3,1 x10 <sup>-3</sup>
HCl	4400-7300	120-200

Con el objetivo de analizar la viabilidad de la tecnología de extracción L-L en módulos de fibras huecas (MFH), se realizó un experimento (EXP 1) trabajando con el efluente de partida cuyas características se muestran en la tabla 2-1 (Capítulo 2): la concentración inicial de zinc(II) es de 1200 mol/m<sup>3</sup> y la concentración de cloruros 6,4 mol/L. El tiempo de operación fue 5 horas.

En la tabla 4-2 se recogen los valores de presiones y caudales con los que se han realizado los experimentos descritos en esta sección. En cada contactor de membranas, las fases acuosa y orgánica se hacen circular de tal forma que exista una sobrepresión entre 0,15 y 0,2 bar en el lado de la fase acuosa. El objetivo de la sobrepresión es estabilizar la interfase de contacto acuosa-orgánica en la boca de los poros de la membrana.

**Tabla 4-2. Condiciones de caudal y presión utilizadas en la experimentación**

	Fase acuosa de alimentación	Fase orgánica	Fase acuosa de reextracción
<b>Q (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,027-0,033	0,024-0,033	0,027-0,033
<b>P<sub>entrada</sub> (bar)</b>	0,45-0,5	0,3-0,35	0,45-0,5
<b>P<sub>salida</sub> (bar)</b>	0,45-0,5	0,3-0,35	0,45-0,5

El primer experimento (EXP 1) fue repetido tres veces con objeto de comprobar la reproducibilidad, obteniendo un error experimental menor del 5%.

Los resultados experimentales se muestran en la figura 4-1, la cual representa la evolución con el tiempo, de la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de la alimentación (Ca), fase orgánica (Co) y fase acuosa de reextracción (Cs).

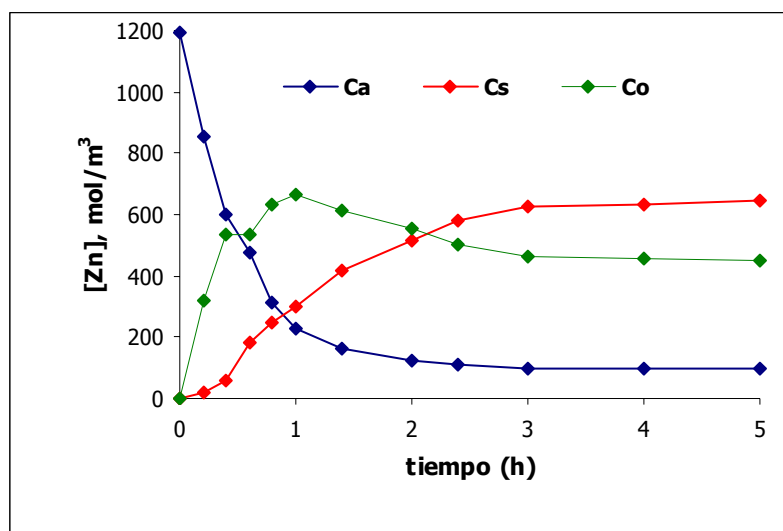


Figura 4-1. Resultados experimentales del análisis de viabilidad (EXP 1).

En la primera hora de operación la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación disminuye de forma casi lineal desde 1200 mol/m<sup>3</sup> hasta alcanzar un valor aproximado de 200 mol/m<sup>3</sup>. A continuación, la velocidad de extracción disminuye hasta las 3 horas de operación, donde la concentración de zinc(II) permanece constante entorno al valor de 100 mol/m<sup>3</sup>. El porcentaje de zinc(II) extraído tras 3 horas de operación es del 92%.

En el caso de la fase acuosa de reextracción, la evolución de la concentración de zinc(II) aumenta de forma casi lineal durante las dos primeras horas hasta alcanzar una concentración de 500 mol/m<sup>3</sup>. El área de membrana y por tanto, la interfase de contacto, es la misma en la etapa de extracción que en la de reextracción, por lo que se puede concluir que la velocidad de transferencia de zinc(II) en la etapa de reextracción es más lenta que en la etapa de extracción. A partir de las 3 horas, la concentración de zinc(II) en la fase de reextracción permanece constante entorno a un valor de 600 mol/m<sup>3</sup>. El porcentaje de reextracción alcanzado en las tres primeras horas de operación es de un 52%, observándose que la eficacia de la etapa de reextracción es menor que la de la etapa de extracción.

La evolución de la concentración de zinc(II) en la fase orgánica, muestra la combinación de las tendencias de las etapas de extracción y de reextracción

descritas anteriormente. Se observa cómo a medida que el zinc(II) es extraído, la fase orgánica se carga hasta alcanzar un máximo tras una hora de operación. A continuación, la fase orgánica se descarga, a medida que se transfiere zinc(II) a la fase de reextracción, hasta alcanzar un valor aproximado de  $460 \text{ mol/m}^3$ , valor en el que permanece constante.

Además de estudiar la evolución de la concentración de zinc(II) en las tres fases, también se analizó la evolución del pH en las fases acuosas de alimentación y de reextracción. Durante la experimentación, el pH en la fase de alimentación se mantiene en valores cercanos a cero, mientras que el pH en la fase de reextracción presenta la evolución que se muestra en la figura 4-2.

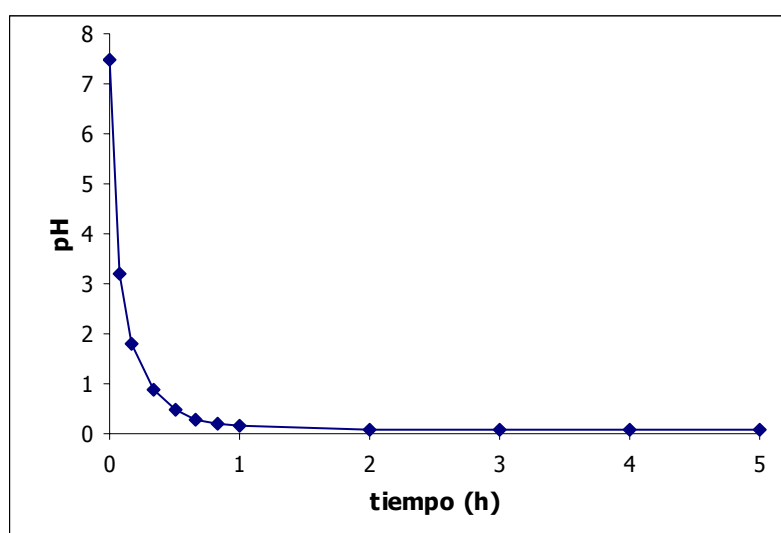


Figura 4-2. Evolución de pH en la fase acuosa de reextracción con el tiempo (EXP1).

Se observa que el pH desciende bruscamente desde el valor del pH del agua, en torno a 7, hasta alcanzar a las 2 horas valores entorno a 0 (valor que indica la extremada acidez de la fase). La evolución del pH es similar a la evolución de la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación. El hecho de que el pH de la fase de reextracción descienda, confirma el transporte de HCl desde la fase de alimentación a la fase de reextracción, tal y como se ha descrito en el Capítulo 3 en los apartados 3.2.2 y 3.3.3.



Una vez comprobada la viabilidad del proceso, se analizó la composición de la fase acuosa de reextracción, con el objetivo de comprobar si la fase obtenida cumple la composición promedio necesaria en los baños electrolíticos. La tabla 4-3 recoge la composición de la fase acuosa de reextracción del experimento anterior (EXP 1) así como la composición de referencia de un baño electrolítico.

**Tabla 4-3. Composición de la fase acuosa de reextracción del experimento EXP 1, y composición aproximada de los baños electrolíticos de zinc(II).**

COMPOSICIÓN	Concentración en la Reextracción (mol/m <sup>3</sup> )	Concentración promedio del Baño (mol/m <sup>3</sup> )
<b>Zn</b>	<b>630</b>	<b>459</b>
<b>Fe</b>	<b>0,3</b>	<b>0,18</b>
Pb	2,3x10 <sup>-2</sup>	1,9x10 <sup>-2</sup>
Cd	5,7x10 <sup>-3</sup>	8,9x10 <sup>-2</sup>
Ni	3,4x10 <sup>-3</sup>	6,8x10 <sup>-3</sup>
Co	1,7x10 <sup>-4</sup>	6,8x10 <sup>-3</sup>
Cu	3,8x10 <sup>-3</sup>	3,1x10 <sup>-3</sup>
pH	2,5	~1

Los datos presentados muestran la viabilidad de la tecnología para la recuperación de zinc(II) de efluentes ácidos y su posterior uso en baños electrolíticos. La concentración de zinc(II) obtenida es superior a la necesaria y las trazas de metales son menores que los valores promedio permitidos en el baño. En el caso del hierro, su concentración es algo mayor que la especificada.

De acuerdo a estos resultados preliminares, el primer objetivo planteado se considera alcanzado, ya que el sistema propuesto, basado en extracción no dispersiva, es viable para la separación de zinc(II) de un efluente tóxico y complejo

-resultante de mezclas de efluentes de distintas etapas de un proceso de galvanizado en caliente- para su posterior uso en baños electrolíticos, empleando contactores de fibras huecas, una fase orgánica formada por TBP 100%, y utilizando como agente de reextracción agua de red.

## 4.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II) EN MÓDULOS DE FIBRAS HUECAS

En esta sección se estudia el análisis de la influencia de la concentración inicial de zinc(II) y de cloruros contenidos en el efluente, en la velocidad del proceso de extracción y reextracción para posteriormente desarrollar el modelo matemático que permita describir el proceso.

Para el análisis cinético, se ha trabajado con diferentes concentraciones iniciales de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación, mediante dilución del efluente de partida. Considerando la disminución de la concentración de cloruros al diluir el efluente inicial, se ha realizado un experimento adicional con baja concentración de zinc(II) ( $150 \text{ mol/m}^3$ ) pero con adición de HCl de tal forma que la concentración de cloruros alcance el valor de  $2 \text{ mol/L}$ , evitando la influencia de la concentración de esta especie en la velocidad del proceso. La tabla 4-4 recoge las características y concentraciones de las fases de alimentación utilizadas en los experimentos EXP 1 - EXP 5.

**Tabla 4-4. Composición de la fase de alimentación empleada en los experimentos EXP 1 – EXP 5.**

Experimento	Dilución del efluente de partida	$[\text{Zn}]_{a,\text{inicial}}$ $\text{mol/m}^3$	$[\text{Cl}^-]_{a,\text{inicial}}$ $\text{mol/L}$
EXP 1	0	1200	6,4
EXP 2	1/2	600	3,2
EXP 3	1/4	300	1,6
EXP 4	1/8	150	0,8
EXP 5	~ dilución 1/8 + 90mL HCl	150	2

Las condiciones de presión y caudal con las que se han realizado los experimentos se encuentran detalladas en la tabla 4-2.

Los experimentos EXP 1 al EXP 5 se realizaron por triplicado; en los dos primeros se utilizó una fase orgánica limpia, mientras que el tercero se realizó con la fase orgánica empleada en el experimento anterior.

Los resultados obtenidos, en el caso de la utilización de fase orgánica nueva, se muestran en las figuras 4-3 a 4-7.

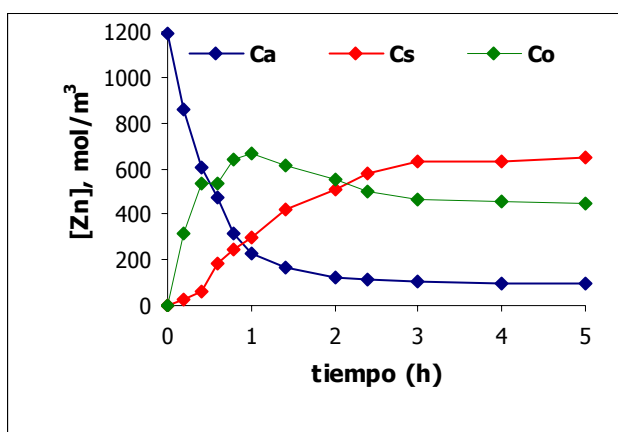


Figura 4-3. Evolución de la concentración de zinc(II) con el tiempo en el EXP 1.

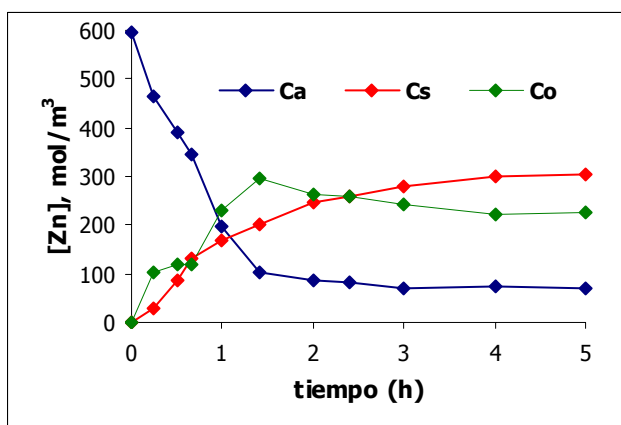


Figura 4-4. Evolución de la concentración de zinc(II) con el tiempo en el EXP 2.

