



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUIMICO

Giancarlo Mario Barassi Infante

“ESTUDIO CINÉTICO Y DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN DE
CROMO (VI) DESDE SOLUCIONES ACUOSAS EN BATCH Y
COLUMNAS RELLENAS CON MICROCÁPSULAS QUE CONTIENEN
ALIQUAT 336 COMO EXTRACTANTE”

DIRECTORES DE TESIS:

FERNANDO VALENZUELA L.

Prof. Titular, Master Chem. Engineering

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR

PROFESOR PATROCINANTE:

Dr. CARLOS BASUALTO F.

AGRADECIMIENTOS

- A mi mamá
- A mi hermana
- A mi polola Katherina (Nini)
- A mi familia
- A mis amigos
- A mis profesores

RESUMEN

El cromo hexavalente es conocido por su carácter cancerígeno y alta toxicidad, el cual es liberado al medioambiente por procesos industriales, tales como la electrodeposición y curtido de cueros, produciendo la contaminación de recursos hídricos y suelos. Es por esto que se hace imprescindible disponer de una tecnología capaz de remover este metal de los residuos industriales líquidos que lo contengan.

Una de las metodologías que actualmente se encuentra en proceso de estudio en diversos grupos a nivel mundial es la microencapsulación de extractantes (MCEx) comerciales que son comúnmente empleados en los procesos de extracción por solvente convencional en faenas mineras. Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas esféricas que actúan como soporte para diversos tipos de extractantes, los cuales son capaces de transportar y extraer selectivamente el metal de interés. Estas microcápsulas se elaboran mediante una polimerización *in situ*, la cual consiste en una polimerización en suspensión con el extractante presente en la fase orgánica, quedando el extractante retenido al interior de la red polimérica durante la formación de las esferas.

El uso de esta metodología de microencapsulación de extractantes presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar selectivamente, dependiendo del extractante que se utilice, los metales presentes en soluciones acuosas. Las microcápsulas poseen múltiples ventajas respecto de la extracción por solventes convencional, entre las que se destacan: su gran estabilidad, facilidad de operación, y no presenta problemas de swelling, pérdidas de solvente por arrastre mecánico ni formación de terceras fases.

En esta Memoria de Título se estudió la extracción y retroextracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas ácidas en un reactor tipo *batch* y en columnas rellenas utilizando microcápsulas preparadas a partir de diferentes monómeros que contenían Aliquat 336 como extractante.

Se realizaron estudios morfológicos obteniendo resultados que comprueban que las microcápsulas sintetizadas poseen una geometría esférica con una superficie porosa. Por otro lado, los resultados cinéticos obtenidos tanto para la extracción como para la retroextracción muestran una alta velocidad de captación de cromo (VI) bajo las condiciones estudiadas, donde todas las microcápsulas alcanzaron el equilibrio de extracción durante el primer minuto del experimento. El estudio del equilibrio de extracción reveló que todas las microcápsulas poseen una alta capacidad de carga máxima de cromo (VI). En tanto, los resultados obtenidos utilizando columnas rellenas demuestran la factibilidad de regeneración y reutilización durante un número de ciclos limitado de extracción y retroextracción.

SUMMARY

Hexavalent chromium is well known for its toxicity, carcinogenic effects and for the fact that it is released into the environment from industrial processes such as electro-deposition and tannery leading to pollution of the soil and bodies of water. Therefore a large amount of research on this field has been done to find new technologies capable of removing this metal from residual industrial effluents.

One of the methods being investigated by researchers worldwide is the microencapsulation of extractants (MCEx). This method is based on confining a commercial extractant, commonly used in mining operations, into a polymeric matrix which acts as a support for it. The extractants are able to transport and extract selectively the metal of interest from an aqueous solution by chemically reacting and then diffusing into the polymeric network. The microcapsules are synthesized by an in situ polymerization which consists on a suspension polymerization where the extractant is present in the organic phase. The extractant is finally encapsulated and confined within the polymeric network during the formation of the microcapsules.

The use of this method presents the possibility, depending on the chosen extractant, to selectively extract, separate and recover metals from aqueous solutions. The microcapsules offer some advantages over the conventional method of solvent extraction, among them, its stability, easy operation, they do not present swelling problems, neither third phase formation.

In this Thesis the extraction and stripping of chromium (VI) was studied by means of MCEx using Aliquat 336 as the extractant. Experiments were carried out in batch type reactors and packed columns using different types of microcapsules containing the previously mentioned extractant.

In this study the morphological analysis of the microcapsules revealed a spherical geometry with a porous surface. On the other hand, kinetics results showed that both extraction and stripping processes present a high rate of chromium (VI) removal and desorption. Therefore all the studied microcapsules reached the extraction equilibrium during the first minute. Furthermore, the results of the equilibrium of the extraction showed that all the studied microcapsules had a high maximum adsorption capacity of chromium (VI). Whereas the results obtained using packed columns demonstrates the feasibility of regenerating and reutilizing the microcapsules during a limited number of extraction and stripping cycles in a continuous system.

INDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN	3
SUMMARY	4
1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo General	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
3. PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1 Materiales y Equipos.....	11
3.1.1 Reactivos	11
3.1.1.1 Reactivos Inorgánicos	11
3.1.1.2 Reactivos Orgánicos.....	11
3.1.1.3 Soluciones Acuosas.....	14
3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado.....	15
3.1.2.1 Batch.....	15
3.1.2.2 Columnas Continuas	16
3.2 Procedimiento Experimental.....	17
3.2.1 Síntesis de las microcápsulas.....	17
3.2.2 Caracterización de las microcápsulas.....	18
3.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	18
3.2.2.2 Tamaño de partícula, Vp, Dp y S_{BET}	18
3.2.4 Extracción de cromo	18
3.2.4.1 Experimentos cinéticos	18
3.2.4.2 Experimentos de extracción en el equilibrio.....	19
3.2.4.3 Experimentos termodinámicos.....	19
3.2.5 Retroextracción de cromo	19
3.2.6 Experimentos de extracción y retroextracción continua en columnas rellenas de microcápsulas de P(S-co-EGDMA)	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
4.1 Rendimiento de elaboración de microcápsulas.....	22
4.2 Caracterización de las microcápsulas.....	22

4.2.1 Contenido de Aliquat 336	22
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	24
4.2.3 Tamaño de partícula, volumen de poro (Vp) y Diámetro de poro (Dp).....	26
4.3 Experimentos de extracción de cromo.....	28
4.3.1 Cinética de extracción	29
4.3.1.1 Aplicación del Modelos Cinéticos de Extracción.....	30
4.3.2 Equilibrio de la extracción de cromo.....	33
4.3.2.1 Modelos de adsorción.....	33
4.3.2.2 Isotermas de Adsorción	35
4.4 Experimentos de retroextracción de cromo	38
4.4.1 Cinética de retroextracción	39
4.4.1.1 Aplicación del modelo cinético para la desorción.....	40
4.5 Estudio termodinámico de la extracción de cromo	41
4.5.2 Van't Hoff	43
4.6 Estudio de la extracción y retroextracción continua de cromo (VI) en columnas.....	47
4.6.1 Evaluación del cromo (VI) extraído en columnas	48
4.6.1.1 Modelos de extracción en columnas continuas	49
4.6.1.2 Efecto del caudal sobre la extracción de cromo (VI).....	51
4.6.1.3 Efecto de la densidad de empaque (DDE) de la columna en la extracción continua de cromo (VI).....	54
4.6.2 Ciclos de extracción y cantidad de cromo (VI) extraída.....	56
4.6.3 Retroextracción	62
4.6.3.1 Cromo remanente en la columna.....	64
5. CONCLUSIONES	66
6. BIBLIOGRAFÍA	68

1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que la actividad humana e industrial produce agentes contaminantes que son descargados al medio ambiente. Dentro de estos contaminantes se encuentran metales pesados los cuales presentan efectos tóxicos para la salud. Por este motivo es que durante los últimos años han venido en aumento tanto regulaciones ambientales para sus descargas como el interés por el tratamiento de aguas contaminadas con metales, lo que ha llevado al desarrollo de métodos aún más efectivos para alcanzar los requerimientos exigidos.

En Chile la descarga de metales pesados está normada por el decreto supremo N°90 , dentro de los cuales se encuentra el cromo, el que es utilizado en procesos de electrodeposición y curtiembres limitando las descargas de este metal a una concentración de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Este metal presenta estados oxidación +2,+3y +6. El estado de oxidación +2 es muy inestable y basta que se ponga en contacto con el oxígeno del aire para que se oxide a su estado +3. El estado de oxidación +3 es de muy baja toxicidad debido a que es escasamente adsorbido por el organismo ². En contraste, el cromo +6 presenta una alta toxicidad dado que es capaz de traspasar fácilmente barreras fisiológicas oxidando rápidamente moléculas orgánicas reduciéndose a su estado +3 ³. En fase acuosa el cromo forma variadas especies que dependen de su concentración, estado de oxidación y del pH. A niveles bajos de pH el cromo tenderá a formar las especies protonadas mientras que a niveles de pH altos forma los aniones desprotonados. A altas concentraciones es capaz de formar el dímero dicromato el cual dependiendo del pH estará protonado o desprotonado ⁴.

El proceso actual de tratamiento de cromo consiste en la reducción química a cromo (III) y precipitación química para su remoción de la fase acuosa⁵. En busca de mejores tecnologías que reduzcan aún más las concentraciones, se han propuesto variados métodos para la remoción de cromo (VI) desde soluciones acuosas los cuales incluyen fitorremediación ², extracción con solventes (SX) específicamente aminas y amonios cuaternarios ^{5,6,7}, resinas de intercambio iónico (RX) ^{8,9,10} y materiales adsorbentes tanto naturales como sintéticos ^{11,12,13,14,15,16,17,18,19,20}. En general, tanto la fitorremediación como los materiales adsorbentes presentan la ventaja de ser de bajo costo, pero con la desventaja de poseer una lenta cinética de extracción de cromo acompañado de una baja selectividad de extracción. Por otro lado, la extracción con solvente presenta una alta cinética y alta selectividad, pero con la desventaja de formación de terceras fases y la utilización de grandes volúmenes de solvente que tienen que ser constantemente regenerados debido a pérdidas por migración del compuesto a la fase acuosa. Es bajo este escenario que se propone el uso de la microencapsulación de extractantes para la remoción de cromo (VI) desde soluciones acuosas.

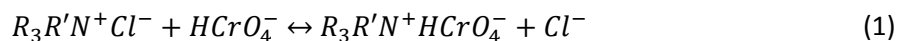
La microencapsulación de extractantes MCEX aparece como un nuevo método para la remoción de cromo el cual presenta todas las ventajas de la extracción con solventes convencional, con la característica adicional de estar encapsulado lo que tiende a resolver las desventajas anteriormente descritas ^{21,22}. La MCEX se basa en incorporar el extractante dentro de una matriz polimérica porosa, lo que permite la extracción y posterior difusión de las especies hacia el interior de las microcápsulas, abriéndose la posibilidad de retroextraer el metal utilizando una solución de retroextracción o *stripping* la que presenta un medio apto para la ruptura del complejo, liberando el cromo hacia esta nueva fase acuosa permitiendo así la reutilización del metal. Un estudio reciente realizado por Yang et. al.²³ logró microencapsular Aliquat 336 en microcápsulas de polisulfona mediante el método físico realizando extracciones de cromo (VI) en columnas continuas.

El presente estudio se enmarca dentro del segundo año del proyecto FONDECYT N°1070608, el cual propone la MCEX como metodología para la remoción de metales desde soluciones acuosas. Específicamente, en este trabajo se estudiaron microcápsulas sintetizadas por el método químico con Aliquat 336 dado que este extractante presenta un amplio rango de pH de extracción de 1 a 10⁴. La extracción de iones metálicos mediante microcápsulas se rige por un proceso de transferencia de masa con reacción química reversible, el cual permite que los iones metálicos sean separados y concentrados desde la fase acuosa de alimentación hacia la fase orgánica aceptora, de acuerdo al mecanismo²⁴ representado en la Figura 1.

Etapa I: Difusión de los iones metálicos desde la solución acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las MC.

Etapa II: Formación del complejo metal-extractante por reacción del metal en la superficie de la membrana polimérica con la molécula extractante retenida en la MC en una etapa de adsorción con reacción química.

La extracción de cromo (VI) a pH 2 y concentraciones menores a 10⁻¹ M de cromato de sodio utilizando Aliquat 336 como extractante está descrita mediante la Ecuación (1).



Etapa III: Difusión del complejo metal-extractante formado hacia el interior de los poros y los espacios capilares de la MC, etapa conocida como difusión intraparticular.

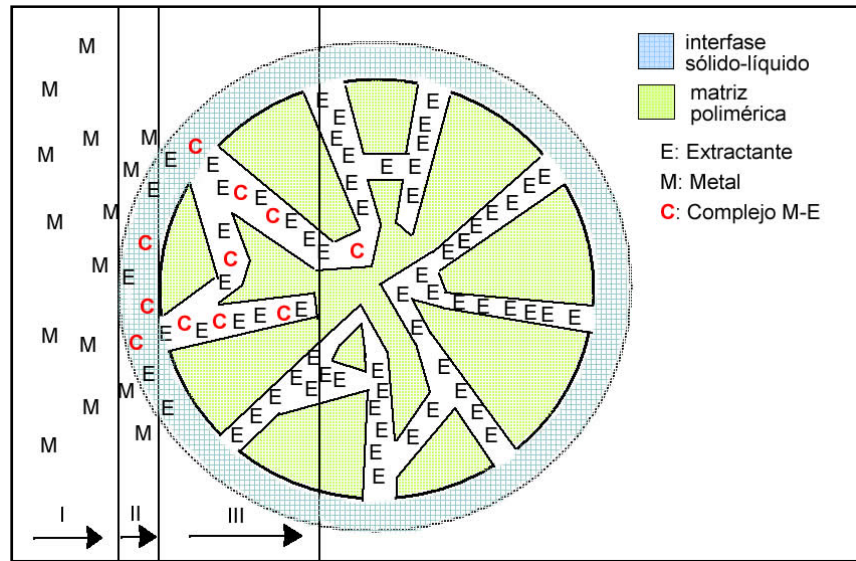
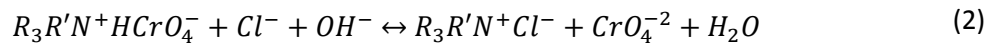


Figura 1, Mecanismo de extracción de metales utilizando MCEX

Por otro lado, la retroextracción del metal se logra contactando el complejo metal extractante con un medio no apto para la formación de éste y puede ser descrito de forma general en dos etapas.

Etapa IV: Ruptura y difusión del complejo metal-extractante en la estructura porosa de la MC por contacto con la solución de retroextracción en una etapa de desorción con reacción química. Al utilizar Aliquat 336 como extractante la reacción de ruptura del aducto metal-extractante en las condiciones estudiadas de retroextracción estará dada por la Ecuación (2).



Etapa V: Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa de retroextracción o *stripping*.

Esta etapa es de gran importancia dado que regenera el extractante y con ello abre la posibilidad de reutilizar las microcápsulas, lo que permitiría realizar varios ciclos de extracción y retroextracción utilizando una columna continua.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar la extracción y retroextracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas utilizando microcápsulas en sistemas de arreglo batch y en columnas rellenas con el fin de obtener parámetros cinéticos, termodinámicos y del equilibrio de la extracción.

2.2 Objetivos Específicos

- Microencapsular el extractante Aliquat 336 dentro de diferentes matrices poliméricas de P(S-co-EGDMA), P(S-co-DEGDMA), P(S-co-TEGDMA) y P(S-co-DVB) mediante el método químico y estudiar el efecto del monómero entrecruzante sobre el rendimiento de la síntesis.
- Estudiar la cinética de extracción y retroextracción de cromo (VI) a pH 2, con el fin de determinar el efecto que produce la variación del número de grupos éter en la matriz polimérica.
- Estudiar el equilibrio de la extracción de cromo (VI) a diferentes temperaturas con el fin de obtener parámetros del equilibrio, termodinámicos y ver el efecto de la temperatura sobre estos.
- Estudiar la extracción y retroextracción en una columna rellena a diferentes flujos y densidades de empaque con el objeto de saber la capacidad máxima de la columna, factibilidad de la retroextracción del metal y el número máximo de extracciones y retroextracciones posibles.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Equipos

3.1.1 Reactivos

3.1.1.1 Reactivos Inorgánicos

- **Cromato de sodio:** reactivo tóxico e irritante, elaborado por Merck, con un peso molecular de 161,97 g/mol y una pureza del 99,5 %. Las soluciones preparadas con cromato de sodio en agua destilada serán las utilizadas como alimentación para los diversos experimentos de extracción.
- **Nitrato de plata:** utilizado en la titulación argentométrica de Aliquat 336, elaborado por Betz Dearborn, y de concentración 0,01 N.
- **Ácido sulfúrico:** Reactivo de concentración 96% y densidad 1,84 g/cm³, Merck, utilizado para ajustes de acidez de las soluciones de alimentación de cromo.
- **N_{2(g)}:** Gas de alta pureza, 99,999%, suministrado por AGA.

3.1.1.2 Reactivos Orgánicos

- **Aliquat 336:** (Cloruro de Tri-(C₈-C₁₀) alquil metil amonio), con una pureza cercana al 90%, sal de amonio cuaternaria suministrada por Cognis Co., de peso molecular promedio de 435,5 g mol⁻¹. Líquido viscoso de color ámbar, irritante y tóxico por inhalación, de viscosidad 1450 cps a 30°C, densidad 0,888 g cm⁻³ y solubilidad en agua de 0,12 mg L⁻¹. Su estructura química se presenta en la Figura 2.

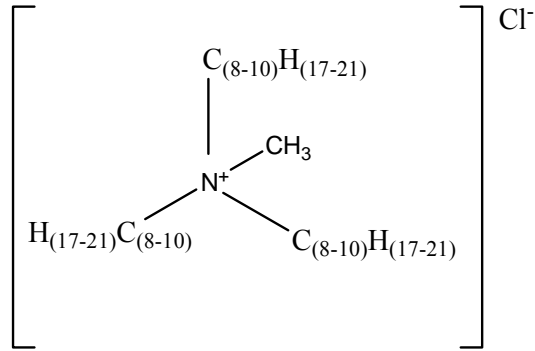


Figura 2, molécula Aliquat 336

- **Divinil benceno (DVB):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 80% e inhibido con 1000 ppm p-t-butilcatecol. Su peso molecular es de 130,19 g mol⁻¹, posee una densidad de 0,914 g cm⁻³, su punto de inflamación es de 64 °C y ebulle a 195 °C/ 760 mmHg. Su estructura química se presenta en la Figura 3.

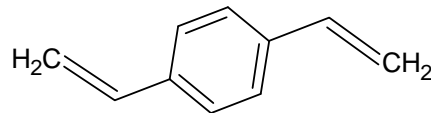


Figura 3, molécula de divinil benceno

- **Etilenglicol dimeta acrilato (EGDMA):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 98% e inhibido con 100 ppm MEHQ. Su peso molecular es de 198,22 g mol⁻¹, posee una densidad de 0,914 g cm⁻³, su punto de inflamación es de 113 °C y ebulle a 98-100 °C/ 5 mmHg. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

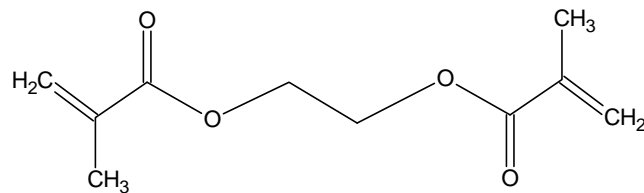


Figura 4, molécula de Etilenglicol dimeta acrilato

- **Estireno (S):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 99%. Su peso molecular es de $104,41 \text{ g mol}^{-1}$. Su estructura química se presenta en la Figura 5.

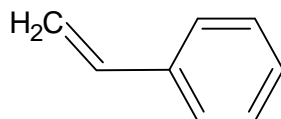


Figura 5, molécula de Estireno

- **Dietilenglicol dimeta acrilato (DEGDMA):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 98% e inhibido con 100 ppm MEHQ. Su peso molecular es de $198,22 \text{ g mol}^{-1}$, posee una densidad de $0,914 \text{ g cm}^{-3}$, su punto de inflamación es de 113 °C y ebulle a $98-100 \text{ °C/ 5 mmHg}$. Su estructura química se presenta en la Figura 6.

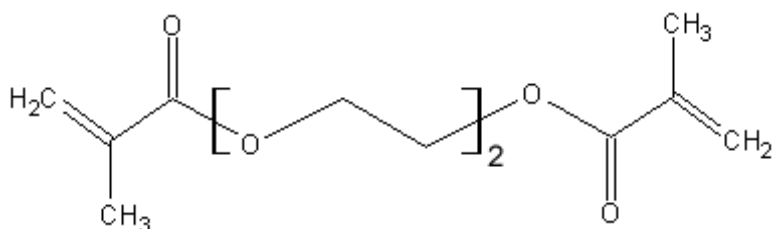


Figura 6, molécula de Dietilenglicol dimeta acrilato

- **Trietilenglicol dimeta acrilato (TEGDMA):** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 95% e inhibido (no se especifica el inhibidor). Su peso molecular es de $286,33 \text{ g mol}^{-1}$, posee una densidad de $1,072 \text{ g cm}^{-3}$, su punto de inflamación es de 167 °C y ebulle a 162 °C/ 12 mmHg . Su estructura química se presenta en la Figura 7.

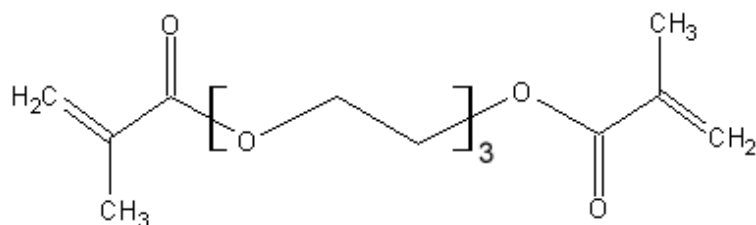


Figura 7, molécula de Trietilenglicol dimeta acrilato

- **Goma Arábiga:** suministrada por SUDELAB, usada como dispersante en la polimerización.
- **Peróxido de Benzoilo:** Reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH grado USP con una pureza del 75% (25% agua). Su peso molecular es de $242,2 \text{ g mol}^{-1}$ y su densidad es de $0,670 \text{ g cm}^{-3}$.
- **Dicloro metano:** Reactivo elaborado por Merck de grado de laboratorio con un 99,5% de pureza. Su peso molecular es de 93 g mol^{-1} y posee una densidad de $1,33 \text{ g cm}^{-3}$. Se encuentra estabilizado con 2-metil-2-butenol.
- **Tolueno:** Este reactivo es elaborado por J.T. Baker de grado para análisis en HPLC con densidad $0,87 \text{ g cm}^{-3}$, peso molecular de $92,14 \text{ g mol}^{-1}$, punto de ebullición de 110 °C .

3.1.1.3 Soluciones Acuosas

Se prepararon soluciones de cromo de diferentes concentraciones, dependiendo del experimento a realizar. Todas las soluciones fueron ajustadas a pH 2 utilizando ácido sulfúrico.

- **Solución de ácido sulfúrico pH 2:** En un vaso de precipitado de 1 L se adicionaron aproximadamente 900 mL de agua destilada ajustando gota a gota el pH hasta un valor de 2 utilizando ácido sulfúrico concentrado.
- **Solución 1000 mg L^{-1} pH 2:** En un vaso de precipitado se masaron 3,1326 g de cromato de sodio y se disolvieron en 80 mL de agua destilada. Luego la solución se llevó a pH 2 adicionando gotas de ácido sulfúrico concentrado. La solución se traspasó a un matraz aforado de 1 L y el vaso precipitado es lavado repetidas veces y finalmente enrasado con la solución de ácido sulfúrico a pH 2.

- **Solución de alimentación, experimentos cinéticos:** Se utilizó una solución de 100 mg L^{-1} de Cr VI. Se tomó una alícuota de 100 mL de la solución de 1000 mg L^{-1} y se llevó a un matraz de 1 L . Luego el matraz se enrasó utilizando la solución de ácido sulfúrico pH 2.
- **Soluciones de alimentación, experimentos de extracción en el equilibrio:** Se utilizaron soluciones de $5, 15, 30, 40, 60, 80, 100, 125, 180, 200, 220, 260, 300, 400$ y 450 mg L^{-1} de Cr VI preparadas a partir de la dilución de la solución 1000 mg L^{-1} de Cr VI a pH 2. Haciendo uso de pipetas volumétricas se tomaron alícuotas de la solución de 1000 mg L^{-1} de Cr VI y se llevaron a matraces aforados de 200 y 250 mL . Posteriormente, el matraz fue enrasado utilizando la solución de ácido sulfúrico pH 2.
- **Solucion de Retroextracción (*Stripping*):** solución $0,1 \text{ N NaCl/NaOH}$.

3.1.2 Equipos e instrumental analítico utilizado

3.1.2.1 Batch

Tanto los reactivos orgánicos como inorgánicos fueron masados en una balanza analítica Precisa 125 A, modelo 300-9251/F, y una balanza del tipo granataria PJ Precisa Junior, modelo 500C, ambas de origen Suizo.

En los experimentos de extracción y retroextracción, se utilizó un agitador de tipo orbital provisto con baño termoregulado Polyscience el cual se presenta en la Figura 8.

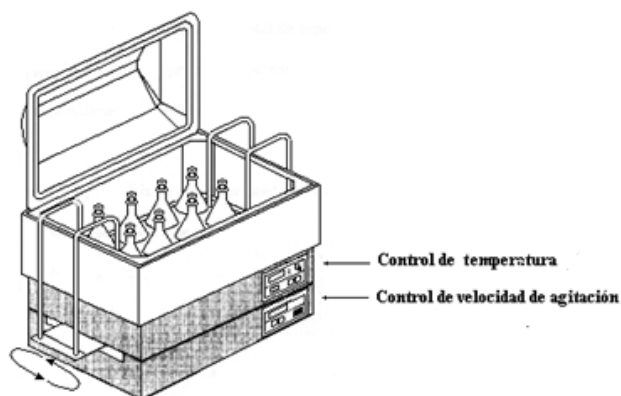


Figura 8, Agitador orbital utilizado en los experimentos en arreglo batch

En la medición de pH se utilizó un pHmetro marca “OAKTON” modelo 500 series, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.

En la preparación de las microcápsulas se utilizó una manta calefactora y un agitador magnético.

Para la cuantificación de cromo se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno en una proporción 3,5/2,3 a una longitud de onda de 357,9 nm, con una curva de calibración desde 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ de cromo (VI).

3.1.2.2 Columnas Continuas

Los experimentos de extracción en columnas continuas se realizaron utilizando el equipo que se muestra en la Figura 9.

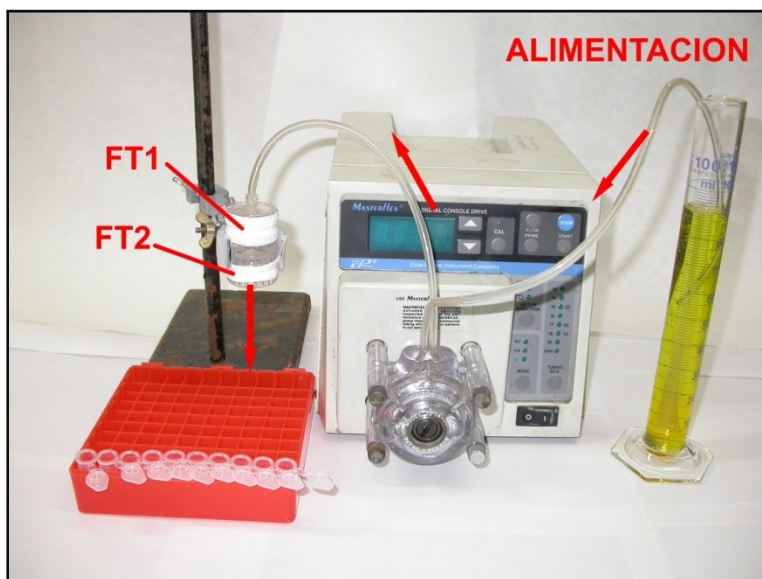


Figura 9, equipo para la remoción continua de cromo (VI)

La columna está compuesta de dos filtros trompos (FT1 y FT2) comunicados en serie por sus extremos. Los filtros trompos poseen un diámetro interno de 3,4 cm; espesor interno 0,1 cm y diámetro interno de salida de 0,2 cm. FT1 contiene una determinada cantidad de microcápsulas soportadas entre dos papeles filtros, mientras que FT2 sólo posee papel filtro el cual actúa como

retención de posibles microcápsulas que pudiesen salir desde el primer filtro trompo. Para el transporte de la solución de alimentación se utilizó una bomba peristáltica marca Masterflex modelo N° 7523-35 de caudal regulable de 0,0 a 25,0 ml min⁻¹.

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Síntesis de las microcápsulas

La síntesis de las microcápsulas de P(S-co-EGDMA), P(S-co-DEGDMA), P(S-co-TEGDMA) y P(S-co-DVB) con Aliquat 336 como extractante se realizaron mediante el método químico el cual consiste en una polimerización en suspensión. En un balón de tres bocas dotado de un refrigerante, termómetro y burbujeo de N₂, se adicionaron 480 mL de agua junto a 5,4 g de goma arábica. La mezcla se llevó a 343 K y se agitó hasta su total disolución. Una vez estabilizada la temperatura se adicionó la fase orgánica constituida por una mezcla en moles en una proporción 25/75 de estireno y monómero entrecruzante, 6 g Aliquat 336, 14,5 g de tolueno y 2 g de peróxido como iniciador. La reacción tuvo una duración de 3 h y se mantuvo la temperatura y la agitación constante a 343 K y 500 min⁻¹, respectivamente. La Tabla 1 resume las cantidades de reactivos utilizados en la preparación de las microcápsulas.

Tabla 1, Reactivos utilizados

Reactivos	P(S-EGDMA)	P(S-DEGDMA)	P(S-TEGDMA)	P(S-DVB)
Agua [g]	480	480	480	480
Goma [g]	5,40	5,40	5,40	5,40
Estireno [g]	1,00	0,97	0,84	1,44
Monómero	7,00	7,03	7,16	6,56
Entrecruzante [g]				
Aliquat 336 [g]	6,00	6,00	6,00	6,00
Tolueno [g]	14,5	14,5	14,5	14,5
Peróxido [g]	2,00	2,00	2,00	2,00

Una vez transcurrido el tiempo de reacción la suspensión de microcápsulas se dejó enfriar para luego ser filtrada a través de un papel filtro n°2 whatmman. Las microcápsulas se dejaron secar durante 24 h a temperatura ambiente y el filtrado se almacenó en una botella de vidrio para analizar el contenido de Aliquat 336.

3.2.2 Caracterización de las microcápsulas

3.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de las microcápsulas fueron obtenidas utilizando un microscopio de barrido electrónico modelo JEOL JSM-25SII.

3.2.2.2 Tamaño de partícula, V_p , D_p y S_{BET}

La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Micrometrics ASAP 2010. La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

3.2.3 Cuantificación de Aliquat 336

La cuantificación de Aliquat 336 se llevó a cabo mediante argentometría utilizando una solución 0,1023 N de $AgNO_3$ y cromato de sodio como indicador. Una vez filtradas las microcápsulas, se procedió a guardar el filtrado de la síntesis con el objeto de determinar la cantidad de Aliquat 336 presente en la solución.

En un matraz Erlenmeyer se adicionó una alícuota de 100 mL del filtrado y se agregaron 20 gotas de indicador de cromo. La solución se tituló con una solución 0,1023N de $AgNO_3$.

La medición se basa en determinar indirectamente la cantidad de extractante a través de la cuantificación de su contraión cloruro. Por otro lado, la técnica se rige por las constantes de solubilidad de los compuestos que forman los iones cloruro y cromato con la plata. Precipitarán primero todos los iones cloruro presentes como $AgCl$ (blanco) debido a su menor k_{ps} . Una vez agotado el ión cloruro precipitará el cromo formando cromato de plata Ag_2CrO_4 el cual presenta un color rojo ladrillo, indicando el punto de viraje.

3.2.4 Extracción de cromo

3.2.4.1 Experimentos cinéticos

En un matraz Erlenmeyer se masaron 200 mg de microcápsulas a las cuales se les adicionó 25 mL de la solución de alimentación $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr (VI)}$ pH 2. La boca del matraz se cubre con parafilm e inmediatamente el matraz fue colocado en un agitador orbital a 130 min^{-1} y 303 K. El experimento se repitió variando el tiempo de extracción 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 120, 300, 1440, 2880 min. Una vez transcurrido el tiempo del experimento, las microcápsulas fueron filtradas y la

concentración de Cr VI en el refino fue medida mediante espectrofotometría de absorción atómica en llama aire/acetileno a una longitud de onda de 357,9 nm.

Por otro lado, se realizaron experimentos cinéticos a 313 K y 323 K utilizando el método anteriormente descrito con el fin de obtener la energía de activación del proceso.

3.2.4.2 Experimentos de extracción en el equilibrio

Este experimento se realizó de forma similar a los experimentos cinéticos, manteniendo constante la temperatura a 303 K y la agitación en 130 min⁻¹. El tiempo de extracción fue de 1 h, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. En este experimento se varió la concentración de la solución de alimentación utilizando concentraciones de 5, 15, 30, 40, 60, 80, 100, 125, 180, 200, 220, 260, 300, 400 y 450 mg L⁻¹ de Cr (VI).