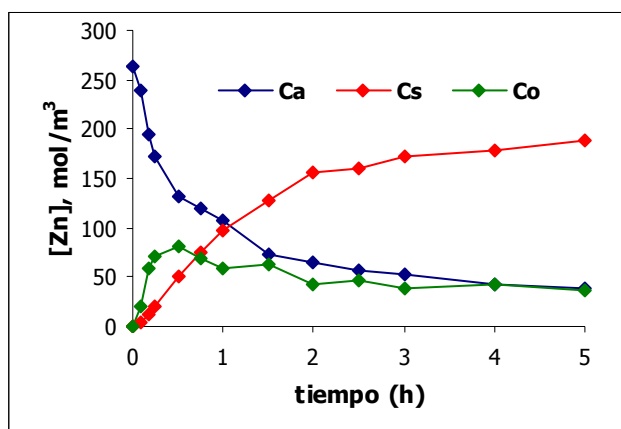


Figura 4-5. Evolución de la concentración de zinc(II) con el tiempo en el EXP 3.

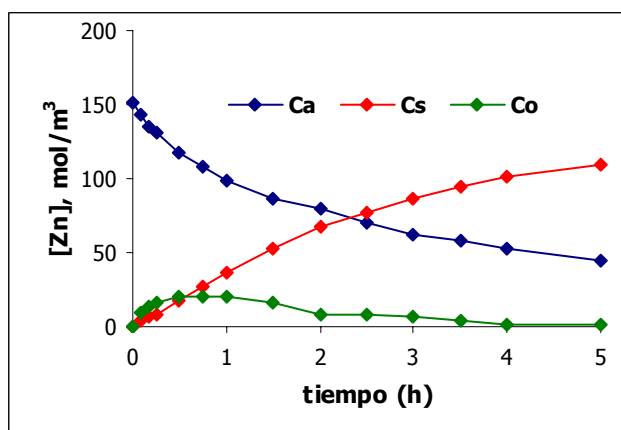


Figura 4-6. Evolución de la concentración de zinc(II) con el tiempo en el EXP 4.

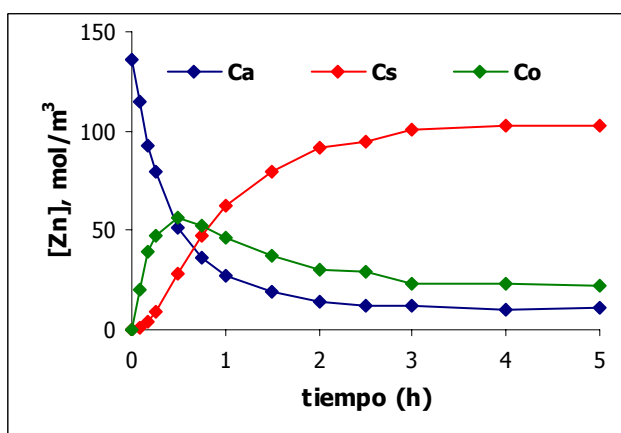


Figura 4-7. Evolución de la concentración de zinc(II) con el tiempo en el EXP 5.

Como se observa en las figuras 4-3, 4-4, 4-5 y 4-7, partiendo de fases acuosas de alimentación con alta concentración de cloruros (6,4 – 1,6 mol/L), el 90% de la extracción se realiza durante la primera hora de operación. En el caso de la fase acuosa de reextracción, es durante las dos primeras horas cuando se produce casi el 90% de la reextracción. En la fase acuosa de alimentación, la pendiente de la curva de extracción es mayor que la de la etapa de reextracción, indicando que la velocidad de la extracción es mayor que la de la reextracción. En cuanto a las fases orgánicas, todas ellas tienen un máximo de concentración de zinc(II), tras el cual se descargan pero no completamente.

Sin embargo, para bajas concentraciones de cloruros, estas tendencias son diferentes. Las figuras 4-6 y 4-7 muestran los datos experimentales obtenidos para una misma concentración inicial de zinc(II) ( $150 \text{ mol/m}^3$ ), pero diferente concentración de cloruros (0,8 y 2 mol/L, respectivamente). Se observa que para una concentración de cloruros 0,8 mol/L, las curvas de concentración tanto en la fase de alimentación como de reextracción, obtenidas en función del tiempo, tienen menor pendiente, aproximándose a una recta en las cuatro primeras horas de operación. En cuanto a la fase orgánica, se observa que en ese mismo tiempo se ha descargado completamente, siendo la reextracción de zinc(II) casi completa (~100%).

La tabla 4-5 muestra las concentraciones finales alcanzadas en cada experimento en las fases acuosas, así como los porcentajes de extracción y reextracción obtenidos.

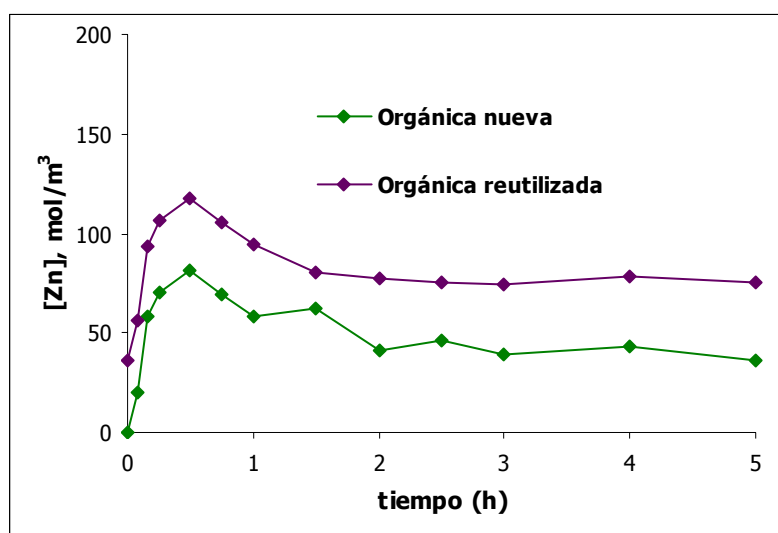
**Tabla 4-5. Concentraciones finales alcanzadas en cada experimento en las fases acuosas de alimentación (a) y reextracción (s). Porcentajes de extracción y reextracción.**

Experimento	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>inicial</sub> (mol/L)	[Zn] <sub>a,inicial</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	[Zn] <sub>a,final</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	[Zn] <sub>s,final</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	% Extracción	% Reextracción
EXP 1	6,4	1192	100	645	92	59
EXP 2	3,2	596	69	303	88	57
EXP 3	1,6	263	39	188	85	84
EXP 4	0,8	151	45	109	62	99
EXP 5	2	136	11	102	92	83

Se observa que los porcentajes de extracción se encuentran entorno al 85-90%, independientemente de la concentración inicial de zinc(II) (experimentos EXP 1-2-3 y 5). Sin embargo para concentraciones bajas tanto de zinc(II) como de cloruros (EXP 4), la extracción de zinc(II) disminuye al 60%. Como se ha descrito en el Capítulo 3, al disminuir la concentración de cloruros (hasta un valor de 0,8 mol/L), existe un cambio en el complejo formado, y por tanto un cambio en el mecanismo de extracción, lo que se traduce en diferentes valores de las concentraciones de equilibrio. Así, para una misma concentración inicial de zinc(II), (aproximadamente 150 mol/m<sup>3</sup>), el porcentaje de extracción disminuye al disminuir la concentración de cloruros, tal y como se recoge en la bibliografía (Regel et al., 2002a).

Respecto a los porcentajes de reextracción, no se observa una tendencia clara de la influencia de la concentración inicial de zinc(II). Sin embargo, de manera análoga a la etapa de extracción, destaca la diferencia de comportamiento del experimento EXP 4, en el que se obtiene un porcentaje de reextracción cercano al 100%. Referencias bibliográficas como las de Regel et al. (2002a), determinan que en este tipo de procesos, el porcentaje de reextracción se ve favorecido por la baja concentración de cloruros.

En los experimentos replicados reutilizando la fase orgánica, las concentraciones de zinc(II) alcanzadas, tanto en la fase de alimentación como en la de reextracción, fueron iguales. En el caso de la fase orgánica, la concentración de zinc(II) mostró un comportamiento diferente. A modo de ejemplo, se muestra la figura 4-8, que presenta una comparación entre las concentraciones de zinc(II) en la fase orgánica, obtenidas partiendo de una fase orgánica limpia y otra reutilizada.



**Figura 4-8. Evolución de la concentración de zinc(II) en la fase orgánica nueva y reutilizada, con el tiempo, para el EXP 3.**

Como se observa en la figura 4-8, la acumulación de zinc(II) con el tiempo tiene la misma tendencia; la diferencia se encuentra en la concentración inicial de zinc(II) en la fase orgánica: los experimentos con la fase orgánica reutilizada comienzan con concentración inicial de zinc(II) acumulada del experimento anterior.

De manera análoga al experimento de viabilidad, se analizó la evolución del pH en la fase acuosa de reextracción. Los datos obtenidos para los diferentes experimentos se muestran en la figura 4-9.



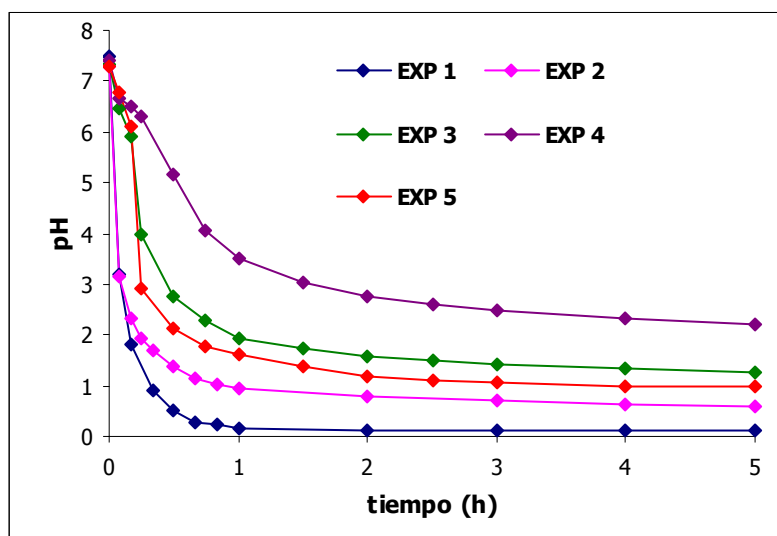


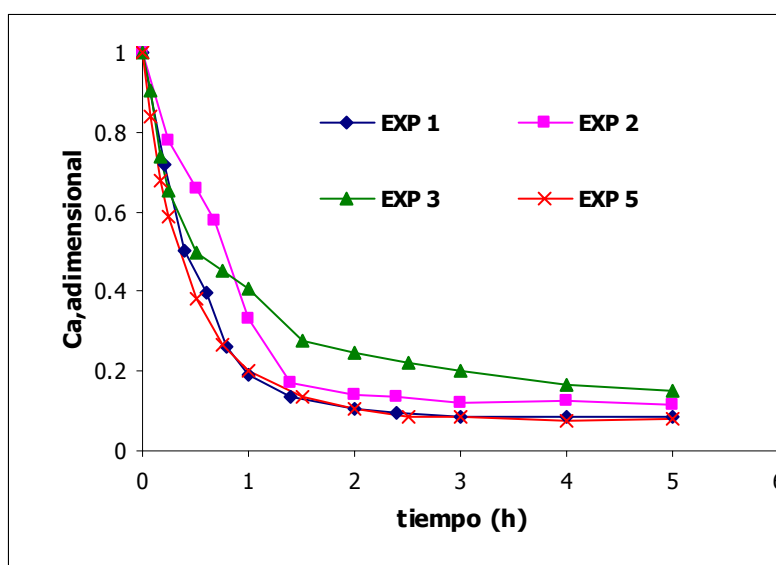
Figura 4-9. Evolución del pH en la fase acuosa de reextracción para los EXP 1 – 5.

La evolución del pH con el tiempo sigue la tendencia de la evolución de la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación. Los valores finales del pH mantienen una relación con las diluciones aplicadas a la fase acuosa de alimentación, excepto en el caso del experimento en el que se añadió HCl (EXP 5). Al diluir el efluente de partida, el pH alcanzado en la fase acuosa de reextracción es mayor, lo cual quiere decir que los protones transportados son menos, análogamente a la reextracción de zinc(II), tal y como describe el mecanismo desarrollado en el apartado 3.2.3 del Capítulo 3.

Una vez estudiada la evolución con el tiempo de la concentración de zinc(II) en cada una de las tres fases, así como la evolución del pH de la fase acuosa de reextracción, se analiza la influencia de la concentración inicial de zinc(II) en la velocidad del proceso de extracción.