En un matraz Erlenmeyer se masaron 200 mg de microcápsulas a las cuales se les adicionó 25 mL de la solución de alimentación. La boca del matraz fue cubierta con parafilm e inmediatamente el matraz fue colocado en el agitador orbital. Una vez transcurrido el tiempo de reacción las microcápsulas fueron filtradas y la concentración de cromo en el refino fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica en llama aire/acetileno.

3.2.4.3 Experimentos termodinámicos

Los experimentos termodinámicos se realizaron de forma idéntica a los experimentos de extracción en el equilibrio. Estos se realizaron sólo para la microcápsula P(S-co-EGDMA) a temperaturas de 303 K, 313 K, 323 K, 333 K.

3.2.5 Retroextracción de cromo

Con el objeto de estudiar la cinética de retroextracción se masaron 5 g de microcápsulas y se les contactó con 625 mL de solución de alimentación 100 mg L⁻¹ de Cr VI durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de extracción estas fueron filtradas, secadas a temperatura ambiente durante 24 horas y la concentración de Cr VI en el refino se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica en llama aire/acetileno a 357,9 nm.

En un matraz Erlenmeyer se masaron 200 mg de microcápsulas previamente cargadas con Cr VI y se les adicionó 25 mL de solución de *stripping* 0,1N NaCl/NaOH. La boca del matraz fue

cubierta con parafilm y se colocó dentro del agitador orbital a 303 K y con una velocidad de agitación de 130 min^{-1} . Se varió el tiempo de extracción en 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 120, 300 min. Una vez transcurrido el tiempo de reacción las microcápsulas fueron filtradas y la concentración de cromo en el refino fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica en llama aire/acetileno.

3.2.6 Experimentos de extracción y retroextracción continua en columnas rellenas de microcápsulas de P(S-co-EGDMA)

Los experimentos de extracción y retroextracción de cromo (VI) en columnas rellenas de microcápsulas de P(S-co-EGDMA) se realizaron utilizando el equipo que se muestra en la Figura 9 en la sección 3.1.2.2.

En una probeta de 100 mL se adicionaron 90 mL de la solución de alimentación. Una bomba peristáltica transportaba el fluido a un caudal constante escogido a través de una manguera hasta la entrada de la columna ubicada en la parte superior de ésta. Se midió el tiempo de retención hidráulica (TRH) de la columna, el cual corresponde al tiempo que transcurre desde que la primera gota de la alimentación ingresa hasta que sale. El refino fue recolectado en pipetas eppendorf midiendo la concentración de metal mediante espectroscopía de absorción atómica a 357,9 nm en una llama reductora de aire-acetileno.

Una vez terminada la solución de alimentación se hizo pasar 10 mL de agua destilada con el fin de limpiar la columna.

Posteriormente, en una probeta se adicionaron 20 mL de la solución de retroextracción y se hizo pasar a través de la columna utilizando el mismo caudal usado en la extracción. Se recolectó en vaso de precipitado todo el líquido eluído tomando una muestra al término de la retroextracción. Luego se hizo recircular esta solución hacia la columna repitiendo el procedimiento anterior otras 4 veces más.

Una vez terminada la retroextracción, la columna fue lavada con 10 mL de agua destilada para disminuir su alto pH. Una vez terminado el lavado, la columna está preparada para realizar otro ciclo de extracción y retroextracción.

En total se realizaron 3 ciclos de extracción y retroextracción a caudales de 1, 5 y 10 mL min^{-1} y se determinó la cantidad extraída y retroextraída en cada ciclo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudios anteriores realizados por el grupo de investigación del laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia indicaron que el mejor extractante para la extracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas es el extractante aniónico Aliquat 336, dado que presenta la capacidad de extraer efectivamente cromo (VI) desde soluciones acuosas en un amplio rango de pH. Por este motivo se intentó elaborar microcápsulas de este extractante como una alternativa metodológica eficiente para la remoción de cromo.

Durante el primer año del proyecto FONDECYT N° 1070608 sólo se logró microencapsular parcialmente el extractante Aliquat 336. Se usaron múltiples proporciones de polímeros-extractantes-dispersantes mediante el método físico de evaporación del solvente, pero en todos los casos se obtuvo una baja extracción de cromo para todas las microcápsulas⁴. Por este motivo el estudio incluido en esta memoria considera su encapsulación por el denominado método químico, que corresponde a un método de polimerización in situ que, a su vez, había mostrado resultados promisorios en ensayos exploratorios.

Como se describió en la Sección 3.2.1.1, el método químico de obtención de microcápsulas consistió en colocar en un recipiente de reacción el extractante Aliquat 336 mezclado con monómeros y un iniciador de polimerización en atmósfera inerte. Producto de la reacción se producen pequeñas esferas porosas del polímero respectivo en cuyo interior se encuentra el extractante deseado.

Las matrices poliméricas utilizadas fueron P(S-co-EGDMA), P(S-co-DEGDMA), P(S-co-TEGDMA), P(S-co-DVB), en una proporción en moles de monómero/monómero entrecruzante de 25/75.

4.1 Rendimiento de elaboración de microcápsulas

Los resultados obtenidos del rendimiento de síntesis para las cuatro formulaciones de microcápsulas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Rendimiento de síntesis de microcápsulas

P(S-co-EGDMA) sin extractante	P(S-co-EGDMA)	P(S-co-DEGDMA)	P(S-co-TEGDMA)	P(S-co-DVB)
95%	89,7 %	82,8 %	82,6 %	79,8 %

En la Tabla 2 se observa un alto porcentaje de rendimiento para todas las microcápsulas estudiadas obteniéndose rendimientos sobre el 80%. Las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) y P(S-co-DVB) presentan el mayor y menor rendimiento, respectivamente.

La tendencia observada indica que al aumentar el número de grupos éter en el monómero entrecruzante el rendimiento de la síntesis de microcápsulas disminuye. Esto se puede deber a que el mayor largo de cadena del entrecruzante dificulta el entrecruzamiento y la polimerización. Por otro lado, se podría pensar que un aumento del número de grupos éter en la cadena del entrecruzante disminuye la hidrofobicidad y esto llevaría a un menor rendimiento de síntesis debido a una mayor interacción con las moléculas de agua en la interfase.

4.2 Caracterización de las microcápsulas

4.2.1 Contenido de Aliquat 336

No fue posible lograr la cuantificación de Aliquat 336 por el método convencional descrito en la literatura ²³, que consiste en extraer el extractante de la matriz polimérica por medio de un solvente orgánico como metanol o etanol para su posterior cuantificación. Por este motivo se recurrió a su determinación indirecta a través de la cuantificación del Aliquat 336 remanente en las aguas madres de la síntesis.

Es así como, mediante un balance de materia, se puede determinar el contenido de Aliquat 336 en las microcápsulas mediante la Ecuación (3).

$$q_a = \frac{\left(\frac{q_{a,s} \cdot 1000}{PM_{\text{Aliquat}}} - \frac{V_s \cdot V_g \cdot [AgNO_3]}{V_a} \right)}{M} \quad (3)$$

En esta Ecuación (3) q_a es la cantidad de extractante que contienen las microcápsulas en mmol g^{-1} , $q_{a,s}$ es la cantidad de extractante adicionado en la síntesis de las microcápsulas en g, PM_{Aliquat} es el peso molecular del Aliquat 336 ($435,5 \text{ g mol}^{-1}$), V_s es el volumen de agua utilizado en la síntesis, V_g es el volumen gastado de solución titulante en mL, V_a volumen de alícuota de muestra de aguas madres en mL, $[AgNO_3]$ es la concentración del titulante en mmol mL^{-1} y M es la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis en g.

En algunos casos es conveniente presentar los resultados como el porcentaje de Aliquat 336 encapsulado sobre el total agregado en la síntesis (%MA) y también como el porcentaje de Aliquat 336 microencapsulado en peso (%P) representados en las ecuaciones 4 y 5, respectivamente.

$$\%MA = \frac{M_a}{M_s} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde M_a es la masa total de Aliquat 336 contenida en las microcápsulas en g y M_s es la masa de Aliquat 336 adicionado en la síntesis en g.

$$\%P = \frac{M_a}{M_{MC}} \cdot 100 \quad (5)$$

Donde M_a es la masa total de Aliquat 336 contenida en las microcápsulas en g y M_{MC} es la masa total de microcápsulas obtenidas en la síntesis.

Las Ecuaciones (3) y (5) representan formas diferentes de expresar el contenido de extractante Aliquat 336 contenido en las microcápsulas, la primera en $\text{mmol Aliquat} \cdot \text{g}_{MC}^{-1}$ y la segunda es el porcentaje en peso de Aliquat en la microcápsula. La conveniencia de utilizar una u otra radica en la información que se desee obtener. Mediante la Ecuación (3), si bien representa los mmol de extractante encapsulados, es posible estimar la capacidad de carga expresada en mmol de cromo (VI) de acuerdo a la reacción estequiométrica que presente. En cambio, la Ecuación (5) sólo nos indica el porcentaje en peso de Aliquat 336 que tiene la microcápsula.

Por otro lado, la Ecuación (4) se relaciona con el rendimiento de síntesis. Esta ecuación indica el porcentaje de extractante Aliquat 336 encapsulado con respecto a la cantidad total utilizada en su elaboración.

Los resultados experimentales expresados mediante las Ecuaciones (3), (4) y (5) se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Contenido de extractante y porcentaje de encapsulación

Matriz Polimérica	mmol g⁻¹	%MA	%P
P(S-co-EGDMA)	0,82	74,2	35,6
P(S-co-DEGDMA)	0,81	72,2	35,1
P(S-co-TEGDMA)	0,99	86,3	43,1
P(S-co-DVB)	1,04	86,6	45,5

En la Tabla 3 se observa que todas las microcápsulas poseen un alto porcentaje de encapsulación de Aliquat 336 que va desde un 74,2% a 86,6% correspondientes a las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) y P(S-co-DVB) respectivamente, del total de extractante adicionado en la síntesis. Estas mismas formulaciones representan la menor y mayor masa de Aliquat 336, respectivamente.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el objeto de conocer la morfología de las microcápsulas obtenidas se obtuvieron micrografías electrónicas utilizando un microscopio de barrido electrónico modelo JEOL JSM-25SII. En las Figuras 10, 11, 12 y 13 se ilustran las micrografías panorámicas y superficiales de las microcápsulas de dos formulaciones representativas, P(S-co-EGDMA) y P(S-co-DVB), obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

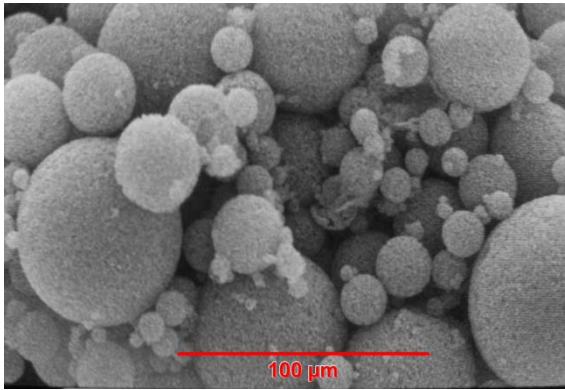


Figura 10, Ilustración con vista panorámica a un grupo de microcápsulas de P(S-co-EGDMA)

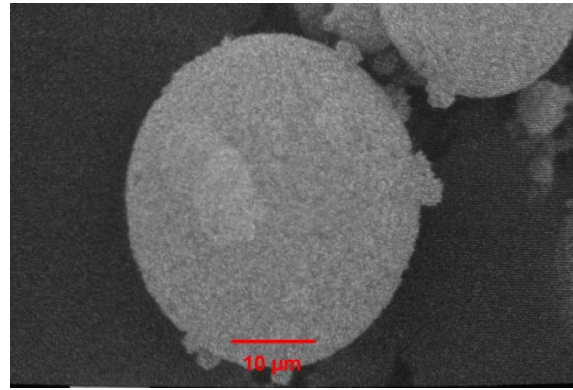


Figura 11, Ilustración individual de una microcápsulas de P(S-co-EGDMA)

En las Figuras 10 y 11 se presentan las micrografías panorámicas y superficiales de las microcápsulas de P(S-co-EGDMA), respectivamente. Dicha ilustración panorámica da cuenta de que estas microcápsulas presentan una forma esférica con una distribución de tamaño de partícula en el rango de 20 μm hasta 100 μm. Por otro lado, la Figura 11 muestra la micrografía individual de una microcápsula que presenta un tamaño aproximado de 30 μm. Cabe destacar que estas microcápsulas presentan una superficie rugosa.

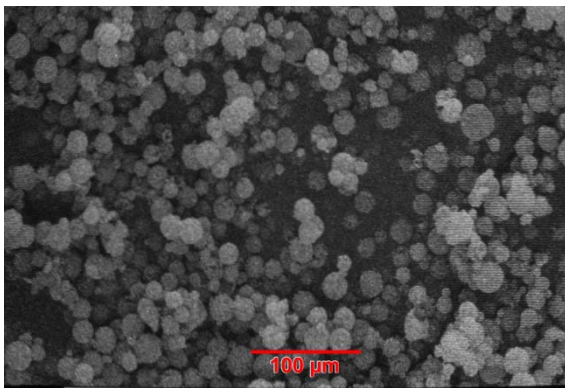


Figura 12, Ilustración con vista panorámica a un grupo de microcápsulas de P(S-co-DVB)

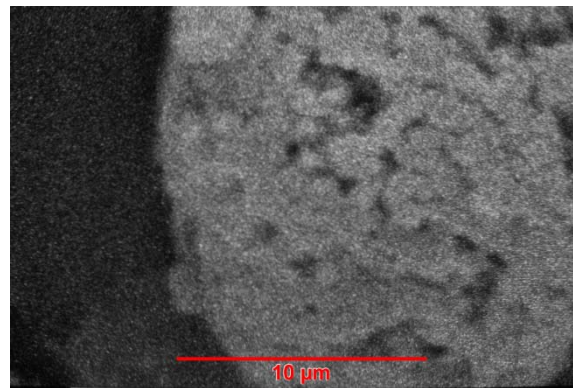


Figura 13, Ilustración individual de una microcápsulas de P(S-co-DVB)

En las Figuras 12 y 13 se presenta una micrografía panorámica y otra superficial de las microcápsulas de P(S-co-DVB), respectivamente. Dicha ilustración panorámica da cuenta que las microcápsulas presentan forma esférica con un tamaño promedio de partícula de 25 μm

aproximadamente. Por otro lado, la Figura 13 muestra la micrografía superficial de una microcápsula que presenta un tamaño aproximado de 30 μm con una superficie de aspecto rugoso.

4.2.3 Tamaño de partícula, volumen de poro (V_p) y Diámetro de poro (D_p)

Tal como se mencionó en la sección 3.2.2, la determinación del tamaño de poro, diámetro de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría en un equipo de adsorción de N_2 a 77 K.

Los resultados obtenidos describen para todas las microcápsulas analizadas una geometría de poro cilíndrica con una distribución de tamaño relativamente amplia. En la Tabla 4 se resumen los resultados más significativos extraídos de las isotermas BET aplicadas.

Tabla 4. Estudio porosimétrico de las microcápsulas

Matriz Polimérica	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	$V_{\text{total poro}}$ (cm^3/g)
P(S-co-EGDMA)	18	7,2	0,0327
P(S-co-DEGDMA)	7,9	5,0	0,0099
P(S-co-TEGDMA)	8,6	5,8	0,0125
P(S-co-DVB)	11	5,5	0,0152

En la Tabla 4 se aprecia que todas las microcápsulas poseen áreas superficiales, diámetros de poro y volumen de poro similares. Por otro lado, la mayor área superficial y diámetro de poro lo presenta la microcápsula de P(S-co-EGDMA). En contraste, las microcápsulas que poseen volumen de poro, área superficial y diámetro de poro menores son aquellas elaboradas con P(S-co-DEGDMA).

Estos resultados difieren con lo esperado dado que se esperaba que un aumento en el número de grupos éter produjese un aumento en el volumen y diámetro de los poros puesto que, esto aumenta la distancia entre los centros de polimerización. Sin embargo, la aparente disminución del diámetro de poro y volumen de poro al aumentar el número de grupos éter podría deberse a la posibilidad de formar un ovillo al tener un mayor largo de la cadena interna, permitiendo giros de los carbonos con conformación sp^3 en el copolímero.

La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU con un rango de medición de 0,5 μm y 600 μm .

Con este estudio se espera observar el posible efecto que produciría el aumento del número de grupos éter en el monómero entrecruzante y el uso de diferentes entrecruzantes sobre el tamaño de las microcápsulas sintetizadas. Los resultados de la distribución de tamaño de partícula de las microcápsulas estudiadas se presentan en la Figura 14.