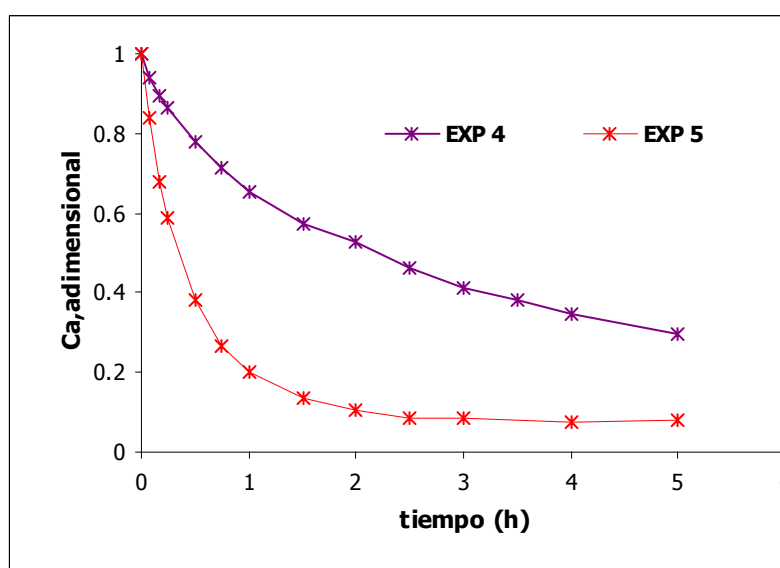
### **Influencia de la concentración inicial de zinc(II) y de cloruros en la velocidad de extracción**

Para analizar la influencia de la concentración inicial de zinc(II) en la velocidad del proceso de extracción, se representan los datos de concentración adimensional de los experimentos 1, 2, 3 y 5 frente al tiempo (figura 4-10).



**Figura 4-10. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación. Experimentos EXP1-2-3 y 5.**

En la figura 4-11, se realiza una comparación de las curvas cinéticas adimensionales de extracción de zinc(II), obtenidas partiendo de fases acuosas de alimentación con la misma concentración de zinc(II) ( $150 \text{ mol/m}^3$ ) pero diferente concentración inicial de cloruros ( $0,8$  y  $2 \text{ mol/L}$ ), es decir, se comparan los datos obtenidos en los experimentos EXP 4 y EXP 5 respectivamente.



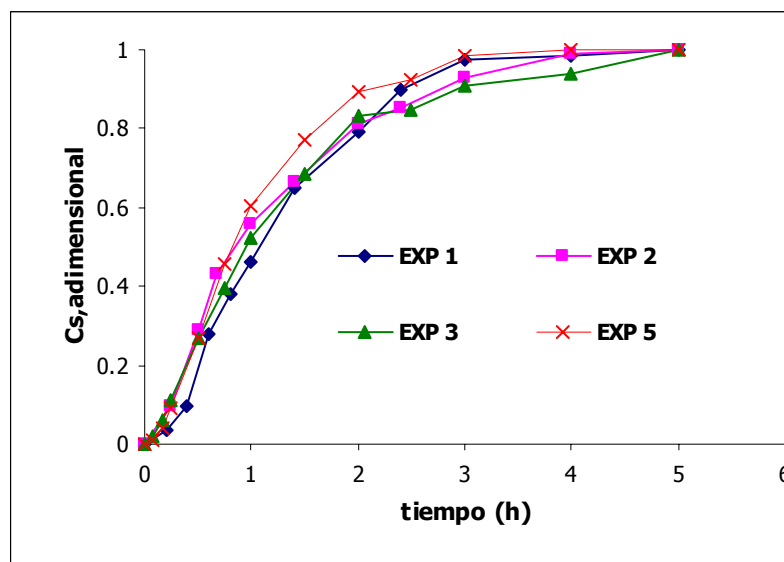
**Figura 4-11. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación. Experimentos EXP 4 y 5.**

Como se muestra en la figura 4-10, la velocidad de extracción en los experimentos EXP 1-2,-3 y 5 es la misma concluyendo que no hay influencia de la concentración inicial de zinc(II). Sin embargo, en la figura 4-11, se muestra que para una misma concentración inicial de zinc(II) y diferente concentración de cloruros, la velocidad de extracción se ve favorecida con el aumento en la concentración de cloruros.

### **Influencia de la concentración inicial de zinc(II) y de cloruros en la velocidad de reextracción**

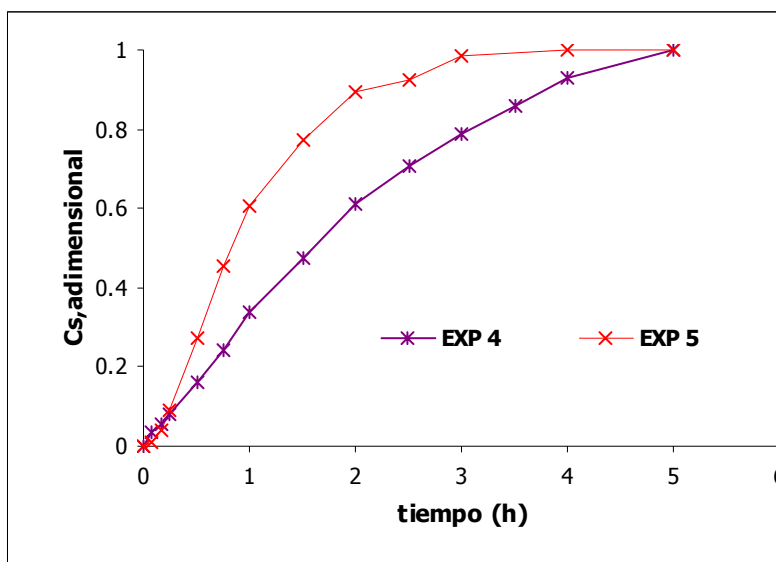
Análogamente a como se ha procedido con el proceso de extracción, se representan los datos de concentración adimensional, dividiendo la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción entre la concentración final de zinc(II) alcanzada en esta misma fase.

La figura 4-12 muestra los resultados obtenidos partiendo de alimentaciones con alta concentración de cloruros (1,6-6,4 mol/L).



**Figura 4-12. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción. Experimentos EXP 1-2-3 y 5.**

La figura 4-13 representa la comparación de los datos obtenidos partiendo de una alimentación con la misma concentración de zinc(II) ( $150 \text{ mol/m}^3$ ) pero diferente concentración de cloruros ( $0,8$  y  $2 \text{ mol/L}$ ), es decir, se comparan los experimentos EXP 4 y EXP 5 respectivamente.



**Figura 4-13. Evolución con el tiempo de la concentración adimensional de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción. Experimentos EXP 4 y 5.**

De forma análoga a la etapa de extracción, la velocidad de reextracción se muestra independiente de la concentración inicial de zinc(II) para altas concentraciones de cloruros (figura 4-12), mientras que para concentraciones  $0,8 \text{ M Cl}^-$  (EXP4), la pendiente de la curva y por tanto la velocidad de reextracción disminuye, tal y como se muestra en la figura 4-13. La diferencia observada entre las dos curvas de la figura 4-13 es atribuida fundamentalmente a la diferente velocidad de la etapa de extracción en los experimentos 4 y 5 (figura 4-11).

### **4.3. MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN-REEXTRACCIÓN DE ZINC(II)**

En los dos apartados anteriores se ha realizado el estudio de viabilidad y análisis cinético del proceso de separación-concentración de zinc(II) de efluentes ácidos, mediante la tecnología de extracción líquido-líquido no dispersiva en módulos de fibras huecas microporosas. A continuación, se presenta el modelo matemático que permite describir el proceso. Para plantear el modelo matemático del sistema con el que se ha trabajado hay que considerar el elemento o soporte sobre el cual se produce el transporte de materia (en este caso los contactores de fibras huecas) las fases fluidas, y el modo de circulación de las fases dentro de los contactores.

En la extracción líquido-líquido no dispersiva en módulos de fibras huecas, el transporte de materia ha sido ampliamente estudiado por autores como Prasad y Sirkar, (1988); Yang y Cussler, (1986); Wickramasinghe et al., (1992), Ortiz et al., (1996a, 1996b). Sin embargo, hasta ahora, no se ha propuesto en la bibliografía el modelo matemático y parámetros que describan la separación-concentración de zinc(II), de efluentes ácidos reales, trabajando con TBP y agua como extractante y reextractante respectivamente. En los trabajos de Torz et al. 2002 y 2003, se presentan modelos matemáticos simplificados que intentan describir el proceso. Para validar el modelo, utilizan datos experimentales obtenidos partiendo de disoluciones sintéticas. En la etapa de extracción consiguen ajustes aceptables, aunque no así para la etapa de reextracción.

El modelo matemático que se describe a continuación plantea los balances de materia del zinc(II) en las distintas fases fluidas y contactores utilizados, resultando una serie de expresiones matemáticas (ecuaciones diferenciales y algebraicas) que engloban el conjunto de variables y parámetros característicos del proceso. Estos parámetros, se obtienen por comparación del modelo matemático con los resultados experimentales que han sido presentados en el apartado 4.2.

El modelo matemático contiene los balances de materia referidos a la especie química que reacciona, incluyéndose dos tipos de ecuaciones para cada fase (Semmens et al., 1989; Urtiaga et al. 1990):

- Las que describen la variación de la concentración de soluto con el tiempo y con la posición axial  $z$ , en los módulos de fibras huecas. Dichas ecuaciones se obtienen al aplicar la ley de la conservación de materia al soluto en cada módulo y fase.
- Las que describen la variación de la concentración del soluto en los tanques agitados, cuando la fase correspondiente está continuamente en recirculación para su homogeneización. Estas ecuaciones se obtienen aplicando el balance de materia a los tanques agitados.

#### **4.3.1. BALANCES DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE FIBRAS HUECAS**

En los balances de materia desarrollados para las fases que circulan a través del módulo, se considera que las especies complejas que forma el zinc(II) y los iones cloruro en la fase acuosa de alimentación que circula por el interior de las fibras (representado por simplicidad como  $Zn_a^{2+}$ ), entran en el módulo transportándose axialmente por convección. Así mismo, mientras se transportan axialmente, se difunden radialmente hasta alcanzar la interfase de contacto con la fase orgánica, en la boca de los poros de las fibras huecas, donde tiene lugar la reacción de extracción formándose el complejo organometálico  $\overline{ZnCl_2 \cdot 2HCl \cdot 4TBP}$ , el cual de ahora en adelante será referido como  $\overline{Zn}$ . Éste difunde a través de la fase orgánica contenida en el poro hasta alcanzar el seno de la fase orgánica que inunda y circula el espacio existente entre las fibras y la carcasa.

La concentración del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección de flujo, por lo que el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento de volumen diferencial (Li et al. 1994). La variación de la concentración con la posición es debida tanto a un movimiento de convección forzada como a un proceso de difusión en sentido perpendicular a la dirección del flujo, como se muestra en la figura 4-14.

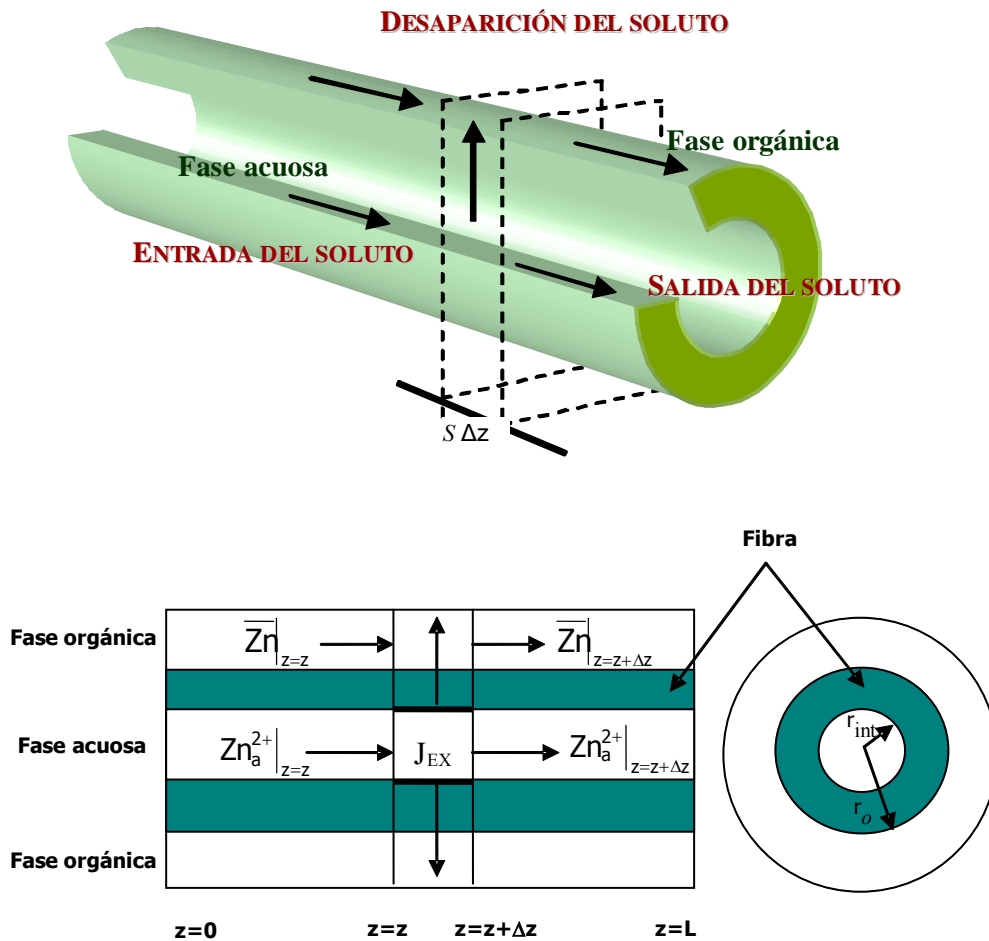


Figura 4-14. Esquema del balance de materia desarrollado para una fibra.