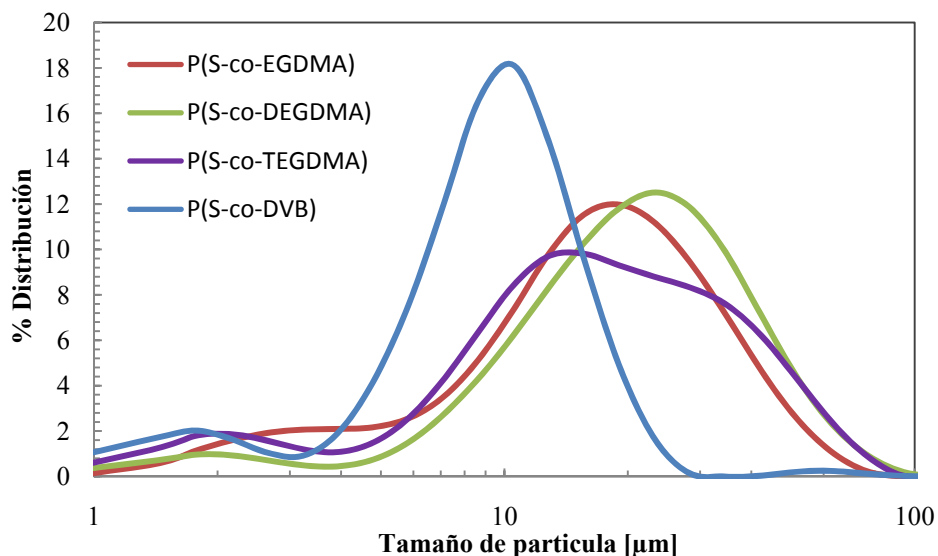


Figura 14, Distribución del tamaño de partícula

En la Figura 14 se observa que todas las microcápsulas poseen una distribución de tamaño de partícula monomodal. Las microcápsulas de P(S-co-DVB) poseen una curva de distribución con una media aproximada de 10 μm . Por otro lado, las microcápsulas de P(S-co-EGDMA), P(S-co-DEGDMA) y P(S-co-TEGDMA) presentan una distribución de tamaño de partículas similares, con un valor del orden de 20 μm , aproximadamente. Estas curvas de distribución se ensanchan a medida que aumenta el número de grupos éter en el monómero entrecruzante. Este efecto podría deberse a que un aumento en el número de grupos éter en la cadena del monómero entrecruzante incrementa la distancia entre los centros de polimerización del monómero entrecruzante, por lo que a mismo número de moles de monómero entrecruzante utilizados en la síntesis las cadenas poliméricas formadas tenderán a ser más largas, aumentando el volumen final de la partícula formada. La microcápsulas de P(S-co-DEGDMA) son las que presentan el mayor tamaño de partícula con un valor medio aproximado de 25 μm .

Los resultados obtenidos en esta sección concuerdan con las distribuciones de tamaño de partículas observadas en las micrografías de la sección 4.2.2.

Por otro lado, el menor tamaño de partícula que presentan todas las microcápsulas de este estudio, en comparación a las obtenidas utilizando otros métodos y extractantes durante el primer año, puede deberse a que el extractante Aliquat 336 actúa como tensoactivo estabilizando centros de polimerización muy pequeños, lo que llevaría a formar estas pequeñas esferas.

Debido a que todas las microcápsulas poseen un área superficial, diámetro de poro, volumen de poro y una distribución de tamaño de partícula similar, para la elección de la mejor microcápsula, con el fin de realizar un estudio termodinámico y de extracción continua en columnas, se utilizará aquella que presente los mejores resultados de rendimientos de la síntesis y en experimentos de extracción en arreglo batch.

4.3 Experimentos de extracción de cromo

Se realizaron experimentos de extracción con el fin de conocer la cinética y el equilibrio de la extracción de cromo con las diferentes microcápsulas elaboradas. La cantidad de Cr (VI) extraído se expresa con la Ecuación (6).

$$q = \frac{V \cdot (C_a - C_e)}{M} \quad (6)$$

Donde q es la cantidad de Cr (VI) extraído por las microcápsulas en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V es el volumen de solución de alimentación utilizado en el experimento en L; C_a es la concentración de cromo (VI) de la solución de alimentación en mg L^{-1} ; C_e es la concentración de cromo (VI) en el refino en mg L^{-1} ; M la masa de microcápsulas utilizadas en el experimento en g.

Por otro lado, los resultados también se presentan como porcentaje de cromo extraído mediante la Ecuación (7).

$$\%E = \frac{(C_a - C_e)}{C_a} \cdot 100 \quad (7)$$

Donde % E es porcentaje de extracción, C_a es la concentración de la alimentación en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y C_e es la concentración de cromo en el refino en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.3.1 Cinética de extracción

Los resultados obtenidos representados como el %E de cromo extraído en el tiempo se presentan en la Figura 15.

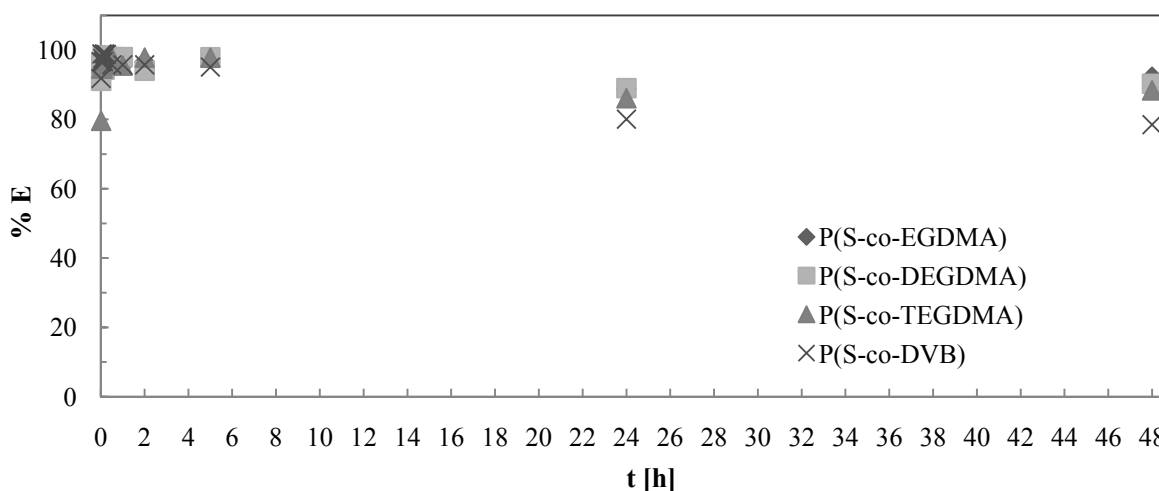


Figura 15, curvas cinéticas de la extracción de cromo (VI)

V: 25mL; C_0 : 100 mg L^{-1} ; Masa: 200 mg ; T: 303 K

En la Figura 15 se observa que durante las primeras seis horas de contacto entre las microcápsulas y la solución de alimentación de cromo todas las microcápsulas alcanzan porcentajes de extracción superiores al 90% y que posteriormente se produce un cierto grado de desorción de cromo. A las 24 h de contacto se observó el mayor grado de desorción para todas las microcápsulas, siendo el más significativo para las microcápsulas de P(S-co-DVB), disminuyendo el porcentaje de extracción de cromo desde 95% a 80%. Este proceso de desorción de cromo se detiene a las 24 horas manteniéndose constante la cantidad de cromo extraída hasta las 48 h. También los resultados muestran que la estabilidad de la extracción de cromo disminuye a medida que aumenta el número de grupos etilenglicol en el monómero entrecruzante. Esto último es un factor importante a considerar al momento de la elección de la microcápsula más adecuada para extraer cromo.

Los mismos resultados de cinética de extracción de cromo, pero representado sólo los primeros 15 minutos de extracción, se observan en la Figura 16.

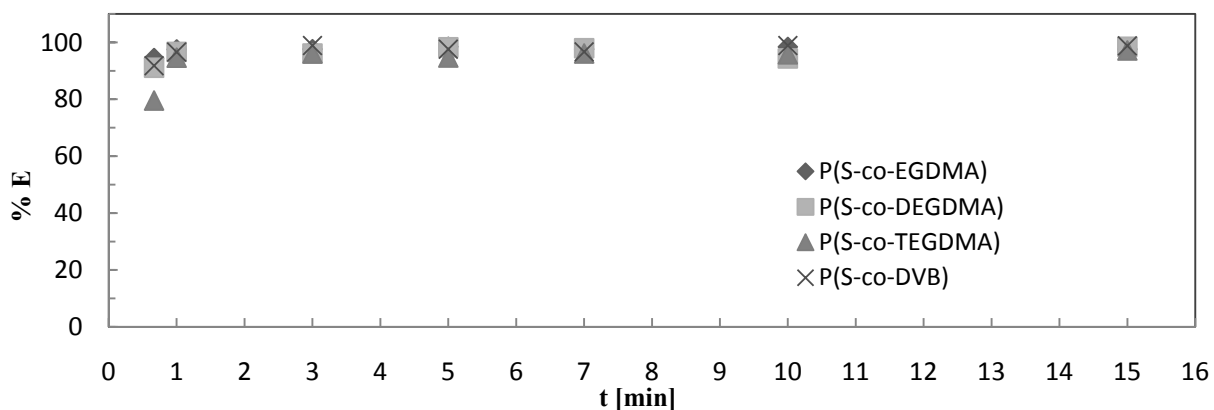


Figura 16, segmento inicial de las curvas cinéticas de la extracción
 $V: 25 \text{ mL}$; $C_0: 100 \text{ mg L}^{-1}$; Masa: 200 mg ; $T: 303 \text{ K}$

Los resultados expresados en la Figura 16 indican que todas las microcápsulas poseen una alta cinética de extracción alcanzando los máximos valores de extracción durante el primer minuto del experimento. La extracción de cromo (VI) es levemente más lenta para las microcápsulas de P(S-co-TEGDMA).

4.3.1.1 Aplicación del Modelos Cinéticos de Extracción

Se aplicaron los modelos cinéticos de extracción de pseudo orden con el fin de obtener parámetros tales como la constante cinética y la cantidad adsorbida en el equilibrio. Los modelos cinéticos de pseudo orden se denominan con el prefijo *pseudo* para diferenciarlos de las cinéticas químicas. Estos modelos fueron creados para describir procesos adsorptivos sobre diferentes sólidos y han sido utilizados con éxito para explicar el comportamiento de extracción de metales haciendo uso de diferentes materiales. Los modelos de pseudo orden describen la desaparición de los sitios disponibles para la extracción con el paso del tiempo. Los modelos de pseudo primer orden describen ésta desaparición logarítmicamente y los de pseudo segundo orden describen éste proceso cuadráticamente. Los modelos cinéticos de pseudo orden no sólo dependen de la estequiometría de la reacción, también dependen del tamaño de partícula, agitación, dosis de adsorbente y concentración del adsorbato ²⁵.

La Ecuación (8) presenta el modelo de pseudo primer orden de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t) \quad (8)$$

Integrando y reordenando la Ecuación (8) entre los límites $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_e$, se obtiene la Ecuación (9):

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (9)$$

Donde q_e es la cantidad extraída al equilibrio en mg g^{-1} ; q_t la cantidad extraída al tiempo t en mg g^{-1} ; k la constante cinética en min^{-1} y t el tiempo en min . Reordenando la Ecuación (9) se obtiene la forma lineal representada por la Ecuación (10).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{kt}{2,303} \quad (10)$$

La representación gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo nos permite obtener q_e del intercepto y k de la pendiente.

La aplicación del modelo de pseudo primer orden de Lagergren produce muy bajos niveles de correlación para todas las microcápsulas con valores de $0,4 < r^2 < 0,7$. Por este motivo fue descartado para futuros cálculos.

El modelo de pseudo segundo orden describe el proceso según la Ecuación (11).

$$\frac{dq_t}{dt} = -k(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Integrando y reordenando la Ecuación (11) entre los límites $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ y $q_t = q_e$, se obtiene la Ecuación (12):

$$q_t = \frac{q_e^2 k t}{1 + q_e k t} \quad (12)$$

Donde q_e es la cantidad extraída al equilibrio en mg g^{-1} ; q_t la cantidad extraída al tiempo t en mg g^{-1} ; k la constante cinética del proceso en $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ y t el tiempo en min. Reordenando la Ecuación (12) se puede obtener una expresión lineal representada por la Ecuación (13).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Si se considera que kq_e^2 representa la velocidad de extracción inicial de cromo en $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ cuando t tiende a 0, es posible obtener dicha velocidad inicial, k y q_e desde la representación gráfica de t/q_t en función t .

La representación de los resultados experimentales de acuerdo a la ecuación (13) se observan en la Figura 17.

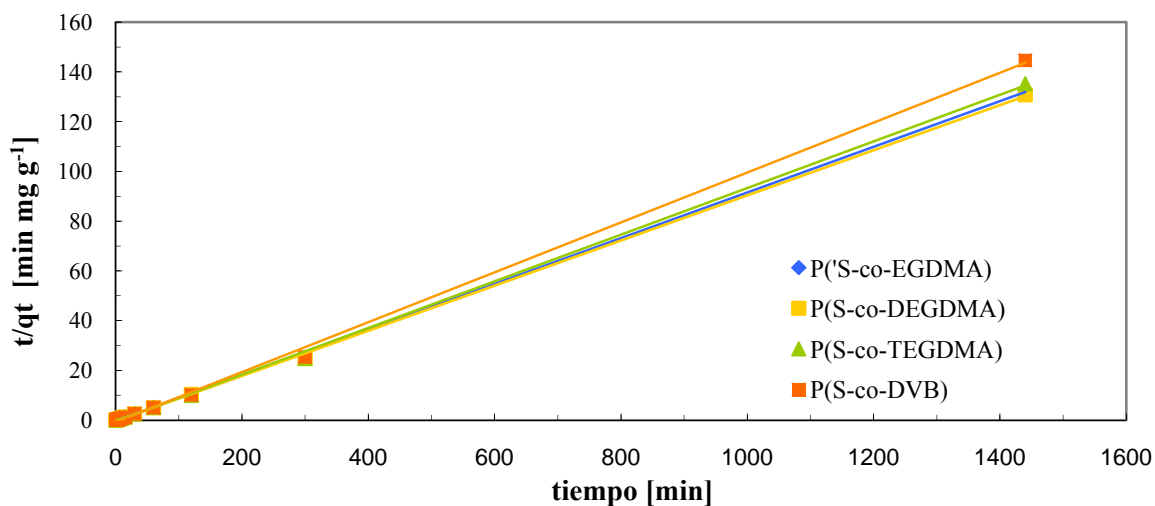


Figura 17, Datos experimentales representados como una cinética de extracción de cromo de pseudo segundo orden.

Tabla 5, Parámetros cinéticos de la extracción de cromo

Matriz	q_e [mg g^{-1}]	k [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$]	kq_e^2 [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	r^2
P(S-co-EGDMA)	11,98	11,62	1667	1
P(S-co-DEGDMA)	12,08	2,98	435	0,9992
P(S-co-TEGDMA)	12,00	1,78	256	0,9999
P(S-co-DVB)	12,29	2,55	385	0,9999

En la Tabla 5 se observa que el modelo de pseudo segundo orden de Ho presenta una alta correlación, $0,9992 < r^2 < 1$, para los datos experimentales de todas las microcápsulas. El buen ajuste de este modelo se debe a la alta cinética que presentan todas las microcápsulas dado que la extracción es líquido-líquido y al pequeño tamaño de partícula, permitiendo la desaparición de los sitios disponibles como una función cuadrática del tiempo. Se observa que la microcápsula de P(S-co-EGDMA) presenta la mayor constante cinética de extracción k con un valor de $11,62 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y a su vez la mayor velocidad de extracción inicial kq_e^2 extrayendo aproximadamente dos veces su peso ($1667 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Se observa una disminución en la constante cinética a medida que disminuye el número de grupos etilenglicol en el monómero entrecruzante en la matriz polimérica. Por otro lado, la microcápsula de P(S-co-DVB) presenta una constante cinética y velocidad de extracción inicial similar a las microcápsulas de P(S-co-DEGDMA).

4.3.2 Equilibrio de la extracción de cromo

El equilibrio de extracción, como todo equilibrio termodinámico, involucra la igualación de las velocidades del proceso directo e inverso. En este caso, involucra la igualación de las velocidades de adsorción y desorción ²⁶.

Aplicando modelos de adsorción es posible determinar el tipo de extracción (monocapa, multicapa, química, física, etc...) y los parámetros, del equilibrio tales como la capacidad de carga máxima de las microcápsulas y la afinidad por cromo (VI).

4.3.2.1 Modelos de adsorción

Existen variados modelos que explican la magnitud y el tipo del proceso de adsorción. Entre esos modelos se encuentran los modelo Langmuir ²⁶, Freundlich ²⁶ y Langmuir-Freundlich ²⁷.

El modelo de Langmuir supone que todos los calores de adsorción son de igual magnitud y que el proceso de adsorción ocurre en monocapa. Este proceso se describe mediante la Ecuación (14).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida de cromo (VI) al equilibrio en mmol g^{-1} ; q_m es la capacidad de carga máxima mmol g^{-1} ; K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad del material adsorbente por el adsorbato en L mmol^{-1} ; C_e es la concentración en el refino mmol L^{-1} .

El modelo de Freundlich es empírico y supone que la adsorción ocurre en forma de una multicapa y que los calores de adsorción son dependientes del grado de ocupación de los sitios activos de adsorción. La ecuación (15) describe el modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Donde q_e es la cantidad de cromo (VI) adsorbida al equilibrio en mmol g^{-1} ; K_F es la constante de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción en mmol g^{-1} ; n está relacionada con la intensidad de la adsorción; C_e es la concentración de cromo (VI) en el refino en mmol L^{-1} .

El modelo de Langmuir-Freundlich es uno de los tantos modelos de adsorción híbridos que son utilizados para modelar de forma satisfactoria procesos en que los modelos teóricos y empíricos no logran un buen ajuste. La Ecuación (16) describe el modelo de Langmuir-Freundlich.

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (16)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida al equilibrio en mmol g^{-1} ; q_m es la adsorción máxima mmol g^{-1} ; K_{LF} es la constante de Langmuir-Freundlich que tiene en $\text{L}^{1/n} \text{mmol}^{-1/n}$; n está relacionada con la intensidad de la adsorción; C_e es la concentración en el refino en mmol L^{-1} . Cuando n es igual a uno el modelo se vuelve el modelo de Langmuir, mientras que a bajas concentraciones toma preponderancia el comportamiento de tipo Freundlich.

Los valores de las constantes para los modelos de adsorción se obtuvieron mediante iteración en un programa computacional, dado que la linealización de los modelos produce errores^{28,29}. El error entre los datos experimentales y el valor obtenido del modelo se representa mediante χ^2 , dado que se ha visto que r^2 no permite determinar con certeza si estos modelos no lineales presentan una buena correlación con los datos experimentales. El programa iteró hasta que los valores de las constantes convergieran en aquellos que produjesen el menor valor de χ^2 . El estadígrafo χ^2 se define según la Ecuación (17).

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (17)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida obtenida experimentalmente en mmol g^{-1} y $q_{e,m}$ es la cantidad adsorbida según el modelo en mmol g^{-1} .

Los valores de χ^2 se utilizaron como criterio de calidad de ajuste de las curvas. Es así como, un menor valor de éste estadígrafo representaría el mejor ajuste a los datos experimentales.

4.3.2.2 Isotermas de Adsorción

Se estudió la extracción de cromo (VI) en el equilibrio con el objetivo de conocer la capacidad de carga máxima y el tipo de adsorción que presentaban. En la Tabla 6 se presentan los valores obtenidos para las constantes de los tres modelos estudiados y su correlación con los datos experimentales.

Tabla 6, valores de las constantes obtenidas para los diferentes modelos

Matriz Polimérica	Modelo	q_m [mmol g ⁻¹]	K_L [L mmol ⁻¹] K_F, K_{LF} [L ^{1/n} mmol ^{-1/n}]	n	χ^2 [mmol g ⁻¹]	r ²
P(S-co-EGDMA)	Langmuir	0,70	32,41	-	0,0038	0,9468
	Freundlich	-	0,63	4,22	0,0140	0,8040
	Langmuir-Freundlich	0,68	57,95	0,88	0,0041	0,9480
P(S-co-DEGDMA)	Langmuir	0,74	15,81	-	0,0023	0,9690
	Freundlich	-	0,64	3,70	0,0113	0,8475
	Langmuir-Freundlich	0,72	22,80	0,90	0,0025	0,9700
P(S-co-TEGDMA)	Langmuir	0,69	22,62	-	0,0037	0,9505
	Freundlich	-	0,64	3,59	0,0081	0,8895
	Langmuir-Freundlich	0,71	15,30	1,10	0,0040	0,9509
P(S-co-DVB)	Langmuir	0,74	32,28	-	0,0092	0,8870
	Freundlich	-	0,70	4,05	0,0173	0,7869
	Langmuir-Freundlich	0,76	20,42	1,12	0,0100	0,8884

En la Tabla 6 se observa que el modelo de Langmuir es el que presenta los menores valores de χ^2 para todas microcápsulas estudiadas, por ende el mejor ajuste a los datos experimentales. Si bien el mejor ajuste corresponde a la microcápsula de P(S-co-DEGDMA), comparativamente las

microcápsulas P(S-co-EGDMA) y P(S-co-TEGDMA) también presentan ajustes admisibles dentro del mismo rango de valores de χ^2 y r^2 .

En la Tabla 6 se observa que todas las microcápsulas poseen una capacidad de carga máxima similar entre 0,69 y 0,74 mmol g⁻¹ y que las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) y P(S-co-DVB) son las que presentaron los mejores resultados, dado que poseen la mayor constante de Langmuir de 32 L mmol⁻¹ y una alta capacidad de carga de 0,70 mmol g⁻¹ y 0,74 mmol g⁻¹, respectivamente. En general, se aprecia una disminución en K_L al aumentar el número de grupos éter presentes en el monómero entrecruzante.

En la Figura 18 se presentan los resultados experimentales obtenidos y los ajustes según el modelo de Langmuir.

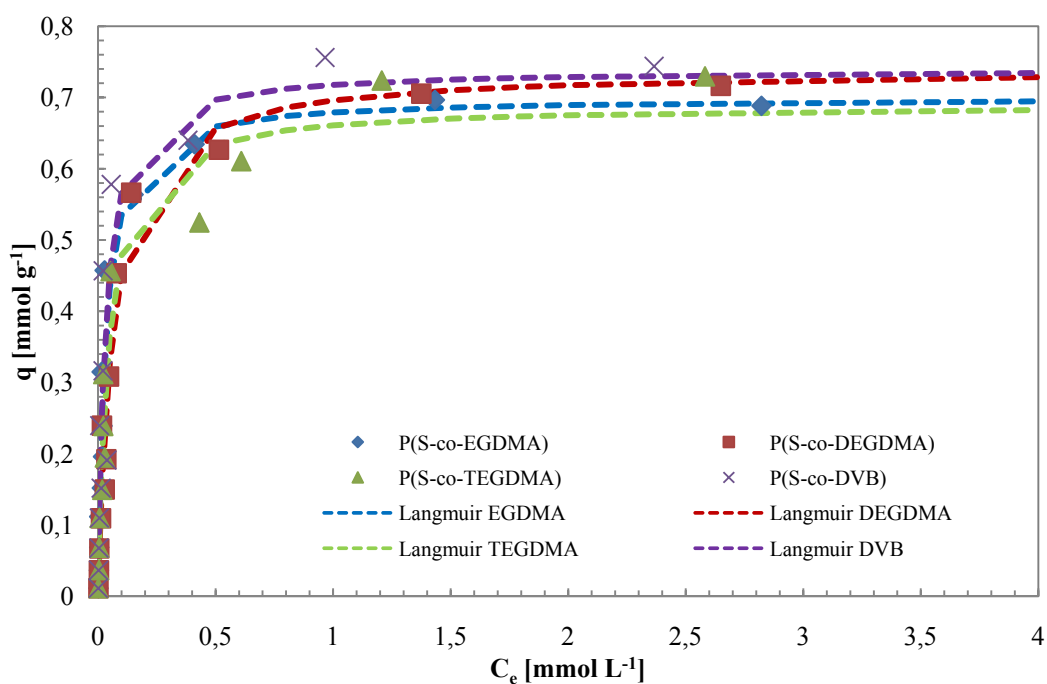


Figura 18, Isotermas de adsorción y modelamiento de los datos experimentales

Las isotermas de adsorción dan cuenta que el proceso de extracción de cromo corresponde al modelo de Langmuir. Si bien este modelo es comúnmente utilizado para equilibrios sólido (adsorbente) líquido (adsorbato en solución) basándose en la disponibilidad de sitios activos para que el adsorbato pueda ser adsorbido en la superficie de un sólido, la buena correlación de los datos experimentales al modelo, puede ser explicado de la siguiente forma:

Se considera como sitios activos el número de moléculas de extractante disponible en la interfase líquido líquido presentes a la entrada de los poros de la microcápsula. Se debe saber de antemano que la matriz polimérica en si no es un material adsorbente. Una vez contactadas las microcápsulas con la solución de cromo, éste llega a la interfase líquido-líquido siendo intercambiado por el ión cloruro del extractante Aliquat 336 donde se formaría el par iónico $[R_3R'_N]^+HCrO_4^-$. Este aducto formado presenta características hidrofóbicas y difundiría hacia el interior de la microcápsulas a través del poro por causa de un gradiente de concentraciones siendo reemplazada por una molécula de extractante fresco. Este proceso causaría una permanente renovación de los sitios activos de adsorción lo que haría parecer una cantidad mucho mayor de sitios activos de lo que realmente es. En la isoterma de Langmuir, dada por la Ecuación (14), este hecho se ve reflejado en la gran constante K_L que a su vez representa alta afinidad entre el cromo y el extractante y, asimismo, se genera una pronunciada pendiente inicial en las isotermas de adsorción para todas las microcápsulas. Al aumentar la concentración la pendiente de la curva comienza a decrecer rápidamente, evidenciando la rápida disminución de sitios activos (moléculas de extractante) en la microcápsula.

Dentro de la clasificación del tipo de curvas de adsorción se encuentran las de forma H^{30} , donde se presenta una independencia entre la cantidad adsorbida y la concentración en el refino, lo que se traduce en que inicialmente la curva adopte la forma de una línea vertical. Los resultados que se observan en la Figura 18 dan cuenta de un comportamiento similar.

Los resultados obtenidos en esta sección son, en algunos aspectos, superiores a materiales que pueden ser considerados como adecuados para la remoción de cromo (VI) desde soluciones acuosas encontrados en bibliografía⁸. En la Tabla 7 se muestran los parámetros del modelo de Langmuir obtenidos para la microcápsula de P(S-co-EGDMA) y para otros materiales bajo condiciones de extracción similares.

Tabla 7, comparación entre materiales adecuados para la remoción de cromo

Adsorbente	q_m [mg g⁻¹]	K_L [L mg⁻¹]
P(S-co-EGDMA)-25/75- Aliquat336	36,28	0,6200
Quitosano	153,85	0,0060
Quitina	70,42	0,0097
Purolite CT-275	89,29	0,0043
Purolite MC-500	126,58	0,0025

En la Tabla 7 se observa que la capacidad de carga de las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) es de 2 a 4 veces a los otros materiales informados en la literatura. Por otro lado, tal como se mencionó en la sección 4.3.2.1, K_L representa la afinidad entre el cromo (VI) y el extractante Aliquat 336. En este sentido, la constante de Langmuir obtenida para las microcápsulas presentan valores que se encuentran 50 a 200 veces superior a los demás materiales. Esto significa que el equilibrio de adsorción está desplazado hacia la formación de producto en el mismo orden de magnitud lo que implica que el extractante Aliquat 336 es muy reactivo en estas condiciones, por lo que una desorción en esta etapa debido a una ruptura del aducto formado entre el extractante y el cromo (VI) es menos probable que la desorción desde los materiales comparados.

4.4 Experimentos de retroextracción de cromo

Con el objeto de determinar la capacidad de desorción de cromo (VI) y su rapidez, desde las microcápsulas estudiadas, se obtuvieron microcápsulas cargadas con cromo (VI) de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 3.2.5. Posteriormente se llevaron a cabo experimentos de cinética de retroextracción hasta alcanzar el equilibrio.

4.4.1 Cinética de retroextracción

Los resultados experimentales obtenidos de liberación de cromo (VI) desde las microcápsulas cargadas se presentan mediante el enriquecimiento en cromo (VI) de la fase acuosa en la Figura 19.

La cantidad desorbida de cromo (VI) se determinó mediante la Ecuación (18) que representa el balance de masa de este metal entre microcápsula cargada y la fase acuosa de retroextracción.

$$q_{dt} = \frac{C_e \cdot V}{M} \quad (18)$$

Donde q_{dt} es la cantidad de cromo retroextraído en mg g^{-1} ; C_e es la concentración de cromo en el refino en mg L^{-1} ; V es el volumen de solución de stripping adicionado en mL y M es la masa de microcápsulas utilizadas en mg.

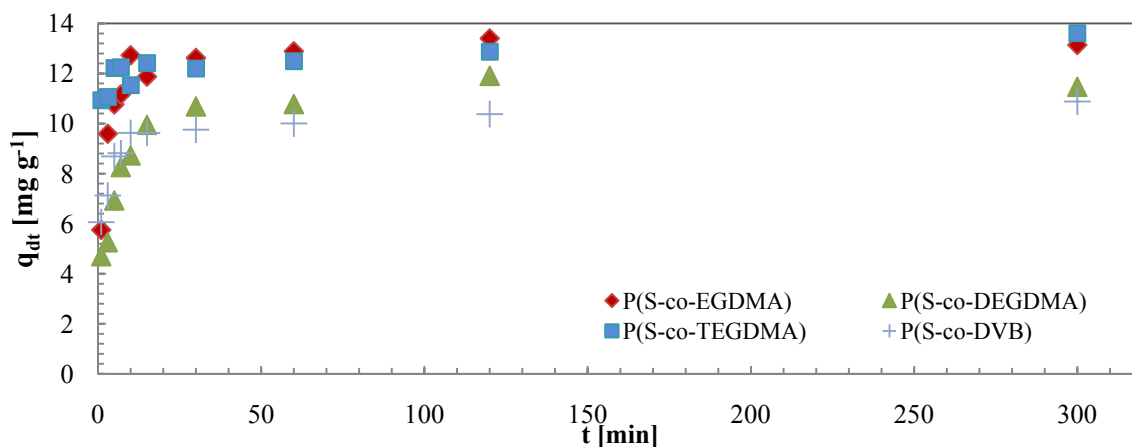


Figura 19, Cinética de retroextracción de cromo (VI) desde microcápsulas de diferente formulación

Las curvas cinéticas de retroextracción representadas en la Figura 19 indican que, en términos comparativos, el proceso de retroextracción de cromo (VI) es más lento que la extracción. Todas las microcápsulas alcanzan el equilibrio de retroextracción en menos de 45 minutos, siendo la microcápsula de P(S-co-TEGDMA) la primera en hacerlo a los 15 minutos. También, se observa

que las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) y P(S-co-TEGDMA) son las que presentan el mayor grado de desorción de cromo (VI).

4.4.1.1 Aplicación del modelo cinético para la desorción

El modelo cinético aplicado para la desorción de cromo (VI) desde las microcápsulas cargadas fue el modelo de pseudo segundo orden de Ho, presentado en la sección 4.3.1.1, en este caso utilizando q_{dt} como q_t . La representación de los resultados experimentales de retroextracción de acuerdo a la Ecuación (13) se observan en la Figura 16, donde cada punto en el gráfico representa $[t, t/q_{dt}]$.

Los parámetros de ajuste y las constantes del modelo se presentan en la Tabla 8 obtenidos de la regresión lineal de los puntos de la Figura 20.

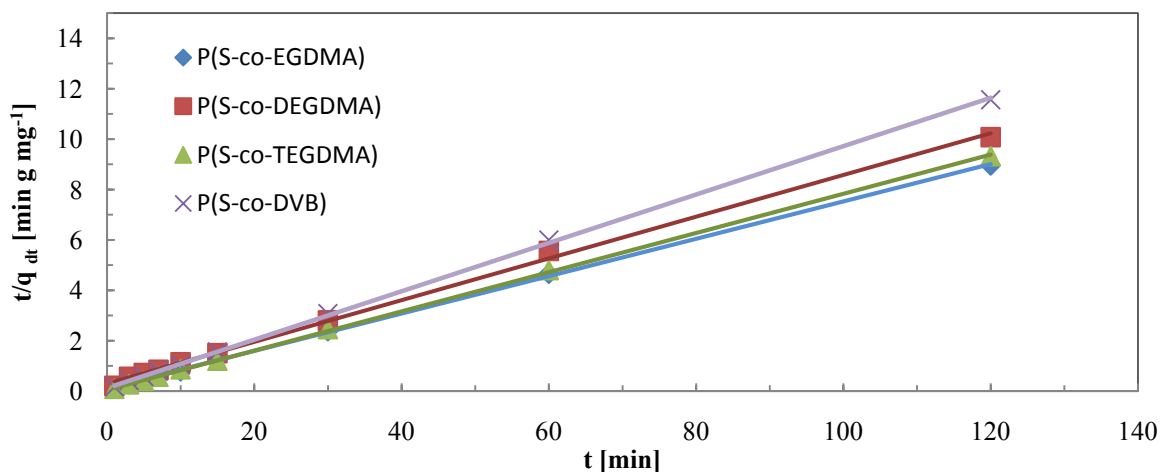


Figura 20, Resultados experimentales expresados según el modelo de pseudo segundo orden de Ho

Tabla 8, Parámetros cinéticos de la retroextracción de cromo

Matriz	q_e [mg g ⁻¹]	k [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	kq_e^2 [mg g ⁻¹ min ⁻¹]	r^2
P(S-co-EGDMA)	13,48	0,05	8,99	0,9997
P(S-co-DEGDMA)	12,08	0,02	3,36	0,9983
P(S-co-TEGDMA)	12,87	0,11	18,12	0,9997
P(S-co-DVB)	10,42	0,07	8,11	0,9970

En la Figura 20 se observa una alto grado de correlación entre los datos experimentales y los datos experimentales linealizados de acuerdo a la Ecuación (13).