Para el planteamiento del balance de materia se define un elemento de volumen infinitesimal en el módulo, de longitud  $\Delta z$  y sección  $s$  como se muestra en el esquema anterior. Aplicando la ley de la conservación de la materia al soluto zinc(II) en el volumen  $s \Delta z$  durante un intervalo  $\Delta t$ , se obtiene:

$$(\text{acumulación de } Zn_a^{2+}) = (\text{entrada de } Zn_a^{2+}) - (\text{salida de } Zn_a^{2+}) - (\text{desaparición de } Zn_a^{2+}) \quad 4-1$$

Las hipótesis que se han tenido en cuenta al desarrollar los balances de materia que describen el proceso de extracción-reextracción de las especies aniónicas de zinc(II) en módulos de fibras huecas se resumen a continuación:

- Se considera movimiento del fluido en la dirección 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 para las tres corrientes, de manera 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.

Matemáticamente el balance de materia descrito en la expresión 4-1 se puede expresar de acuerdo a la ecuación 4-2,

$$(C_a|_{t+\Delta t} - C_a|_t) \cdot (s\Delta z) = C_a|_z \cdot s \cdot v_a \cdot \Delta t - C_a|_{z+\Delta z} \cdot s \cdot v_a \cdot \Delta t - 2\pi r \Delta z J_{EX} \cdot \Delta t \quad 4-2$$

siendo:

$C_a$ : concentración del complejo aniónico de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación  $Zn_a^{2+}$ , (mol/m<sup>3</sup>).

$s$ : la sección transversal del elemento donde se realiza el balance de materia,  $s = \pi r_{int}^2$  (m<sup>2</sup>).

$r$ : el radio de la fibra, siendo  $r = r_{int}$  interior de las fibras,  $r = r_o$  exterior de las fibras, (m).

$v_a$ : la velocidad lineal media de la fase acuosa (m/h).



$J_{EX}$ : representa la cantidad de soluto transferido a través de la fase acuosa por difusión por unidad de tiempo y por unidad de área, (mol/h.m<sup>2</sup>)

El primer término de la ecuación 4-2 representa la cantidad de soluto que se acumula en el elemento de volumen infinitesimal. El segundo y tercer términos indican la cantidad de materia que entra y sale, al elemento considerado, por convección y el último término muestra la cantidad de materia que se va del elemento diferencial debido al proceso de difusión del soluto.

La velocidad de circulación del soluto no varía en el interior de la fibra. Como  $\Delta z$  y  $s$  son constantes, dividiendo la ecuación 4-2 entre  $s\Delta z$  y  $\Delta t$  y considerando el límite cuando  $\Delta z \rightarrow 0$ , y  $\Delta t \rightarrow 0$ , la ecuación 4-2 se puede expresar como:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = -v_a \cdot \frac{\partial C_a}{\partial z} - \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{EX} \quad \mathbf{4-3}$$

De igual forma, se realiza el balance de materia a la especie complejo zinc-extractante contenida en la fase orgánica que circula por la carcasa en el módulo de extracción y en contracorriente con respecto a la fase acuosa de alimentación, resultando la ecuación 4-4.

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = v_o \cdot \frac{\partial C_o}{\partial z} + \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{EX} \quad \mathbf{4-4}$$

siendo:

$C_o$ : concentración de complejo metal-extractante,  $\overline{Zn}$ , en la fase orgánica.

$v_o$ : velocidad lineal media de la fase orgánica (m/h).

Aplicando el mismo desarrollo y consideraciones que en la fase acuosa de extracción, se describen los balances de materia tanto a la especie  $\bar{Zn}$  como a la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción,  $Zn_s^{2+}$ , obteniendo las ecuaciones 4-5 y 4-6 respectivamente.

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -v_s \cdot \frac{\partial C_s}{\partial z} + \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{REEX} \quad \mathbf{4-5}$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = v_o \cdot \frac{\partial C_o}{\partial z} - \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{REEX} \quad \mathbf{4-6}$$

siendo:

$C_s$ : concentración del complejo aniónico de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción  $Zn_s^{2+}$ , (mol/m<sup>3</sup>).

$v_s$ : velocidad lineal media de la fase de reextracción (m/h).

$J_{REEX}$ : representa la cantidad de soluto transferido a través de la fase acuosa por difusión por unidad de tiempo y por unidad de área, en el proceso de reextracción, (mol/h.m<sup>2</sup>).

Por lo tanto, las ecuaciones 4-3 a 4-6 muestran los balances de materia al soluto en una fibra, donde J representa el flujo de transporte de materia por difusión de una fase a otra a través de la membrana microporosa.

Hay que tener en cuenta que en el sistema experimental las tres fases circulan en modo recirculación, y en las condiciones en las que se han desarrollado los experimentos el tiempo de residencia de cada una de las tres fases en los tanques de acumulación es 12 veces superior al tiempo de residencia en los módulos. De esta forma se puede considerar que el sistema opera en un estado pseudo-estacionario, por lo que la variación de la concentración de zinc(II) con el

tiempo en los módulos se puede despreciar frente a la variación de la concentración de zinc(II) en la dirección axial dentro de los módulos.

$$\frac{dC}{dt} \ll v \cdot \frac{dC}{dz} \quad \mathbf{4-7}$$

Por lo tanto, los balances de materia al soluto en las tres fases en los dos módulos de fibras huecas, quedarán:

- *Módulo de extracción:*

$$v_a \cdot \frac{dC_a}{dz} = -\frac{2\pi r}{s} \cdot J_{EX} \quad \mathbf{4-8}$$

$$v_o \cdot \frac{dC_o}{dz} = -\frac{2\pi r}{s} \cdot J_{EX} \quad \mathbf{4-9}$$

- *Módulo de reextracción:*

$$v_s \cdot \frac{dC_s}{dz} = \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{REEX} \quad \mathbf{4-10}$$

$$v_o \cdot \frac{dC_o}{dz} = \frac{2\pi r}{s} \cdot J_{REEX} \quad \mathbf{4-11}$$

### 4.3.2. BALANCES DE MATERIA A LOS TANQUES AGITADOS

Para realizar el balance de materia a las especies de zinc(II) en los tanques de la fase de alimentación, fase orgánica y fase de reextracción, se consideran condiciones de mezcla perfecta, por lo que el cambio de concentración del soluto con el tiempo se puede expresar a través de la ecuación:

$$V^T \cdot \frac{dC^T}{dt} = F \cdot (C_{in}^T - C_{out}^T) \quad 4-12$$

siendo la condición inicial:

$$t=0 \quad C^T = C_{inicial} \quad 4-13$$

donde:

$C^T$ : concentración de soluto en el tanque, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{in}^T$ : concentración del soluto a la entrada del tanque, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{out}^T$ : concentración del soluto a la salida del tanque, (mol/m<sup>3</sup>).

$V^T$ : volumen que ocupa la disolución en el tanque correspondiente a cada fase.

F: caudal de la fase acuosa u orgánica, según corresponda, (m<sup>3</sup>/h).

### **Ecuaciones de conexión**

Como aproximación se considera que en un determinado instante de tiempo, la concentración de zinc(II) a la salida del correspondiente tanque es igual a la concentración de zinc(II) que entra al módulo, y que la concentración de la especie a la salida del módulo es igual a su concentración

a la entrada del tanque. Esta conexión se expresa matemáticamente mediante las siguientes condiciones de contorno:

$$z = 0 \quad C^T = C_{z=0}^m \qquad z = L \quad C^T = C_{z=L}^m \qquad \mathbf{4-14}$$

Esta aproximación equivale a considerar despreciables los tiempos muertos de circulación entre los tanques y los módulos, y se cumple en el sistema bajo estudio, ya que los tiempos muertos de conexión son despreciables respecto a los tiempos de residencia de los fluidos en tanques y contactores.

#### **4.3.3. CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE MATERIA EN LOS CONTACTORES DE FIBRAS HUECAS**

En el proceso de extracción-reextracción en módulos de fibras huecas se producen dos fenómenos de transporte de materia acoplados: la difusión y la reacción química. Por tanto, la velocidad global del proceso estará determinada por la velocidad de cada una de las etapas que contribuyen al transporte global. 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 del transporte de materia por difusión (Alonso et al., 1993; Flett et al., 1993).
- **Mixto**, cuando la velocidad del transporte de materia y la velocidad de la reacción influyen en la misma medida (Ortiz et al., 1988a y b; Yoshizuka et al., 1995; Danesi et al., 1984).

En este trabajo, y partiendo de las hipótesis realizadas en estudios previos del mismo grupo de investigación, se considera que la reacción entre los complejos aniónicos de zinc(II) y el extractante es muy rápida, (Breembroek, et al, 1998,

Alonso et al., 1997, Ortiz et al., 2001a) tomando como buena aproximación para el desarrollo del modelo matemático que es instantánea y gobernada por el equilibrio químico. Por lo tanto se considera que el sistema se encuentra en **régimen difusional**.

Cuando se considera régimen difusional, en el sistema se desarrollan tres resistencias individuales: la resistencia al transporte de materia en la fase acuosa de alimentación, en la membrana y en la fase orgánica. Son numerosos los autores que han propuesto modelos matemáticos para diferentes sistemas soluto-extractante-reextractante, en MFH, basado en las tres resistencias en serie (Prasad y Sirkar 1988, 1990a, Yun et al., 1992, 1993; Juang et al., 2002; Daiminger et al., 1996; Gawronski y Wrzesinska, 2000; y Yang et al., 1996). Sin embargo, en la mayoría de los estudios, uno de los coeficientes de transporte de materia es mucho más pequeño que los otros y ejerce la mayor influencia en la cinética del proceso. En la bibliografía, se encuentran modelos matemáticos para la extracción líquido-líquido de diferentes solutos, que consideran como etapa controlante la difusión de la especie a través de los poros de la membrana (Basu et al., 1990; Coelho et al., 1997; Yang y Cussler, 1996). Hay que tener en cuenta que si la reacción química que se produce en la interfase es muy rápida (régimen difusional), la resistencia en la membrana puede limitar el transporte global para caudales de las fases acuosas y orgánica elevados (Yahng y Cussler, 1996). En esta línea, el grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis, "Procesos Avanzados de Separación" perteneciente a la Universidad de Cantabria, ha desarrollado numerosos trabajos (Alonso et al., 1994, 1996; Ortiz et al., 1996a, b; González 1998, Calzada 2004, Eliceche et al., 2000; San Román, 1999, etc).

Como se ha mencionado anteriormente, Torz et al. 2002, desarrollaron un modelo matemático, para la recuperación de zinc(II) en medio HCl, con MFH utilizando TBP y agua como agente extractante y reextractante respectivamente, basado en las ecuaciones fundamentales propuestas por este grupo de investigación, y teniendo en cuenta coeficientes globales de transporte de materia. Torz et al. (2002), definen el gradiente impulsor como la diferencia entre la concentración de zinc(II) en el tanque de alimentación a cada valor de tiempo y la concentración de zinc(II) al final del proceso, cuando ésta ya está estabilizada en un

valor. Sin embargo, para una mejor descripción del sistema, es necesario introducir la concentración de zinc(II) en equilibrio con la fase orgánica. Torz et al. (2003), introducen en el modelo coeficientes de distribución y analizan la influencia de la concentración de TBP en la fase orgánica, en el transporte de materia, únicamente en la etapa de extracción. El gradiente impulsor se define como la diferencia entre la concentración de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación y la concentración en la fase orgánica a cada valor de tiempo. Para bajas concentraciones de TBP (40%), el transporte de materia está gobernado por la difusión de las especies a través de la membrana microporosa. La variación en los caudales no afecta al transporte de materia. Sin embargo, no ocurre lo mismo cuando se trabaja con una concentración del 80% de TBP. En este caso, al aumentar el caudal de la fase acuosa y/o fase orgánica mejora el transporte de materia lo que se refleja en un aumento en el valor del coeficiente de transporte de materia.

En este apartado se pretende explicar detalladamente el fenómeno de transporte de materia a través de la membrana microporosa, en función de las diferentes resistencias que intervienen en el proceso de difusión.

Estos fenómenos difusionales, pueden ser descritos por la **teoría de la doble película**, planteada por Nernst en 1904. Está basada en la suposición de la existencia de una película delgada en las proximidades de la interfase en la cual el transporte de materia se da únicamente por difusión. Esto queda representado de forma esquemática en la figura 4-15.

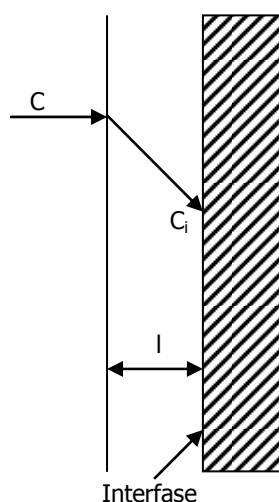


Figura 4-15. Transporte de materia en la película líquida.

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, por unidad de tiempo, se puede expresar como:

$$J = -D_i \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad \mathbf{4-15}$$

siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión del soluto  $i$ ,  $J$  flujo de soluto y  $C$  concentración de soluto. En condiciones estacionarias, el flujo se considera constante, e integrando la ecuación 4-15 se obtiene la expresión:

$$J = \frac{D}{l} \cdot (C - C_i) \quad \mathbf{4-16}$$

donde " $l$ " es el espesor de la película que rodea la interfase y  $(C - C_i)$  es la diferencia de concentraciones entre la disolución y la interfase, siendo esta diferencia de concentraciones el gradiente impulsor del transporte de materia (Cussler, 1984).

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

$$J = k \cdot (C - C_i) \quad \mathbf{4-17}$$

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, quedando planteado de la siguiente forma:



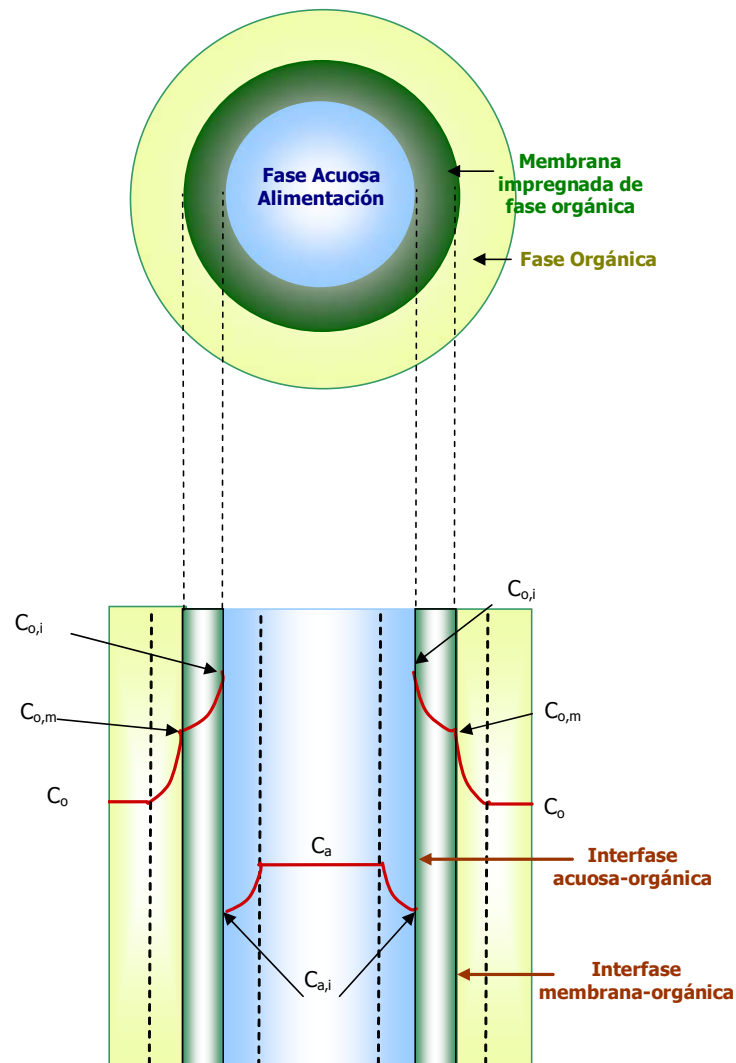
$$k = \frac{D}{l}$$

**4-18**

A continuación se detalla matemáticamente el conjunto de etapas que tienen lugar en el proceso de extracción-reextracción de zinc(II) aplicando la teoría de doble película anteriormente descrita.

**Módulo de extracción:**

La figura 4-16, representa un esquema de las distintas etapas a través de las cuales, el soluto pasa de la fase acuosa de alimentación, a la fase orgánica en el módulo de extracción.



**Figura 4-16. Representación de los gradientes de concentración de zinc(II) a través de la fibra hueca en la etapa de extracción.**

Como se muestra en la figura 4-16, el paso del soluto de una fase a otra, se realiza a través de las siguientes etapas:

- 1. *Difusión del soluto desde el seno de la fase acuosa 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 zinc(II) viene dado por la expresión:*

$$J_{a,EX} = k_{L,EX} \cdot (C_a - C_{a,i}) \quad \mathbf{4-19}$$

donde:

$J_{a,EX}$ : Flujo de  $Zn_a^{2+}$  a través de la película líquida acuosa por unidad de tiempo y de área de transferencia, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{L,EX}$ : Coeficiente de transporte de materia de zinc(II) en la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$C_a$ : Concentración de zinc(II) en la fase alimentación, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{a,i}$ : Concentración de zinc(II) en la interfase acuosa-orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

- 2. *Reacción química* en la interfase de contacto entre los complejos aniónicos de zinc(II) de la fase acuosa y el extractante TBP para formar el complejo organometálico  $\overline{Zn}$  según la reacción química:



cuya expresión de equilibrio ha sido determinada en el Capítulo 3,

$$K_{EX} = \frac{\overline{Zn}}{Zn_a^{2+} \cdot 4TBP^4} \quad \mathbf{4-21}$$

con

$$K_{EX} = 0,137 \text{ (mol/L)}^{-4} = 1,37 \times 10^{-11} \text{ (mol/m}^3\text{)}^{-4} \quad \text{a 298 K}$$

Sin embargo, en el capítulo anterior se concluyó que para elevadas concentraciones de cloruros de (1,6-6,4) mol/L, el equilibrio puede ser correctamente descrito a través del coeficiente de distribución,

$$D_{EX} = \frac{\bar{Zn}}{Zn_a^{2+}} = 3,37 \quad 4-22$$

En esta fase del trabajo se considera una velocidad de reacción elevada, de manera que la concentración de las especies químicas en la interfase estará determinada por el equilibrio químico, es decir:

$$D_{EX} = \frac{C_{o,i}}{C_{a,i}} \quad 4-23$$

- 3. Difusión del complejo organometálico  $\bar{Zn}$  a través del poro o soporte sólido impregnado de fase orgánica, cuyo flujo se puede expresar como:

$$J_{m,EX} = k_{m,EX} \cdot (C_{o,i} - C_{o,m}) \quad 4-24$$

donde:

$J_{m,EX}$ : Flujo del complejo organometálico a través de la membrana, (mol/m<sup>2</sup>h).

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

$C_{o,i}$ : Concentración del complejo organometálico en la interfase acuosa-membrana, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{o,m}$ : Concentración del complejo organometálico en la interfase membrana-orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

- 4. *Difusión del complejo  $\overline{Zn}$  hasta el seno de la fase orgánica que se encuentra en recirculación; en este caso el flujo se puede expresar como:*

$$J_{o,EX} = k_{o,EX} \cdot (C_{o,m} - C_o) \quad \mathbf{4-25}$$

donde:

$J_{o,EX}$ : Flujo de la especie  $\overline{Zn}$  desde la cara externa de la membrana al seno de la fase orgánica, (mol/m<sup>2</sup>h).

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

$C_{o,m}$ : Concentración del complejo organometálico en la interfase membrana-orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_o$ : Concentración del complejo organometálico en la fase orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

Si definimos como  $J_{EX}$  el flujo de zinc(II) en la etapa de extracción, el estado estacionario debe ser igual al flujo en cada una de las etapas que intervienen de forma consecutiva en el proceso de extracción:

$$J_{EX} = J_{a,EX} = J_{o,EX} = J_{m,EX} \quad \mathbf{4-26}$$

obtenemos:

$$J_{EX} = k_{L,EX} \cdot (C_a - C_{a,i}) = k_{m,EX} \cdot (C_o - C_{o,i}) = k_{o,EX} \cdot (C_{o,m} - C_o) \quad \mathbf{4-27}$$

Para el caso a estudio con fases de alimentación con elevada concentración de zinc(II), como primera aproximación, se considera que el flujo de materia del complejo aniónico de zinc(II) es directamente proporcional al gradiente de concentración del soluto en la membrana, siendo este paso el controlante frente a la difusión de la especie en las fases líquidas acuosas u orgánica. Así, el flujo de materia por difusión, en la etapas de extracción, se puede expresar de la siguiente forma:

$$J_{EX} = K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}) \quad 4-28$$

que incluido en las ecuaciones 4-8 y 4-9, resulta:

$$v_a \cdot \frac{dC_a}{dz} = -\frac{2\pi r}{s} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}) \quad 4-29$$

$$v_o \cdot \frac{dC_o}{dz} = \frac{2\pi r}{s} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}) \quad 4-30$$

Las ecuaciones 4-29 a 4-30 representan los balances de materia para una sólo fibra. Si se extiende el balance de materia a todas las fibras del contactor,  $n_f$ , y considerando que la velocidad media del fluido,  $v$ , se puede expresar en función del caudal y del volumen que ocupa el fluido en el contactor tanto en el interior de las fibras (fase acuosa), como en la carcasa, (fase orgánica), las ecuaciones 4-29 y 4-30 que representan los balances de materia en el módulo de extracción, se pueden reescribir como se muestra a continuación

$$\frac{dC_a}{dz} = -\frac{A}{L \cdot F_a} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}) \quad z = 0 \quad C_a = C_a^T \quad 4-31$$

$$\frac{dC_o^{EX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot F_o} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{REEX}) \quad z = 0 \quad C_o^{EX} = C_o^T \quad 4-32$$

En las ecuaciones 4-31 y 4-32,  $A$ , es el área media logarítmica de las áreas de contacto interfaciales,  $A^{\text{fibras}}$  y  $A^{\text{carcasa}}$ :

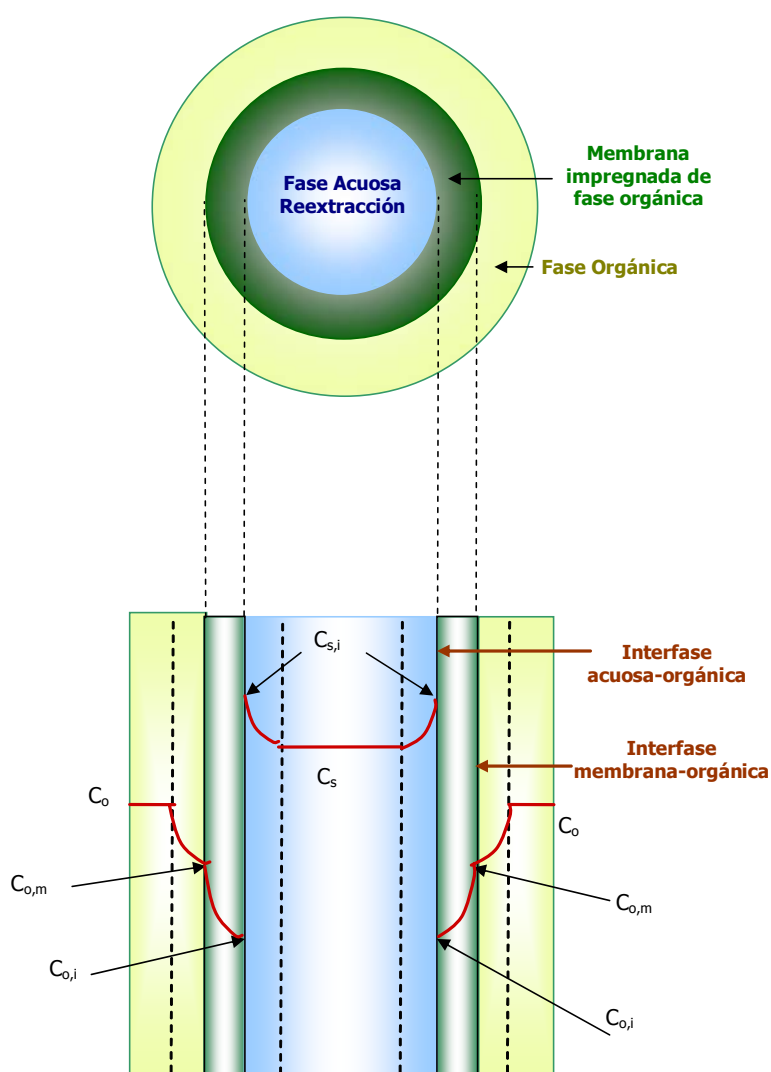
$$A^{\text{fibras}} = 2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot L \cdot n_f$$

$$A^{\text{carcasa}} = 2 \cdot \pi \cdot r_o \cdot L \cdot n_f$$

$$A = \frac{A^{\text{fibras}} - A^{\text{carcasa}}}{\ln \frac{A^{\text{fibras}}}{A^{\text{carcasa}}}} \quad \mathbf{4-33}$$

### **Módulo de reextracción:**

Análogamente a la descripción realizada en el módulo de extracción, la figura 4-17 muestra un corte transversal realizado a una fibra en el módulo de reextracción, donde se representan las etapas a través de las cuales, el soluto pasa de la fase orgánica de extracción, a la fase acuosa de reextracción.



**Figura 4-17. Representación de los gradientes de concentración de zinc(II) a través de la fibra hueca, en la etapa de reextracción.**

En el proceso de reextracción se producen los mismos pasos pero en sentido inverso a la etapa de extracción, tal y como se describe a continuación:



- 5. *Difusión del complejo  $\overline{Zn}$  desde el seno de la fase orgánica hasta la interfase orgánica-membrana.* El flujo en este caso se puede expresar como:

$$J_{o,REEX} = k_{o,REEX} \cdot (C_o - C_{o,m}) \quad \mathbf{4-34}$$

donde:

$J_{o,REEX}$  : Flujo de  $\overline{Zn}$  desde el seno de la fase orgánica hasta la interfase orgánica-membrana situada en el exterior de la fibra, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{o,REEX}$  : Coeficiente de transporte de  $\overline{Zn}$  en la fase orgánica del módulo de reextracción, (m/h).