El coeficiente de correlación r^2 indicado en la Tabla 8 confirma la existencia del alto grado de correlación observado en la Figura 20 para todos los casos. También se obtuvieron cantidades de desorción (q_e), constantes cinéticas (k) y velocidades iniciales de desorción de cromo (VI) (kq_e^2) similares para todas las microcápsulas. La microcápsula de P(S-co-TEGDMA) es la que presenta la mayor constante cinética de retroextracción de cromo, siendo de $0,11 \text{ g mg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ con una velocidad de retroextracción inicial de $18 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A su vez, ésta microcápsula es la que presenta la segunda mayor cantidad de cromo retroextraída, siendo de $12,87 \text{ mg g}^{-1}$. Por otro lado, las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) y P(S-co-DVB) presentan constantes cinéticas similares de $8,99$ y $8,11 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Por otra parte, si se compara las cinéticas de retroextracción con las de extracción de acuerdo al modelo de Ho indicado en la sección 4.3.1.1, se observa que la constante cinética de extracción es entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayor que la de retroextracción. Lo que implica que las velocidades de extracción también se encuentran en el mismo rango de magnitudes.

4.5 Estudio termodinámico de la extracción de cromo

Con el fin de estudiar el proceso de extracción desde un punto de vista termodinámico se escogió la microcápsula de P(S-co-EGDMA), dado que presentó la cinética de extracción más rápida, una adecuada cinética de retroextracción y una alta capacidad de carga máxima (q_m). Este estudio, entre otros aspectos, permitirá comprender la estabilidad del producto formado y la espontaneidad del proceso en función de la temperatura.

4.5.1 Isotermas de adsorción y aplicación del modelo de adsorción de Langmuir

Tomando en consideración los resultados obtenidos en el estudio de la extracción de cromo (VI) en el equilibrio, se seleccionó el modelo Langmuir para su interpretación, en vista que presentó el valor más bajo de χ^2 . Por otro lado, en este modelo la constante K_L representa la constante de

equilibrio del proceso de extracción global lo que nos permite determinar la energía libre de Gibbs (ΔG).

Se realizaron experimentos de extracción variando la temperatura como se describe en la sección 3.2.4.3. Los resultados obtenidos de este estudio una vez aplicado el modelo de Langmuir se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9, Parámetros obtenidos a diferentes temperaturas para el modelo de Langmuir

T [K]	q_m [mmol g ⁻¹]	K_L [L mmol ⁻¹]	χ^2 [mmol g ⁻¹]	r^2
303	0,86	28,57	0,0073	0,9274
313	0,86	21,12	0,0068	0,9317
323	0,89	11,86	0,0062	0,9379
333	0,97	3,12	0,0021	0,9765

Los valores observados de r^2 y χ^2 en la Tabla 9 indican una alta correlación de los datos a todas las temperaturas estudiadas, es decir, un alto grado de ajuste entre los resultados experimentales y este modelo aplicado de Langmuir. De acuerdo a este modelo teórico, en este rango de temperaturas, el proceso se produce mediante adsorción en monocapa sobre sitios homogéneos. El análisis de los datos indica que la capacidad de carga máxima (q_m) no sufre variaciones significativas con el aumento de la temperatura en el rango estudiado, sin embargo, produce una disminución en un orden de magnitud en la constante de equilibrio K_L .

En la Figura 21 se presentan los resultados experimentales de capacidades de carga máxima de cromo (VI) en las MC obtenidos a diferentes temperaturas y sus respectivas curvas calculadas por ajuste según el modelo de Langmuir.

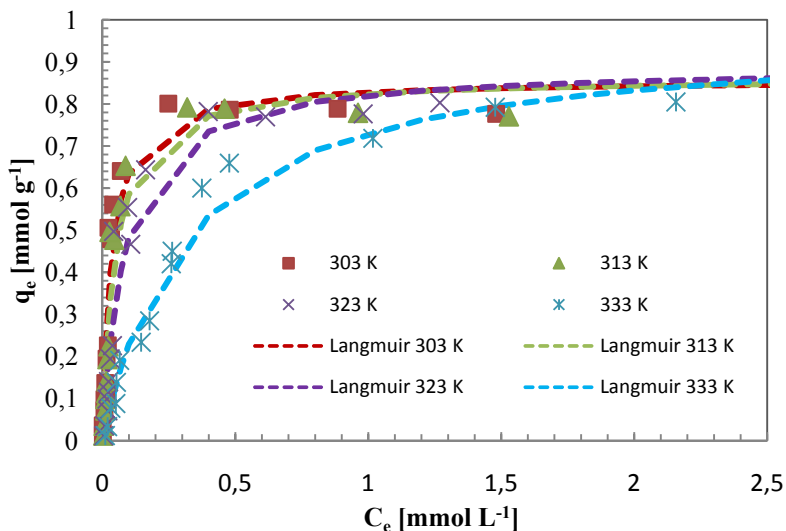


Figura 21, Isotermas de Adsorción y curvas calculadas de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir

En la Figura 21 se observa que la capacidad de carga máxima de las microcápsulas estudiada no varía significativamente con el aumento de la temperatura. También se observa que existe una disminución de la pendiente inicial de la curva al aumentar la temperatura, lo que se puede interpretar como una disminución de K_L .

4.5.2 Van't Hoff

Los mismos resultados experimentales de la sección 4.5.1 se pueden interpretar mediante el modelo de Van't Hoff dado por la Ecuación (19) con el fin de obtener ΔH , ΔS y ΔG del proceso de extracción de cromo (VI) con las microcápsulas de P(S-co-EGDMA). Para ello es necesario graficar el logaritmo natural de la constante de equilibrio del proceso (K_L) en función del valor recíproco de la temperatura ($1/T$).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (19)$$

Donde R es la constante de los gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T es la temperatura en K y K_L la constante en L mol^{-1} . La entropía se obtiene del intercepto en $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y la entalpía de la pendiente en J mol^{-1} .

En esta Ecuación (19) una pendiente positiva indica que el proceso es exotérmico, en tanto que una pendiente negativa un proceso endotérmico.

La Figura 22 muestra la representación gráfica de los resultados experimentales ajustados a la Ecuación (19).

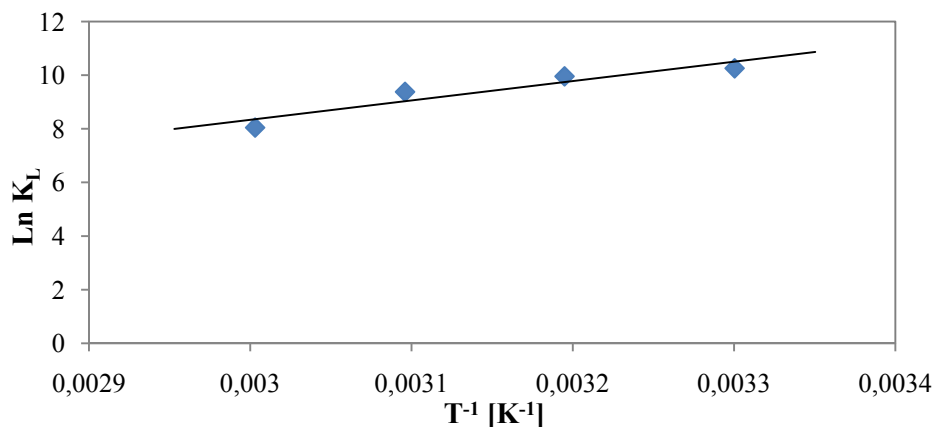


Figura 22, Gráfico de Van't Hoff

La Figura 22 indica que el incremento del valor recíproco de la temperatura aumenta el valor de K_L . En otras palabras, al aumentar la temperatura disminuye la constante de equilibrio de adsorción según el modelo de Langmuir. La correlación de dichos resultados presenta un valor de correlación, $r^2 = 0,88$.

Por otro lado, también es posible obtener la energía libre de Gibbs (ΔG) mediante la Ecuación (20), utilizando la entropía y la entalpía obtenidas de la regresión lineal asociada a la Figura 21. En la Tabla 10 se presentan dichos resultados.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

Tabla 10, parámetros obtenido de la regresión lineal de Van't Hoff

T [K]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]
303			-26,7
313	-60,0	-110	-25,6
323			-24,5
333			-23,4

La Tabla 10 muestra los valores obtenidos al realizar la regresión lineal de los resultados experimentales de acuerdo a la Ecuación (19). Estos resultados nos indican que el proceso de extracción de cromo (VI) con las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) es exotérmico, con una liberación de energía de 60 kJ mol⁻¹. Este hecho justificaría además la disminución de la constante de Langmuir al aumentar la temperatura en la Tabla 9. Se ha informado en bibliografía que la extracción de cromo (VI) en forma de cromato ácido desde soluciones acuosas utilizando Aliquat 336 como extractante es exotérmica, con un valor informado de ΔH -40 kJ mol⁻¹ ⁶. Esta diferencia entre ambos valores se interpretaría como que, en el sistema de las microcápsulas el producto formado de alguna manera es más estable que aquel formado en una extracción por solvente convencional.

Por otro lado, los resultados indican que este proceso presenta una disminución en el valor de la entropía cercano a -110 J mol⁻¹ K⁻¹. En cambio, en la bibliografía se informa un valor de -90 J mol⁻¹ K⁻¹ para extracción de cromo (VI) a pH 2 mediante una extracción con solvente convencional utilizando Aliquat 336 como extractante. Esta menor disminución en la entropía en comparación con la extracción mediante microcápsulas se puede deber a dos factores: a) El sistema de las microcápsulas en sí es un sistema más ordenado que un líquido disperso en otro líquido y b) se está removiendo del sistema acuoso un ión cromato ácido el cual presenta traslación, rotación, vibración y se intercambia por un ión cloruro que es de menor masa y sólo presenta traslación.

Con respecto del balance entre la entropía y la entalpía (Ecuación (20)), se determina que el proceso es espontáneo a todas las temperaturas estudiadas, disminuyendo su espontaneidad a medida que aumenta la temperatura.

4.5.3 Efecto de la temperatura sobre la cinética de extracción (Arrhenius)

Se realizó el estudio de Arrhenius con el objeto de obtener la energía de activación del proceso. Para este fin se utilizó la expresión linealizada de la ecuación de Arrhenius representada en la Ecuación (21):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

Donde k es la constante cinética obtenida del modelo de pseudo segundo orden de Ho en $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; A es el factor independiente de la temperatura en $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; E_a es la energía de activación en kJ mol^{-1} , R es la constante de los gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y T la temperatura en K.

Al graficar $\ln k$ en función del inverso de la temperatura se obtiene la energía de activación de la pendiente y del intercepto el factor independiente de la temperatura. La representación gráfica de aquel ajuste se presenta en la Figura 23.

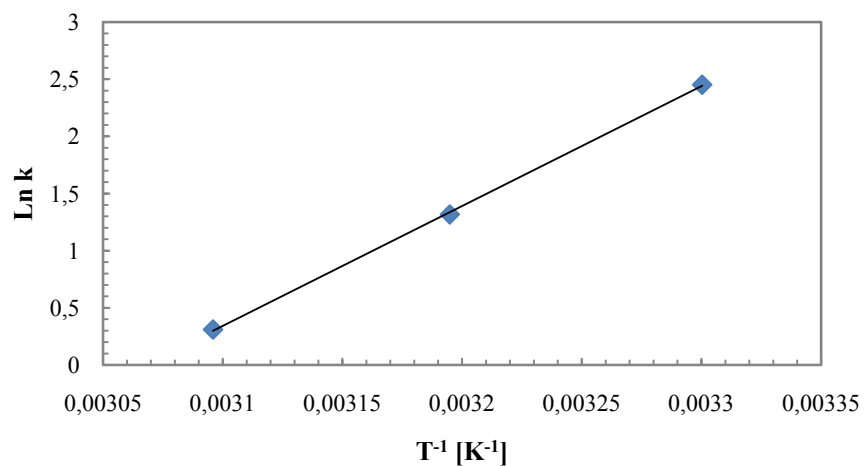


Figura 23, Arrhenius

La regresión lineal de los puntos en la Figura 23 presenta una correlación de 0,998, y la recta está representada por la Ecuación (22):

$$\ln k = \frac{10484}{T} - 32,158 \quad (22)$$

Los procesos de adsorción física, o fisorción, normalmente presentan energías de activación que son del orden $5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ y los procesos de adsorción química, o quimisorción, presentan energías de activación $40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³¹. En este estudio se obtuvo una energía de activación de $87,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ por lo que cae en el rango de adsorción química.

4.6 Estudio de la extracción y retroextracción continua de cromo (VI) en columnas

En esta sección se estudió el comportamiento de extracción de cromo (VI) en columnas de relleno elaboradas con las microcápsulas de P(S-co-EGDMA). Se seleccionó este tipo de microcápsulas dado que presentaron la cinética de extracción más rápida, una adecuada cinética de retroextracción y una alta capacidad de carga máxima (q_m).

Se fabricaron columnas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.2.2. La Figura 24 presenta un esquema de la columna FT1 propiamente tal, cuya característica principal es la elevada relación ancho/alto, en particular un valor de 34 veces. La justificación de la utilización de una columna de este tipo reside en el hecho que las microcápsulas en si mismas presentan una alta cinética de extracción, para minimizar el efecto de pérdida de carga y lograr altos caudales de permeación.

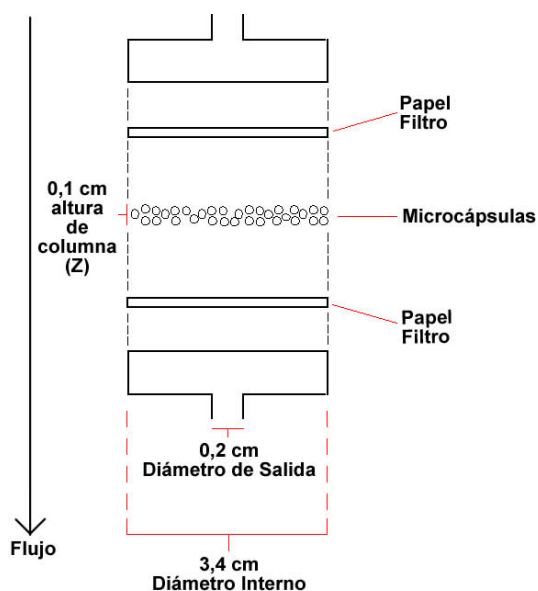


Figura 24, Esquema de la columna FT1 de extracción

Las variables a considerar en este estudio son el caudal de alimentación y densidad de empaque de las microcápsulas en la columna (DDE).

4.6.1 Evaluación del cromo (VI) extraído en columnas

Para obtener la cantidad de metal extraído total es necesario obtener la cantidad de metal extraído en cada intervalo de tiempo en el que se recolectó el eluido. Para ello se utilizó la Ecuación (23).

$$q = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot \frac{t \cdot Q \cdot C_0}{60000} \quad (23)$$

Donde q es la cantidad extraída en el intervalo de tiempo estudiado en mg; C_t es la concentración en el eluido en el intervalo estudiado en mg L^{-1} ; C_0 es la concentración de la solución de alimentación en mg L^{-1} ; t es el tiempo de recolección de muestra en segundos y Q es el caudal de alimentación utilizado en mL min^{-1} .

La cantidad de metal extraído dada por la Ecuación (23) se grafica en función del tiempo para observar la evolución de la eficiencia para la extracción de cromo (VI) en la columna. Posteriormente, a estos puntos experimentales de $[t, q]$ se les ajusta una función logística mediante iteración. Este tipo de funciones generan curvas de tipo sigmoidales, adecuadas para este tipo de comportamiento. Dentro de las funciones estudiadas se seleccionó la función dada por la ecuación (24) dado que presentó el ajuste más apropiado.

$$q = \frac{(A_1 - A_2)}{\left(1 + \left(\frac{t}{t_0}\right)^p\right)} + A_2 \quad (24)$$

Donde A_1 es el valor de q cuando $t \rightarrow 0$ en mg; A_2 es el valor de q cuando $t \rightarrow \infty$ en mg; t es el tiempo en minutos; t_0 es el tiempo medio en minutos donde se ha producido el 50% de la extracción de metal y p es un factor exponencial que depende del ajuste. Tanto A_1 , A_2 , p y t_0 son evaluados mediante iteración en un programa computacional.

Una vez obtenida la función matemática que representa la evolución de cromo (VI) extraído en la columna es necesario integrarla en el tiempo para obtener la cantidad total extraída (q_{tex}) durante el lapso de operación de la columna.

4.6.1.1 Modelos de extracción en columnas continuas

Los modelos de adsorción son muy utilizados para obtener parámetros de transferencia de masa y modelar los datos experimentales de extracción en columnas de relleno. Existen varios modelos que representan la evolución de la fracción de la especie extraída en el tiempo. Dentro de estos modelos se encuentra el modelo de Wang ³² y de Adam-Bohart ³³, siendo este último el más ampliamente utilizado en la literatura.

La forma lineal del modelo de Adam-Bohart es descrito por la Ecuación (25).

$$t = \frac{N_0 Z}{U_0 C_0} - \frac{1}{k_{AB} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (25)$$

Donde t es el tiempo experimental total transcurrido en min; N_0 es la concentración de saturación de la fase sólida en mg cm^{-3} ; Z es la altura de columna en cm; U_0 es la velocidad superficial en cm min^{-1} ; C_0 es la concentración de la alimentación en mg L^{-1} ; k_{AB} es la constante cinética del modelo de Adam-Bohart en $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$; C_t es la concentración en el eluído en mg L^{-1} . El tiempo medio τ donde C_t/C_0 es igual 0,5 está dado por la Ecuación (26).

$$\tau = \frac{N_0 Z}{U_0 C_0} \quad (26)$$

Por otro lado, el modelo de Wang es bastante más sencillo dado que, a diferencia del modelo de Adam-Bohart, posee menor cantidad de términos lo que facilita la iteración. Este modelo se describe mediante la Ecuación (27).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(k_W(\tau-t))}} \quad (27)$$

Donde C_0 y C_t son las concentraciones de la alimentación y el eluido respectivamente en mg L^{-1} ; k_W es la constante de proporcionalidad del modelo en min^{-1} ; τ es el tiempo donde C_t/C_0 es igual a 0,5 o también conocido como tiempo medio en min y t es el tiempo en min.

Por otro lado, si se consideran que las igualdades de la Ecuaciones (28) y (29), el modelo de Adam-Bohart se puede reescribir de acuerdo a la Ecuación (30):

$$k_W = k_{AB}C_0 \quad (27)$$

$$\tau = \frac{N_0Z}{U_0C_0} \quad (29)$$

$$t = \tau - \frac{1}{k_W} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (30)$$

Finalmente es posible obtener la Ecuación (31) que da cuenta de la expresión de Wang. De acuerdo a estas consideraciones ambos modelos son similares.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{e^{-k_W(t-\tau)} + 1} \quad (31)$$

Al efectuar el reordenamiento del modelo de Adam-Bohart se obtiene el modelo de Wang con lo cual ambos modelos son distintas formas de representación de los datos experimentales, con la ventaja de que el modelo de Wang facilita su manejo matemático en la iteración.

4.6.1.2 Efecto del caudal sobre la extracción de cromo (VI)

Se estudió el comportamiento de extracción de cromo (VI) en la columna rellena descrita en la sección 4.6 en función del caudal de alimentación para conocer su efecto en la fracción de metal removido (C_t/C_0).

La Figura 25 presenta la evolución de la fracción de metal extraído en el tiempo en función del volumen eluido (V_e) medido en mL, el cual se define como el producto entre el caudal utilizado (Q) y el tiempo transcurrido en el experimento (t). En tanto, la Figura 26 presenta la misma evolución de la fracción de metal, extraído pero en función del tiempo. La representación en la Figura 25 permite observar de forma clara el efecto del caudal sobre la capacidad de extracción de la columna dado que se relaciona directamente con la cantidad total de metal eluido, mientras que la Figura 26 nos permite determinar gráficamente el tiempo medio (τ). Ambas Figuras incluyen las curvas teóricas obtenidas por medio del ajuste de los resultados experimentales utilizando el modelo de Wang, descrito en la Ecuación (31). Los valores de las constantes del modelo se presentan en la Tabla 11.

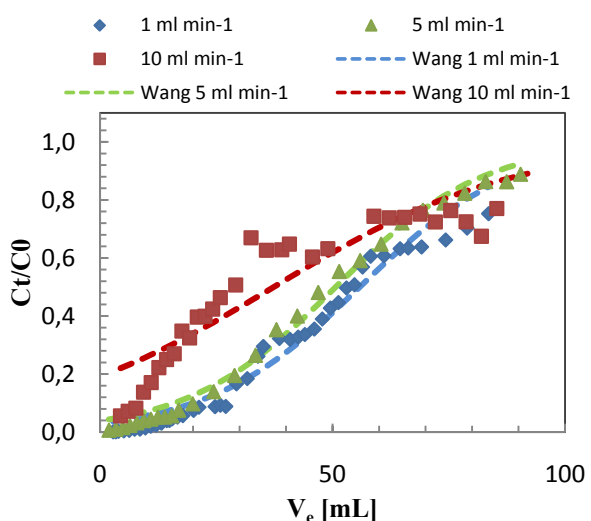


Figura 25

DDE: $0,265 \text{ g mL}^{-1}$; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL

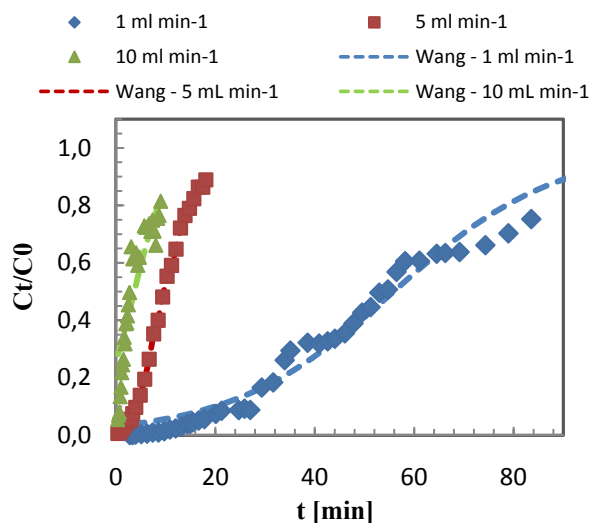


Figura 26

DDE: $0,265 \text{ g mL}^{-1}$; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL

En la Figura 25 queda en evidencia que al utilizar caudales bajos ($1 \text{ a } 5 \text{ mL min}^{-1}$) se consigue una adecuada extracción de cromo (VI) con un ajuste apropiado de los datos experimentales al modelo de Wang. Un incremento en el caudal hasta 10 mL min^{-1} produce una

divergencia entre los datos experimentales y el modelo propiamente tal. Este último hecho se debe principalmente a que la representación de los datos experimentales deja de tener una forma sigmoideal. Desde otro punto de vista, un caudal alto resulta inadecuado debido a que los iones cromato ácido no alcanzarían a interactuar y reaccionar con el extractante Aliquat 336 contenido en las microcápsulas debido al bajo tiempo de residencia dentro de la columna. Bajo este punto de vista, debe tenerse en consideración que el proceso de extracción demora cuatro veces más para un caudal de 1 mL min⁻¹ que para uno de 5 mL min⁻¹ lo que podría considerarse una ventaja. Sin embargo, representaría una desventaja desde el punto de vista operacional debido al tiempo excesivo necesario para el ingreso de un volumen determinado a la columna.

En la Tabla 11 se muestran los valores calculados de las constantes y de ajuste para el modelo de Wang.

Tabla 11, valores de las constantes del modelo de Wang

n° extracción	Flujo [mL min ⁻¹]	Masa MC [mg]	DDE [g mL ⁻¹]	k _w [min ⁻¹]	τ [min]	r ²	x ²
1	1	200	0,265	0,06128	55,85	0,9659	0,0021
1	5	200	0,265	0,06532	10,14	0,9911	0,0010
1	10	200	0,265	0,03838	3,73	0,8391	0,0098

En la Tabla 11 se observa que el modelo presenta una alta correlación de los datos experimentales al modelo aplicado ($r^2 > 0,96$) para las curvas de elución con caudales de 1 y 5 mL min⁻¹. En contraste, la curva de 10 mL min⁻¹ presenta una correlación muy inferior debido al hecho que su forma deja de ser de tipo sigmoideal.

La constante de Wang (k_w) da cuenta de la velocidad con que ocurre el proceso de extracción de cromo (VI), en la Tabla 11 se observa que este ocurre más rápido utilizando un caudal de 5 mL min⁻¹ y es casi dos veces más lento al aumentar el caudal a 10 mL min⁻¹. Los resultados pueden ser explicados a través de los siguientes argumentos: a) un aumento en el caudal de 1 a 5 mL min⁻¹ aumentaría el número de Reynolds por lo que mejoraría la transferencia de masa dado que disminuye el espesor del film estático alrededor de la microcápsula, b) un aumento en el caudal de 5 a 10 mL min⁻¹ disminuye el tiempo de residencia de las partículas de cromo (VI) por lo que no logra reaccionar con el extractante contenido en la microcápsula.

Los valores obtenidos para el tiempo medio (τ) disminuyen a medida que aumenta el caudal de alimentación. Este comportamiento se debería al hecho que al aumentar el caudal los tiempos de residencia del cromo al interior de la columna también decrecen.

El tiempo y el caudal máximo efectivos de operación en la columna se determinan mediante análisis de las Figuras 27 y 28 respectivamente, donde se presentan el tiempo medio y la cantidad total de cromo (VI) extraído en función del caudal.

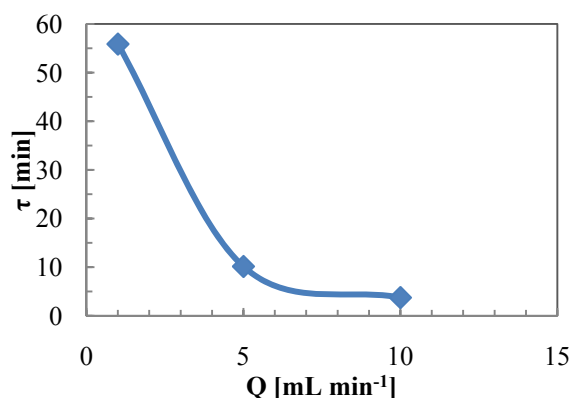


Figura 27, tiempo medio en función del caudal
DDE: 0,265 g mL⁻¹; C₀ 100 mg L⁻¹

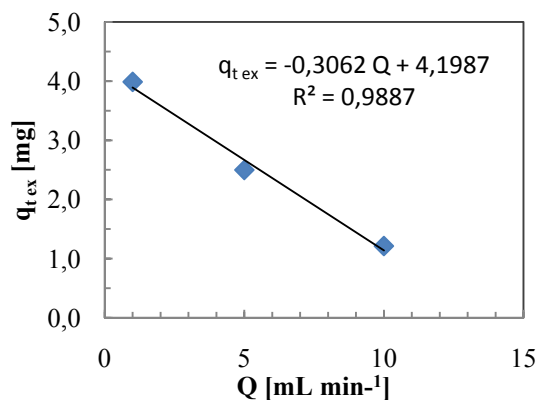


Figura 28, cantidad de cromo total extraída durante el primer ciclo en función del caudal
C₀ 100 mg L⁻¹; DDE: 0,265 g mL⁻¹

En la Figura 27 se observa que la disminución del tiempo medio no es proporcional con el aumento del caudal. La razón de este hecho se debería principalmente a que una disminución del tiempo de residencia disminuiría la probabilidad de reacción entre las partículas de cromo (VI) y las del extractante Aliquat 336 contenidas en las microcápsulas.

Mediante las Ecuaciones (23) y (24) descritas en la sección 4.6.1 es posible calcular la cantidad total extraída de cromo (VI) en una columna rellena con microcápsulas. En la Figura 28 se observa que existe una relación lineal decreciente entre la cantidad total extraída de cromo (VI) (q_{t ex}) en función del caudal. El ajuste por regresión lineal de los puntos experimentales permite determinar un valor de caudal límite de operación de 14 mL min⁻¹, cuando q se hace 0 utilizando una densidad de empaque de 0,265 g mL⁻¹.

Los resultados permiten afirmar, al menos preliminarmente, que para el rango de caudales estudiados y la densidad de empaque (DDE) utilizada, el caudal que brinda el más alto desempeño desde un punto de vista de transferencia de masa y tiempo operacional es de 5 mL min⁻¹.

4.6.1.3 Efecto de la densidad de empaque (DDE) de la columna en la extracción continua de cromo (VI)

Se estudió el efecto de la densidad de empaque (DDE) de la columna en la extracción continua de cromo (VI) utilizando 100, 200 y 300 mg de microcápsulas empacadas en un mismo volumen de columna, haciendo uso del sistema descrito en la Figura 24 en la sección 4.6.

La Figura 29 muestra las curvas de elución utilizando diferentes densidades de empaque (DDE) a un caudal de 5 mL min^{-1} , mientras que la Figura 30 muestra la cantidad total de cromo (VI) en función de la DDE.

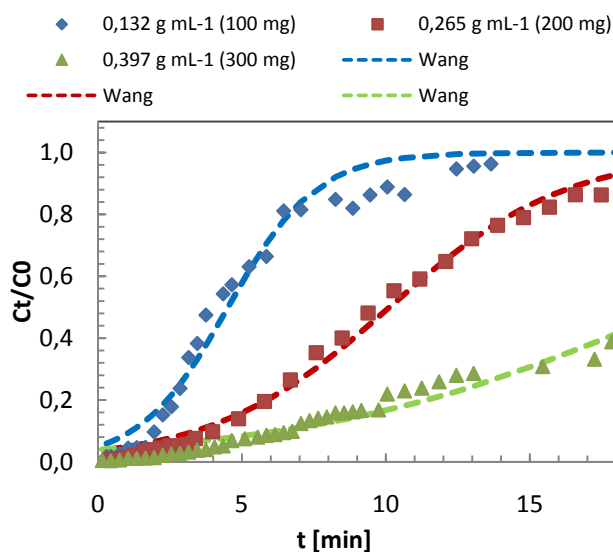


Figura 29, curvas de elución
Q: 5 mL min^{-1} ; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL

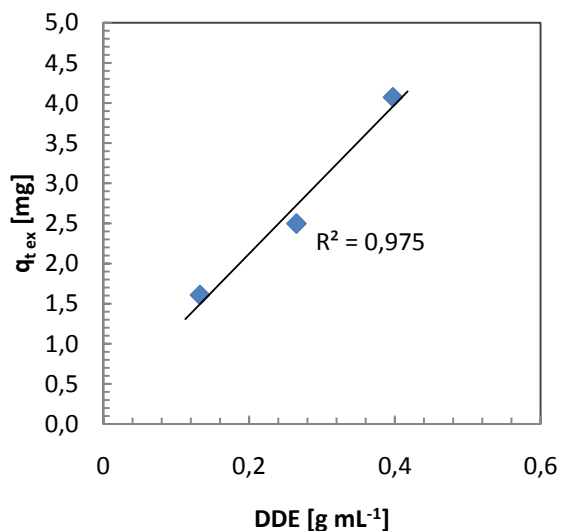


Figura 30, Cantidad total de cromo (VI) extraída durante el primer ciclo en función de la DDE
Q: 5 mL min^{-1} ; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL

En la Figura 29 se observa que un aumento en la DDE produce un incremento en la extracción de cromo (VI), permitiendo obtener bajas concentraciones del metal en el eluido durante tiempos más prolongados de operación. Este comportamiento es esperado, dado que mayores densidades de empaque implican mayor masa de microcápsulas contenida en la columna, que a su vez se traduce en una mayor capacidad de carga.

La Figura 30 muestra la relación lineal creciente entre el aumento de la cantidad de cromo (VI) extraída y la densidad de empaque utilizada, lo que implica que el fluido no viaja por canales abiertos dentro de la columna. Estos resultados son consistentes con los observados en la Figura 29.

En la Tabla 12 se presentan los valores calculados para el ajuste por iteración del modelo de Wang a los resultados experimentales presentados en la Figura 29.

Tabla 12, valores calculados de las constantes del modelo Wang utilizando diferentes DDE

n° extracción	Flujo [mL min ⁻¹]	Masa MC [mg]	DDE [g mL ⁻¹]	k _w [min ⁻¹]	τ [min]	r ²	χ ²
1	5	100	0,132	0,65699	4,52	0,9657	0,0044
1	5	200	0,265	0,32666	10,14	0,9911	0,0010
1	5	300	0,397	0,15800	20,20	0,9747	0,0009

Los valores que representan el ajuste del modelo Wang (r² y χ²), en la Tabla 12, exhiben un alto grado de concordancia entre el modelo y los datos experimentales. Este mismo hecho se refleja en la Figura 29 donde los puntos experimentales se superponen a la curva modelada.

Los tiempos medios (τ) del proceso de extracción de cromo (VI) en columnas, que a su vez representan los tiempos en los cuales se alcanza la mitad de la concentración de la alimentación, aumenta proporcionalmente con el incremento de la DDE. Este comportamiento es el esperado porque mientras mayor sea la cantidad de masa de microcapsula, a igual caudal utilizado, se esperaría una mayor extracción de cromo (VI).