$C_o$  : Concentración del complejo organometálico en la fase orgánica, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{o,m}$  : Concentración del complejo organometálico en la interfase orgánica-membrana, (mol/m<sup>3</sup>).

- 6. *Difusión del complejo a través de los poros de la membrana:*

$$J_{m,REEX} = k_{m,REEX} \cdot (C_{o,m} - C_{o,i}) \quad \mathbf{4-35}$$

donde:

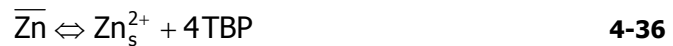
$J_{m,REEX}$  : Flujo de  $\overline{Zn}$  a través de la membrana, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{m,REEX}$  : Coeficiente de transporte de materia del complejo aniónico de zinc(II) en la membrana, (m/h).

$C_{o,i}$  : Concentración media de  $\overline{Zn}$  en la interfase membrana-acuosa, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{o,m}$ : Concentración de  $\bar{Zn}$  en la fase orgánica-membrana, (mol/m<sup>3</sup>).

➤ 7. Reacción química de reextracción:



cuyo equilibrio puede ser caracterizado por el coeficiente de distribución:

$$D_{EX} = \frac{C_{s,i}}{C_{o,i}} = 1,46 \quad 4-37$$

tal y como se ha descrito en el Capítulo 3.

➤ 8. Difusión del complejo aniónico en la fase acuosa de reextracción:

$$J_{L,REEX} = k_{L,REEX} \cdot (C_{s,i} - C_s) \quad 4-38$$

donde:

$J_{L,REEX}$ : Flujo de  $Zn_s^{2+}$  a través de la película acuosa de reextracción por unidad de tiempo y área de transferencia, (mol/m<sup>2</sup>h).

$k_{L,REEX}$ : Coeficiente de transporte de materia de zinc(II) en la fase acuosa de reextracción, (m/h).

$C_{s,i}$ : Concentración de zinc(II) en la interfase orgánica-acuosa, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_s$ : Concentración de zinc(II) en la fase de reextracción, (mol/m<sup>3</sup>).

De similar forma a como se ha definido en la ecuación 4-26 un flujo total para la extracción de zinc(II), se define un  $J_{REEX}$  para el flujo de zinc(II) en la etapa de reextracción, y en estado estacionario se cumple que:

$$J_{REEX} = J_{o,REEX} = J_{m,REEX} = J_{a,REEX} \quad \mathbf{4-39}$$

Obteniendo así la siguiente expresión:

$$J_{REEX} = k_{o,REEX} \cdot (C_o - C_{o,m}) = k_{m,REEX} \cdot (C_{o,m} - C_{o,i}) = k_{L,REEX} \cdot (C_{s,i} - C_s) \quad \mathbf{4-40}$$

De forma análoga al proceso de extracción, como primera aproximación, se considera que el flujo de materia del complejo aniónico de zinc(II) es directamente proporcional al gradiente de concentración del soluto en la membrana, siendo este paso el controlante frente a la difusión de la especie en las fases líquidas acuosas u orgánica. Así, el flujo de materia por difusión, en la etapa de reextracción, se puede expresar de la siguiente forma:

$$J_{REEX} = K_{m,REEX} \cdot (C_o^{REEX} - C_{o,i}^{REEX}) \quad \mathbf{4-41}$$

que incluido en las ecuaciones 4-10 y 4-11, resulta:

$$v_s \cdot \frac{dC_s}{dz} = \frac{2\pi r}{s} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_o^{REEX} - C_{o,i}^{REEX}) \quad \mathbf{4-42}$$

$$v_o \cdot \frac{dC_o}{dz} = -\frac{2\pi r}{s} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_o^{REEX} - C_{o,i}^{REEX}) \quad \mathbf{4-43}$$

De forma análoga a la etapa de reextracción, las ecuaciones 4-42 y 4-43 representan los balances de materia para una sola fibra. Si se extiende el balance de materia a todas las fibras del contactor,  $n_f$ , y considerando que la velocidad media del fluido,  $v$ , se puede expresar en función del caudal y del volumen que ocupa el fluido en el contactor tanto en el interior de las fibras (fase acuosa), como en la carcasa, (fase orgánica), las ecuaciones 4-42 y 4-43 representan los balances de materia se pueden reescribir como se muestra a continuación:

$$\frac{dC_s}{dz} = -\frac{A}{L \cdot F_s} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_{o,i}^{REEX} - C_o^{REEX}) \quad z = 0 \quad C_s = C_s^T \quad \mathbf{4-44}$$

$$\frac{dC_o^{BEX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot F_o} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_{o,i}^{REEX} - C_o^{REEX}) \quad z = 0 \quad C_o^{REEX} = C_o^{EX,z=L} \quad \mathbf{4-45}$$

A forma de resumen, a continuación se presentan el sistema de ecuaciones diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas acopladas entre sí que permitirán la descripción de la respuesta dinámica del sistema en diferentes condiciones.

### Módulo de extracción

#### Fase acuosa:

**BM al  $Zn_a^{2+}$  :**

$$\frac{dC_a}{dz} = -\frac{A}{L \cdot F_a} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{EX}) \quad z = 0 \quad C_a = C_a^T \quad \mathbf{4-46}$$

#### Fase orgánica:

**BM al  $\overline{Zn}$  :**

$$\frac{dC_o^{EX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot F_o} \cdot K_{m,EX} \cdot (C_{o,i}^{EX} - C_o^{BEX}) \quad z = 0 \quad C_o^{EX} = C_o^T \quad \mathbf{4-47}$$

### Módulo de reextracción

#### Fase de reextracción:

**BM al  $Zn_s^{2+}$**

$$\frac{dC_s}{dz} = -\frac{A}{L \cdot F_s} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_{o,i}^{REEX} - C_o^{REEX}) \quad z = 0 \quad C_s = C_s^T \quad \mathbf{4-48}$$

#### Fase orgánica:

**BM al  $\overline{Zn}$  :**

$$\frac{dC_o^{BEX}}{dz} = \frac{A}{L \cdot F_o} \cdot K_{m,REEX} \cdot (C_{o,i}^{REEX} - C_o^{REEX}) \quad z = 0 \quad C_o^{REEX} = C_o^{EX,z=L} \quad \mathbf{4-49}$$

## Tanques de homogeneización

### Fase alimentación:

**BM al  $Zn_a^{2+}$  :**

$$V_a^T \cdot \frac{dC_a^T}{dt} = F_a \cdot (C_a^{z=L} - C_a^T) \quad t = 0 \quad C_a^T = C_{a, inicial}^T \quad \mathbf{4-50}$$

### Fase orgánica:

**BM al  $\overline{Zn}$  :**

$$V_o^T \cdot \frac{dC_o^T}{dt} = F_o \cdot (C_o^{REEX, z=L} - C_o^T) \quad t = 0 \quad C_o^T = C_{o, inicial}^T \quad \mathbf{4-51}$$

### Fase reextracción:

**BM al  $Zn_s^{2+}$**

$$V_s^T \cdot \frac{dC_s^T}{dt} = F_s \cdot (C_s^{REEX, z=L} - C_s^T) \quad t = 0 \quad C_s^T = C_{s, inicial}^T \quad \mathbf{4-52}$$

Modelos de diseño, con consideraciones similares a las de este trabajo, fueron utilizados por González (1998) y Calzada (2004) en sus respectivas tesis doctorales obteniendo resultados muy satisfactorios en la descripción de la extracción de cromo(VI) con Aliquat 336 en módulos de fibras huecas microporosas, así como por San Román (1999) en la separación de mezclas Ni-Cd con elevadas concentraciones.

Por lo tanto, el conjunto de ecuaciones que representan los balances de materia junto con las expresiones de flujo permiten la descripción matemática del sistema de extracción-reextracción no dispersiva en dos módulos de fibras huecas circulando las fases fluidas en contracorriente en modo discontinuo. Para la utilización de este modelo es necesario conocer el parámetro característico de transporte, que en este caso es el coeficiente de transporte de materia en la membrana,  $k_m$ .

#### 4.3.4. PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE MATERIA

Las correlaciones que describen los coeficientes de transporte de materia son necesarias en el diseño de equipos en los que se lleva a cabo separación de los componentes de una mezcla mediante el transporte de materia selectivo a una fase receptora, como es el caso de los contactores de fibras huecas. En la literatura aparecen distintas correlaciones en función de la geometría de los equipos y del modo de circulación de los fluidos, las cuales se detallan en este apartado.

##### **Coefficiente de transporte de materia en la membrana: $k_m$**

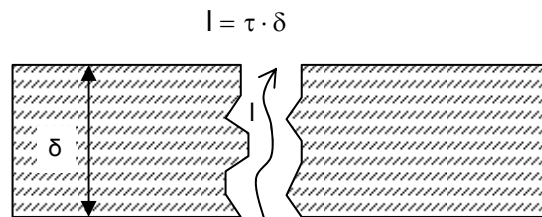
El coeficiente de transporte de materia en la membrana, caracteriza el transporte de zinc(II) a través de la membrana microporosa. Como se ha descrito en la sección anterior, consiste en la difusión del complejo organometálico  $\overline{Zn}$  en el líquido orgánico impregnado en los poros de la membrana. La resistencia al transporte de materia en la membrana, está influenciada por factores como la naturaleza del material, el tamaño del poro, la asimetría de la membrana y la posible deformación transitoria de la misma por efecto de la presión o del líquido que puede quedar ocluido en los poros.

Las correlaciones existentes en la bibliografía para la determinación de  $k_m$  muestran gran similitud. 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,  $D$ , e inversamente proporcional al espesor de la misma,  $\delta$ , como se muestra en la siguiente expresión.

$$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{\delta \cdot \tau} \quad \mathbf{4-53}$$

La porosidad,  $\varepsilon$ , de la membrana transmite el efecto de que no toda el área geométrica de la fibra está disponible para el transporte de materia, sino solo los poros que la estructura microporosa de la fibra presenta en su superficie. 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 estructura. Por otra parte, la tortuosidad de la membrana,  $\tau$ , introduce el aumento 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 (figura 4-18).



**Figura 4-18. Tortuosidad en una fibra hueca**

En la tabla 4-6 se recogen expresiones matemáticas que distintos autores proponen para la determinación del coeficiente de transporte de materia en la membrana.



**Tabla 4-6. Expresiones matemáticas propuestas para la determinación de  $k_m$**

Ecuación	Características de los módulos	Referencia
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{\delta \cdot \tau}$	Cuprohan Cellulose Hollow fiber  Hoechst Celanese Liquid-Cel Celgar X20 Membrane Contactor	Prasad y Sirkar, 1988  Yun et al, 1992
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot d_{lm}}{\delta \cdot \tau \cdot d_i}$	Celgar X10 Membrane Contactor Hoechst Celanese Liquid-Cel	Yeh y Huang, 1995 Coheloso et al. 1997
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot d_{lm}}{\delta \cdot \tau \cdot d_o}$	Celgar X10 Membrane Contactor  Polypropylene Hollow fiber Hoechst Celanese Liquid-Cel	Yang et al, 1996b  Ho y Poddar, 2001
$k_m = \frac{D \cdot \varepsilon}{r_i \cdot \tau^2 \cdot \ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)}$	Hoechst Celanese Liquid-Cel 2,5x8 Membrane Contactor	Lin y Juang, 2001

Tal y como se muestra en las correlaciones de la tabla 4-6, hay dos tipos de parámetros necesarios para la determinación de  $k_m$ : i) características geométricas de las fibras de los contactores ( $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\tau$ ), ii) difusividad en este caso del complejo organometálico de zinc(II), (D) en la fase orgánica.

En la tabla 4-7 se recogen las expresiones que distintos autores proponen para el cálculo de coeficientes de difusión.

**Tabla 4-7. Expresiones para el cálculo de coeficientes de difusión.**

Autor	Referencia	Ecuación
Scheibel (1954)	Alvarez et al, 1982	$D = 8,2 \cdot 10^{-8} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{3 \cdot V_b}{V_a} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \frac{T}{\mu \cdot V_b^{\frac{1}{3}}}$
Wilke-Chang (1955)	Reid, et al, 1987	$D_{ab} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\varphi_b \cdot M_b)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu \cdot V_a^{0,6}}$
Reddy-Doraiswamy (1967)	Alvarez et al, 1982	$D = \frac{10 \cdot 10^{-8} \cdot (\varphi_b \cdot M)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\mu \cdot V_a^{1/3} \cdot V_b^{1/3}}$
Luis y Ratcliff (1968)	Alvarez et al, 1982	$D = 8,52 \cdot 10^{-8} \cdot \left[ 1,4 \cdot \left( \frac{V_b}{V_a} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{V_b}{V_a} \right) \right] \frac{T}{\mu \cdot V_b^{\frac{1}{3}}}$
Stokes	Geankoplis, 1993	$D = \frac{9,96 \cdot 10^{-12} \cdot T}{\mu \cdot V_a^{0,33}}$

Siendo:

$\varphi_b$  : Coeficiente de asociación que depende del tipo de disolvente.

$\mu$ : viscosidad de la fase orgánica.

$V_a$ : Volumen molar del complejo  $\bar{Zn}$ .

$M_b$ : Peso molecular medio de la fase orgánica.

T: Temperatura.

Tanto las correlaciones para la obtención del volumen molar como para el cálculo de D, y la determinación de  $k_m$ , son aproximaciones basadas en suposiciones teóricas (Abellán, 2005), y por lo tanto, presentan un elevado grado de

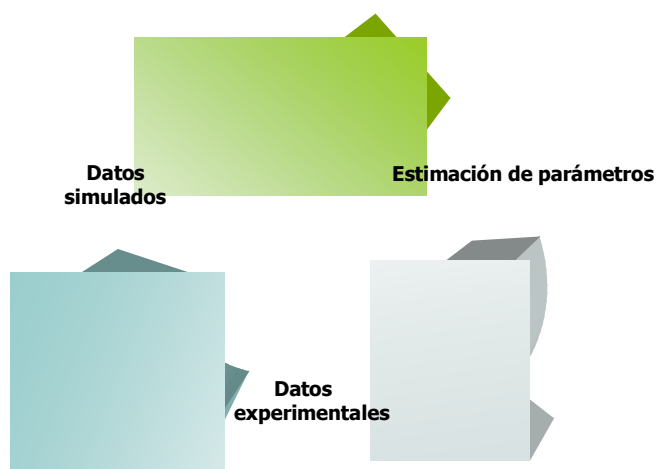
incertidumbre. Por este motivo, se borda la determinación de  $k_m$  a través de su estimación, como se describe a continuación.

### **Estimación de parámetros.**

El modelo matemático propuesto, está constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas acopladas (ecuaciones 4-23, 4-37, y 4-46 a 4-52,) para cuya solución se ha utilizado el simulador de procesos gPROMS (general Process Modelling System). Se trata de un programa de simulación que utiliza un lenguaje de alto nivel para la descripción declarativa de los modelos matemáticos de operaciones unitarias, el cual permite realizar una combinación jerárquica para la descripción completa del proceso.

Como el proceso ha sido descrito mediante la variable distribuida  $z$ , es necesario especificar el método de aproximación que desea aplicarse, el número de puntos de la discretización, así como el orden de la aproximación. En el caso de este estudio, el dominio axial se aproximó utilizando un esquema de diferencias finitas hacia atrás de segundo orden sobre 20 puntos para todas las corrientes.

Para la estimación de parámetros se emplea la herramienta gEST. Esta herramienta realiza una estimación del valor de los parámetros comparando mediante mínimos cuadrados, los datos obtenidos mediante la simulación, con los datos experimentales (Figura 4-19).



**Figura 4-19. Estimación de parámetros para el modelo matemático de extracción no dispersiva.**

Para su funcionamiento, el gEST (general Estimation), necesita dos anexos, el fichero gPROMS donde se encuentra el modelo matemático y el fichero RUN, donde se encuentran los datos experimentales.

Por lo tanto, tras plantear el modelo matemático que describe el proceso de extracción-reextracción de zinc(II), de efluentes con  $(150-1200) \text{ mol/m}^3 \text{ Zn}^{2+}$  y  $(1,6-6,4) \text{ mol/L Cl}^-$ , con TBP y agua de red, se introducen los datos experimentales obtenidos en el diseño experimental (EXP1, 2, 3 y 5) en los ficheros de estimación, tal y como se muestra en la figura 4-20:

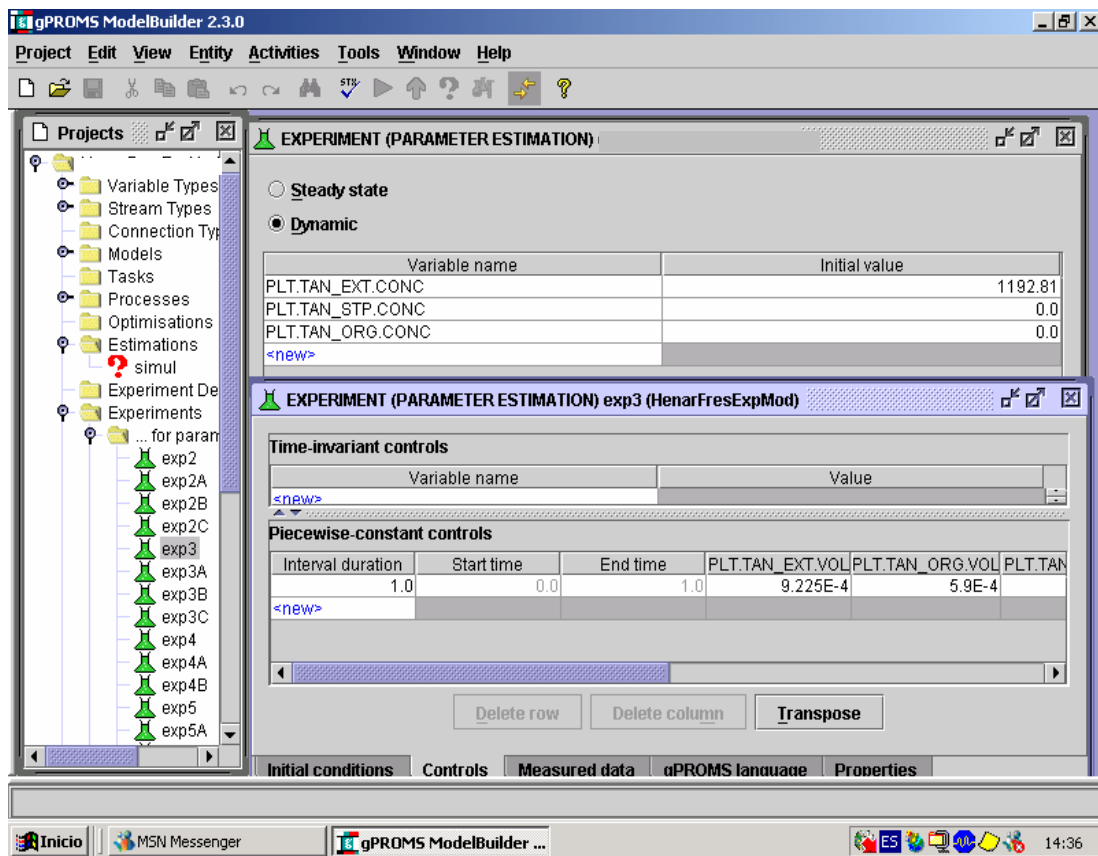


Figura 4-20. Fichero de estimación de parámetros, con las ventanas correspondientes a la entrada de datos experimentales.

El valor del parámetro estimado que minimiza la diferencia entre los resultados experimentales y los resultados simulados es:

$$k_m = 3,9 \times 10^{-4} \text{ m/h} = 1,08 \times 10^{-7} \text{ m/s} \quad \text{a } 298 \text{ K}$$

En la bibliografía se recogen diferentes valores de  $k_m$ , en función del tipo de fibras utilizadas y de las propiedades físico-químicas del sistema, tal y como se refleja en la tabla 4-8.

**Tabla 4-8. Valores de los coeficientes de transporte en la membrana recogidas en la bibliografía.**

<b>Autor</b>	<b><math>k_m</math></b>	<b>Sistema: Soluto/Fase Orgánica</b>	<b>Fibras</b>
Matsuyama et al., 1987	(1) $6,47 \times 10^{-8}$ m/s (2) $8,8 \times 10^{-8}$ m/s	Co(1)-Ni(2) PC88A	Teflón, $\epsilon=57\%$ , $\delta=60$ $\mu\text{m}$
Huang y Tsai, 1991	(1) $8,4 \times 10^{-9}$ m/s (2) $3,78 \times 10^{-9}$ m/s	Co(1)-Ni(2) HEHEHP	Polivinilideno difluoruro, $\epsilon=70\%$ , $\delta=125\mu\text{m}$
Urtiaga et al., 1992	(1) $1,78 \times 10^{-6}$ m/s (2) $2,74 \times 10^{-6}$ m/s	Fenol-(MIBK+queroseno)	Polipropileno (1) $\epsilon=63\%$ , $\delta=0,2$ mm (2) $\epsilon=70\%$ , $\delta=0,4$ mm
Basu y Sirkar, 1992	$3,44 \times 10^{-6}$ m/s	Ácido cítrico TOA + MIBK	Polipropileno $\epsilon=40\%$ , $\delta=25\mu\text{m}$
Juang, 1993	(1) $2,64 \times 10^{-6}$ m/s (2) $2,67 \times 10^{-6}$ m/s	Zn(1)-Cu(2) D2EHPA + queroseno	Polivinilideno difluoruro $\epsilon=75\%$ , $\delta=125\mu\text{m}$
Ortiz et al., 1996	$2,2 \times 10^{-8}$ m/s	Cr(VI) Aliquat 336 + queroseno	Polipropileno $\epsilon=30\%$ , $\delta=30\mu\text{m}$
Alonso et al., 1997	$8,33 \times 10^{-8}$ m/s	Cd Cyanex 302 + queroseno	Polipropileno $\epsilon=30\%$ , $\delta=30\mu\text{m}$
Escalante et al., 1998	$1,12 \times 10^{-8}$ m/s	L-fenilalaniana Aliquat 336 + queroseno	Polipropileno $\epsilon=30\%$ , $\delta=30\mu\text{m}$
Juang y Huang, 1999	(1) $1,96 \times 10^{-6}$ m/s (2) $1,57 \times 10^{-7}$ m/s	Zn(1)-Cu(2) D2EHPA	Politetrafluoroetileno $\epsilon=75\%$ , $\delta=122\mu\text{m}$
San Román tesis o Ortiz et al., 2001	(1) $4,8 \times 10^{-8}$ m/s (2) $1,57 \times 10^{-7}$ m/s	(Ni-Cd) D2EHPA+TBP+queroseno	Polipropileno (1) $\epsilon=30\%$ , $\delta=30\mu\text{m}$ (2) (1) $\epsilon=40\%$ , $\delta=30\mu\text{m}$
Abellán, 2005	$1.2 \times 10^{-7}$ m/s	Cu LIX622N+ queroseno	Polipropileno (1) $\epsilon=30\%$ , $\delta=40\mu\text{m}$

De la tabla se deduce que el valor del coeficiente de transporte de materia en la membrana es muy dispar dependiendo de las características de las fibras. Aunque los valores reportados corresponden a sistemas con diferentes propiedades físico-químicas ( $D_i$ ), sin embargo en la mayor parte de los estudios el valor de  $k_m$  parece depender fuertemente de la porosidad de las fibras, aumentando a medida que aumenta este parámetro. Para fibras cuya porosidad está en el intervalo  $0,3 \leq \varepsilon \leq 0,4$ , el valor de  $k_m$  obtenido en este trabajo ( $1,08 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ), se encuentra dentro del orden de los valores de  $k_m$  reportados en la bibliografía ( $1,12 \times 10^{-8}$  -  $3,44 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ).

Con el valor de  $k_m$  obtenido mediante estimación, en las siguientes figuras (4-21 a 4-24) se representan los resultados simulados, que corresponden a las líneas continuas junto con los resultados experimentales representados mediante puntos, para las condiciones experimentales de los experimentos 1, 2, 3 y 5 ( $150$ - $1200 \text{ mol/m}^3 \text{ Zn}^{2+}$ ,  $1,6$ - $6,4 \text{ mol/L Cl}^-$ ).

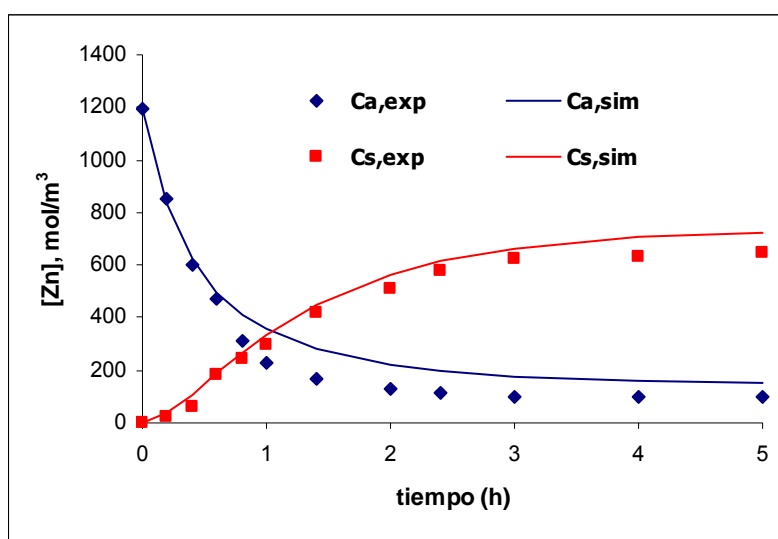


Figura 4-21. Concentración experimental y simulada para el experimento EXP 1.  
(Fase acuosa de alimentación: 1200 mol/m<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> y 6,4 mol/L Cl<sup>-</sup>)

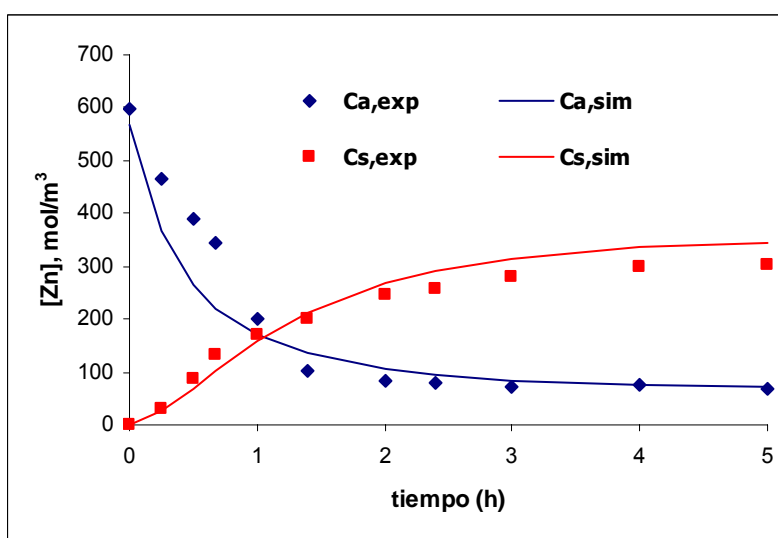


Figura 4-22. Concentración experimental y simulada para el experimento EXP 2.  
(Fase acuosa de alimentación: 600 mol/m<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> y 3,2 mol/L Cl<sup>-</sup>)



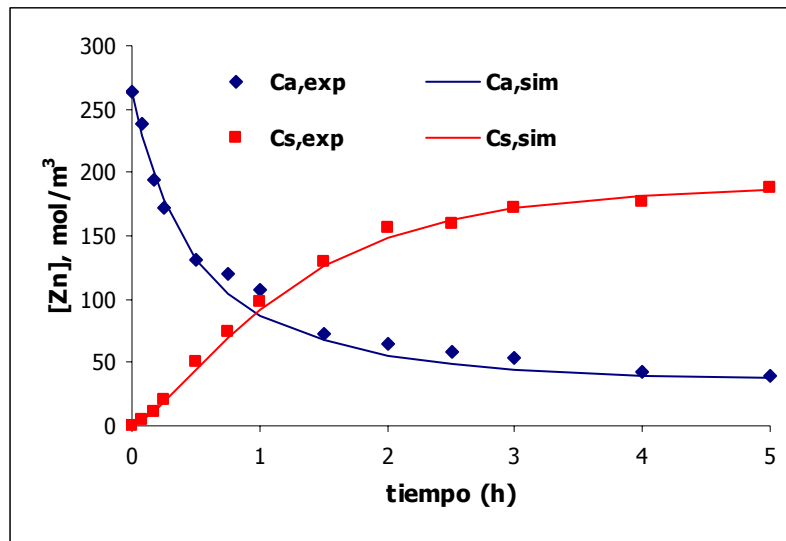


Figura 4-23. Concentración experimental y simulada para el experimento EXP 3.  
(Fase acuosa de alimentación: 300 mol/m<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> y 1,6 mol/L Cl<sup>-</sup>)

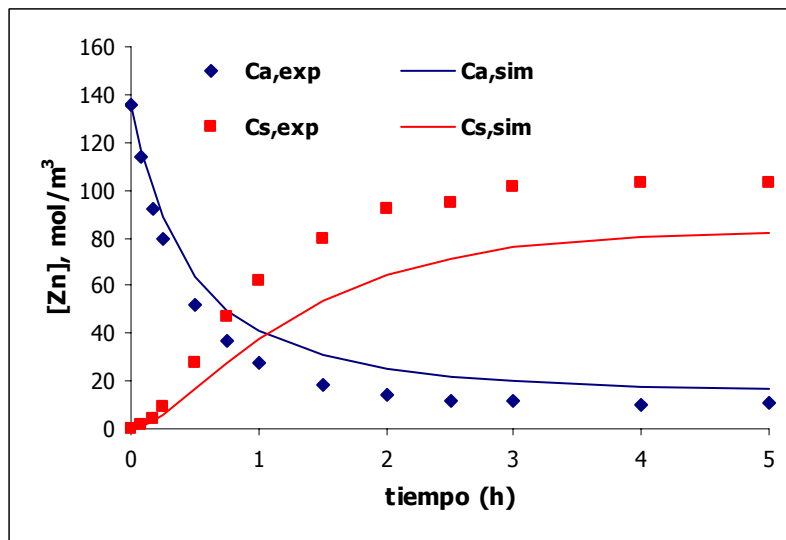
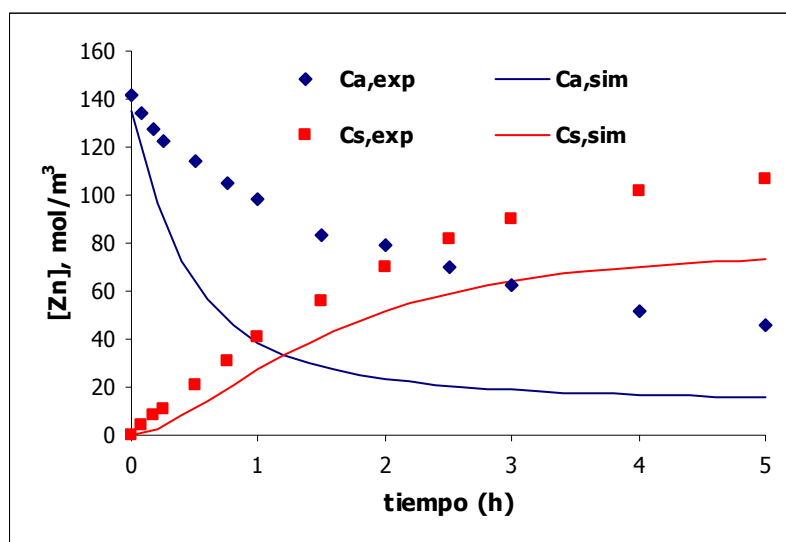


Figura 4-24. Concentración experimental y simulada para el experimento EXP 5.  
(Fase acuosa de alimentación: 150 mol/m<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> y 2 mol/L Cl<sup>-</sup>)

En las figuras 4-21 a 4-24 se muestran los resultados obtenidos para altas concentraciones de cloruros (2-6,4 mol/L). Como se observa en las figuras, el modelo matemático describe adecuadamente tanto el arranque como la estabilización del sistema, para ambas fases de extracción y reextracción. En el experimento realizado con menor concentración de zinc(II), EXP 5, los datos de la fase de reextracción se alejan más de los predichos por el modelo matemático.

Una vez estimado el coeficiente de transporte de materia en la membrana, se simula el caso de baja concentración de zinc(II) y cloruros (150 mol/m<sup>3</sup> y 0,8mol/L, respectivamente). La comparación de estos datos simulados con los datos experimentales obtenidos descritos anteriormente ( EXP4), se muestra en la figura 4-25.



**Figura 4-25. Concentración experimental y simulada para el experimento EXP 4.**  
(Fase acuosa de alimentación: 150 mol/m<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> y 2 mol/L Cl<sup>-</sup>)

Lógicamente, el modelo desarrollado basado en la caracterización del sistema para altas concentraciones de cloruros (1,6-6,4 mol/L), no describe adecuadamente el proceso a menor concentración de cloruros, donde la especie cambia.

La bondad del modelo matemático y de los valores estimados de los parámetros se ha analizado mediante la comparación entre datos experimentales

(EXP1, 2 3 y 5) y simulados, utilizando como parámetro estadístico la desviación estándar adimensional, definida según la ecuación 4-54 para los datos de la etapa de extracción y la desviación estándar ponderada definida por la ecuación 4-55, para la etapa de reextracción

$$\sigma_{EX} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{exp} - C_{simul}}{C_i} \right)^2}{n-1}} \cdot 100 \quad \mathbf{4-54}$$

$$\sigma_{REEX} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{exp} - C_{simul}}{C_f} \right)^2}{n-1}} \cdot 100 \quad \mathbf{4-55}$$

siendo:

$C_{exp}$ : concentración experimental

$C_{simul}$ : concentración simulada

$C_i$ : concentración inicial

$n$ : número de datos experimentales.

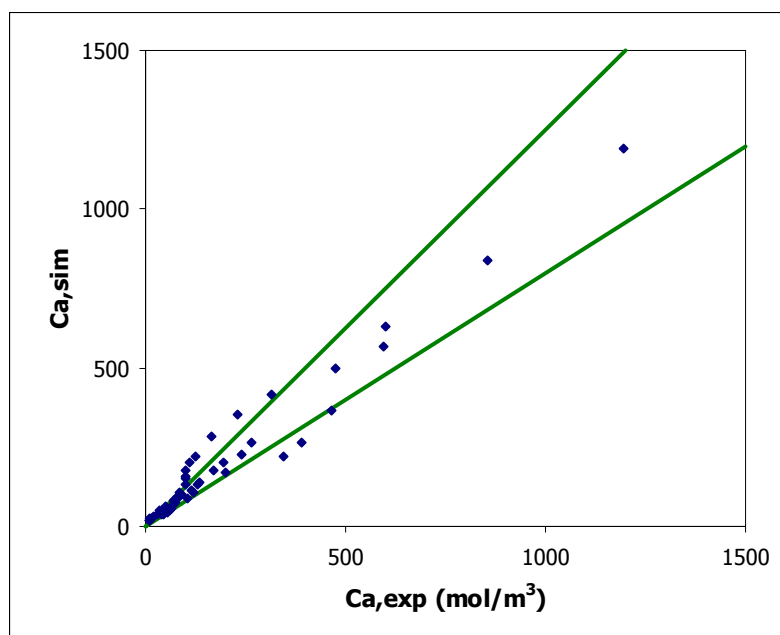
Los valores de desviación estándar para los experimentos 1, 2, 3 y 5, se recogen en la tabla 4-9.

**Tabla 4-9. Desviación estándar entre datos experimentales y simulados**

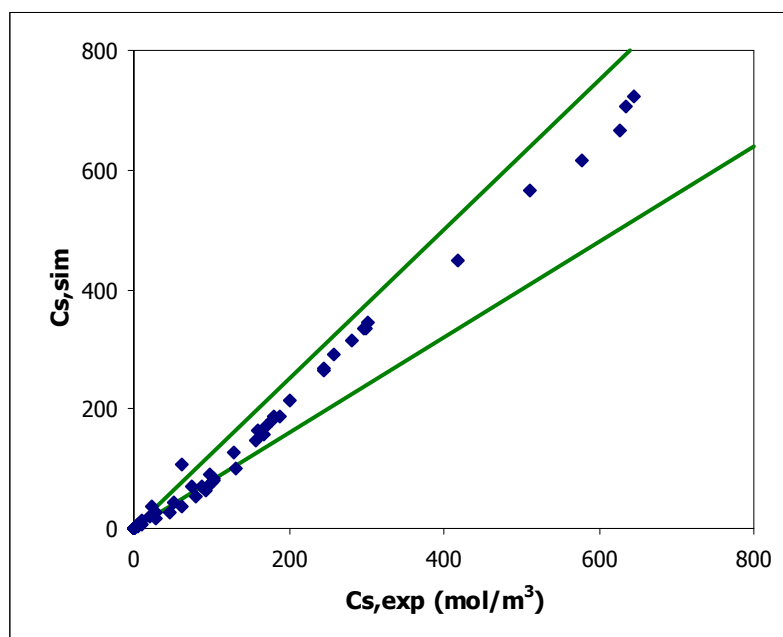
EXP	[Zn] <sub>a,o</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	[Cl <sup>-</sup> ] <sub>a,o</sub> mol/L	Extracción σ (%)	σ (%) <sub>promedio</sub> Extracción	σ (%) Reextracción	σ (%) <sub>promedio</sub> Reextracción
1	1200	6,4M	6,70	7,16	7,03	9,07
2	600	3,2M	11,20		8,92	
3	300	1,6M	3,54		2,25	
5	150	2M	7,2		18,1	

De la comparación de los resultados experimentales y simulados se obtuvieron valores de la desviación estándar para los datos de extracción comprendidos entre el 3,5% y el 11,2% y para los datos de reextracción comprendidos entre el 2,3% y el 18,1%. Las desviaciones promedio fueron 7% y 9% para la extracción y reextracción respectivamente.

Las figuras 4-26 y 4-27 muestran los gráficos de paridad para la extracción y reextracción respectivamente, obtenidos para un error del 20%.



**Figura 4-26. Gráfico de paridad de la extracción para un error del 20%.**



**Figura 4-27. Gráfico de paridad de la extracción para un error del 20%**

Según estos gráficos, el 81% de los datos simulados para la etapa de extracción se encuentran en el intervalo de  $C_{EX,exp} \pm 20\% C_{EX,exp}$ , mientras que para la etapa de reextracción el 84% de los datos simulados se encuentran en el intervalo  $C_{REEX,exp} \pm 20\% C_{REEX,exp}$ .

Se puede considerar que el modelo matemático planteado describe de manera aceptable, el proceso de recuperación de zinc(II) de efluentes procedentes de diferentes etapas del proceso de galvanizado en caliente, mediante la tecnología de extracción líquido-líquido no dispersiva.