La constante de Wang (k_w) varía inversamente con el incremento de las DDE estudiadas. Por su parte, si la constante de Wang se relaciona matemáticamente con el crecimiento de la curva de C_t/C₀ en función del tiempo (t) implica que una curva de mayor pendiente presentará una mayor constante de Wang.

Adicionalmente, se estudió la relación entre el tiempo de retención en la columna, tal como se describe en la sección 3.1.2.2, y la DDE utilizada. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13, relación entre TR y DDE

DDE [g mL⁻¹]	TR [s]
0,132	18
0,265	14
0,397	20

La Tabla 13 muestra los tiempos de retención (TR) en la columna en función de la densidad de empaque, donde se observa que un aumento en la DDE no necesariamente produce un incremento en el tiempo de retención. Esto se debería a que la columna posee un espesor de tan sólo 0,1 cm, por lo que cambios en la densidad de empaque no provocarían mayores alteraciones en el tiempo de retención.

Dados los resultados obtenidos en esta sección, con fines de diseño de columnas se recomendaría el uso de una columna con la mayor densidad de empaque posible, en el rango estudiado, porque presentaría una mejor capacidad de carga sin verse afectado el caudal de alimentación.

4.6.2 Ciclos de extracción y cantidad de cromo (VI) extraída

Se llevó a cabo un estudio de extracción múltiple de cromo (VI) regenerando la columna propuesta en cada ciclo de extracción. Esta serie de experimentos se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.2.6. En las Figuras 31, 32 y 33 se presentan las curvas de elución para tres ciclos de extracción utilizando caudales de alimentación de 1, 5 y 10 mL min⁻¹.

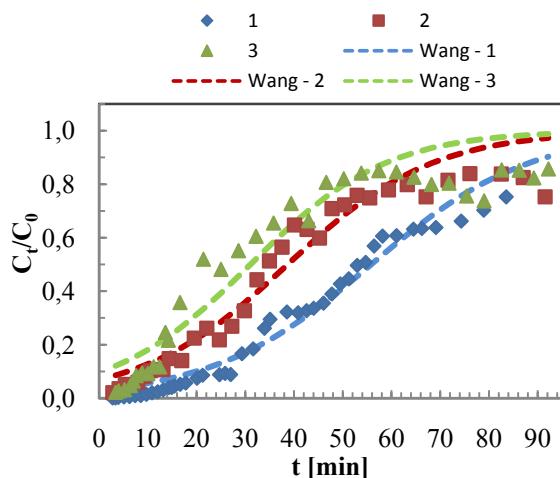


Figura 31, Curvas de elución

Q: 1 mL min^{-1} ; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL DDE :
 $0,265 \text{ g mL}^{-1}$

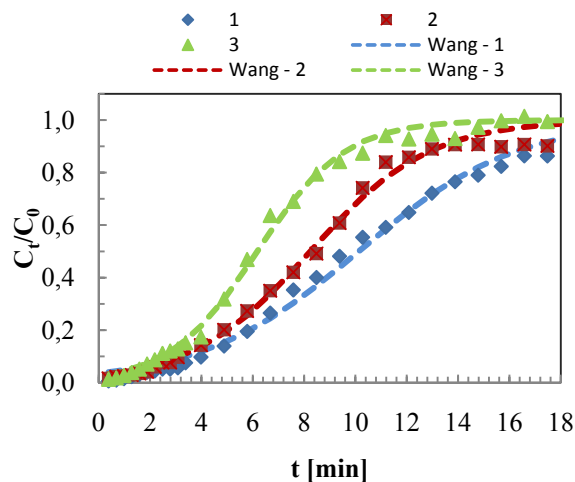


Figura 32, Curvas de elución

Q: 5 mL min^{-1} ; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL DDE :
 $0,265 \text{ g mL}^{-1}$

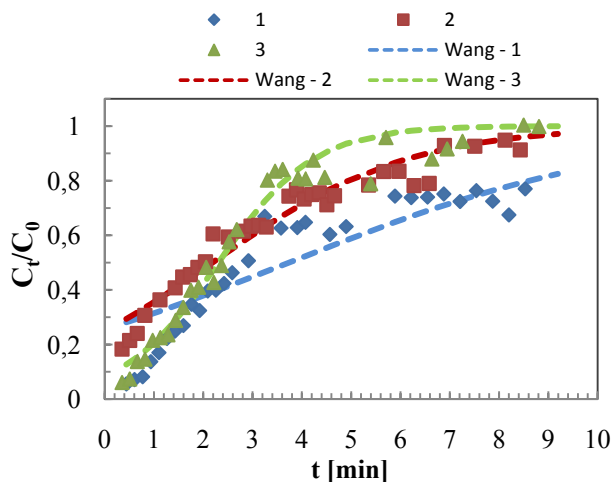


Figura 33, Curvas de elución

Q: 10 mL min^{-1} ; C_0 : 100 mg L^{-1} ; V_e : 90 mL DDE : $0,265 \text{ g mL}^{-1}$

En la Figuras 28, 29 y 30 se observa que en todos los casos, a medida que aumenta el número de ciclos de extracción, la columna disminuye su eficiencia para extraer cromo (VI). Además, cuando se utiliza un caudal de 10 mL min^{-1} se presenta una notable pérdida en la forma sigmoideal de la curva, con el consecuente alejamiento del modelo teórico aplicado.

Debido al deficiente ajuste que presentaron los resultados al modelo de Wang, no fue posible obtener la cantidad total de cromo (VI) extraído mediante tratamiento matemático del

modelo. Es así como se utilizó el procedimiento descrito en la sección 4.6.1 utilizando la Ecuación (23) y (24) para calcular dicha cantidad de cromo (VI) removido en cada ciclo de extracción. En este caso se grafica la cantidad de metal extraído en el tiempo.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 34, 35 y 36.

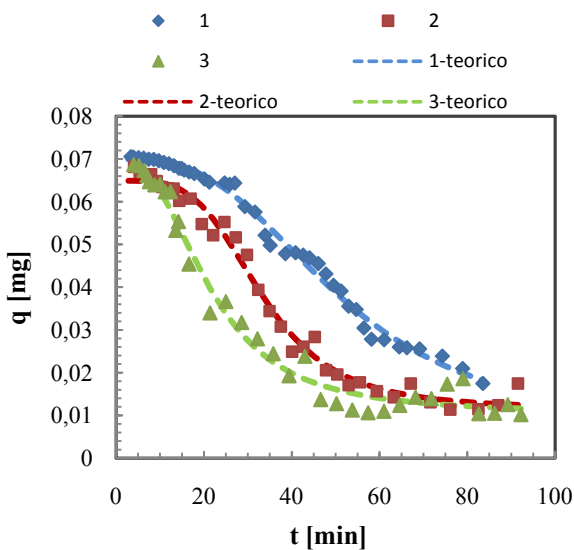


Figura 34, Cantidad de cromo extraída en función del tiempo

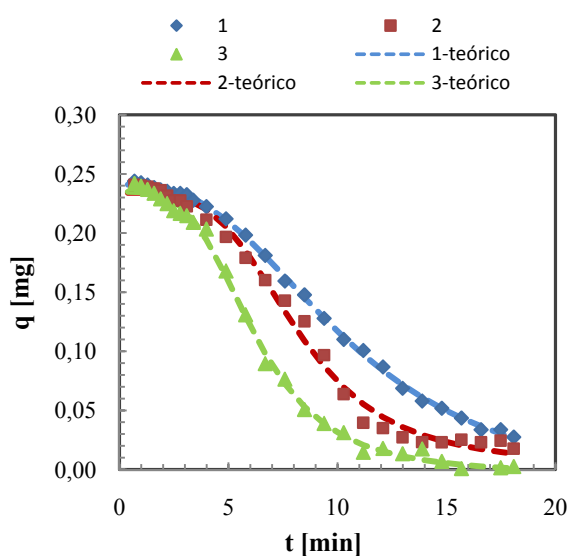


Figura 35, Cantidad de cromo extraída en función del tiempo

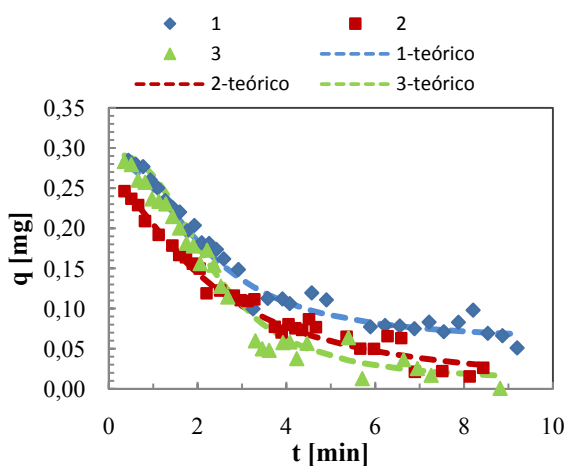


Figura 36, Cantidad de cromo extraída en función del tiempo

Tabla 14, parámetros estadísticos de ajustes de los datos experimentales al modelo logístico

Q [mL min ⁻¹]	n° extracción	r ²	χ ² [mg]
1	1	0,9909	2,80E-06
	2	0,9854	6,52E-06
	3	0,9819	9,45E-06
5	1	0,9992	5,09E-06
	2	0,9921	6,73E-05
	3	0,9974	2,63E-05
10	1	0,9784	1,19E-04
	2	0,9601	1,69E-14
	3	0,9775	2,00E-04

Las Figuras 34, 35 y 36 muestran los datos experimentales y las curvas ajustadas por iteración del modelo dado por la Ecuación (24). En estas Figuras se observa un alto grado de ajuste entre dicho modelo y los datos. Los parámetros de ajuste se presentan en la Tabla 14 donde se corrobora, mediante los valores de r^2 y χ^2 , lo anteriormente expuesto. La integración matemática de la función entre $t = 0$ min y el tiempo total de elución ($t_{\text{tot}} = V_e/Q$) permite obtener la cantidad total de cromo (VI) extraída ($q_{t \text{ ex}}$) en mg.

Los resultados obtenidos mediante la integración matemática de la función se presentan en la Tabla 15, mientras que la cantidad total cromo (VI) extraída en cada ciclo ($q_{t \text{ ex}}$) en función del tiempo se presenta en la Figura 37 para las tres series de datos estudiados, de caudales de 1, 5 y 10 mL min⁻¹.

Tabla 15, Cantidad extraída de cromo luego de varios ciclos de extracción-retroextracción utilizando diferentes caudales de paso.

Q [mL min ⁻¹]	ciclo	q _{t ex} [mg]	% extraído	q total [mg]	% total
1	1	4,0	40,4	9,5	31,9
	2	3,0	30,1		
	3	2,5	25,1		
5	1	2,5	30,1	6,2	24,7
	2	2,1	25,2		
	3	1,6	18,9		
10	1	1,2	12,3	2,8	9,7
	2	0,8	8,6		
	3	0,8	8,4		

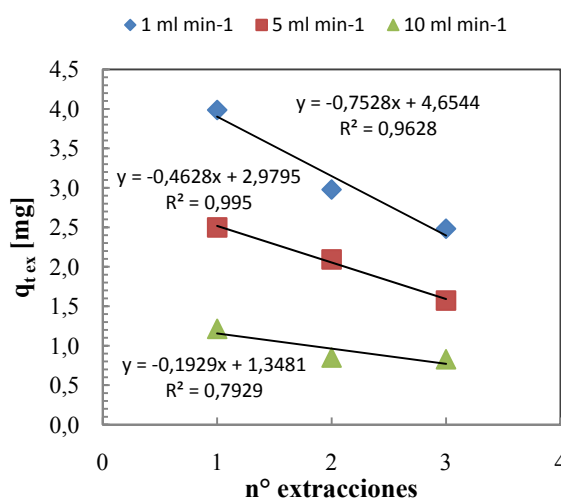


Figura 37

Ext: C_0 : 100 mg L⁻¹; V_{ef} : 90 mL DDE: 0,265 g mL⁻¹ (200 mg)
R-Ext: 0,1 N NaCl/NaOH; Q: 1-5-10 mL min⁻¹

De la Tabla 15 y Figura 37 se desprende que la columna pierde capacidad de extracción luego de cada ciclo de regeneración. También se observa que la cantidad total de cromo (VI) extraído por la columna ($q_{t \text{ ex}}$) varía inversamente con el incremento del caudal utilizado en cada serie de experimentos. Es decir, a menores caudales se obtiene una mayor extracción, principalmente debido al mayor tiempo de residencia de las partículas de cromo dentro de la columna, lo que aumenta la probabilidad de interacción y reacción con el extractante Aliquat 336

contenido en las microcápsulas. En el mejor de los casos, utilizando un caudal de 1 mL min^{-1} , luego de tres ciclos de extracción se logra extraer 9,4 mg de cromo (VI) de un total de 27 mg que ingresaron como alimentación a la columna, lo que corresponde a un 31,9 % de eficiencia de extracción total.

Un estudio comparativo de extracción de cromo (VI) con microcápsulas elaboradas con el extractante Aliquat 336 en la matriz polimérica polisulfona es el trabajo dado por Yang et al.²³. En este trabajo las microcápsulas sólo logran extraer 0,1 mg de Cr (VI) de un total de 0,5 mg de Cr (VI) alimentado durante la primera extracción. Los resultados obtenidos en el trabajo de esta memoria de título superan en 40 veces los resultados de Yang et. al. , extrayendo cerca de 4 mg de cromo (VI) de un total de 9 mg alimentado durante la primera extracción.

Mediante extrapolación de la recta de la Figura 37 se podría calcular el número máximo de extracciones (n_{max}) posibles. Al encontrar una relación matemática y evaluando en $q = 0$ se obtiene n_{calc} , la cual indica la etapa a partir de la cual ya no existe extracción de cromo. Entonces $n_{\text{max}} = n_{\text{calc}} - 1$, obteniendo el número máximo de extracciones o, en otras palabras, número máximo de veces en el cual la columna aún extrae cromo. Una vez calculado el número máximo de etapas, es posible calcular la capacidad máxima q_{max} de columna operando bajo las condiciones experimentales escogidas. Esto se logra al evaluar la ecuación obtenida desde la etapa 1 hasta n_{max} obteniendo la cantidad extraída en cada etapa.

Los resultados del número máximo de ciclos y cálculo de la cantidad extraída en cada ciclo se presentan en la Tabla 16 y 17 respectivamente.

Tabla 16, N° de ciclos máximos

Q [mL min ⁻¹]	n _{calc}	n _{max}
1	6	5
5	6	5
10	7	6

Tabla 17, cantidad extraída durante el número máximo de extracciones

Q [g mL ⁻¹]	n	q _{t ex} [mg]	q _{max} [mg]
1	1	3,9	12,0
	2	3,1	
	3	2,4	
	4	1,6	
	5	0,9	
5	1	2,5	8,0
	2	2,1	
	3	1,6	
	4	1,1	
	5	0,7	
10	1	1,2	4,0
	2	1,0	
	3	0,8	
	4	0,6	
	5	0,4	
	6	0,2	

En la Tabla 16 se observa que el número máximo de ciclos de extracción y retroextracción posibles es cinco para caudales de alimentación de 1 y 5 mL min⁻¹, mientras que de 6 para un caudal de 10 mL min⁻¹. La diferencia en un ciclo más de extracción no es significativo dado que se traduce en tan solo un 5 % del total extraído durante los últimos cinco ciclos de extracción.

El hecho que tres diferentes caudales en la columna presenten el mismo número máximo de extracciones implica que la pérdida de extractante no estaría relacionada con el arrastre mecánico, sino, mas bien, con la solubilidad del extractante en el medio ó bien la porción de cromo (VI) remanente luego de cada retroextracción incompleta.

De la Tabla 17 se desprende que q_{max} es linealmente dependiente del caudal utilizado y disminuye a medida que se utilizan caudales mayores. El mayor valor de q_{max} alcanzado, bajo la condiciones experimentales utilizadas, es de 12 mg de cromo (VI) a un caudal de 1 mL min⁻¹. La capacidad máxima de la columna disminuye al aumentar el caudal mediante la Ecuación (32). Una correlación de (q_{max}) en función del caudal permitiría determinar el caudal óptimo de operación.

$$q_{\max} = -0,8892 Q + 12,721 \quad (r^2 = 0,9952) \quad (32)$$

Evaluando la ecuación (32) en Q igual 0,5 mL min⁻¹ se obtiene un valor de q_{max} de 12,4 mg de cromo (VI), por lo tanto la reducción del caudal a la mitad, de 1 a 0,5 mL min⁻¹, sólo significaría un aumento en la extracción de un 3%. Por otro lado, el aumento del caudal de 1 a 2 mL min⁻¹

reduce a la mitad el tiempo de operación, pero tan sólo reduce en 9% la extracción de cromo. El caudal óptimo deberá ser elegido según los requerimientos de cada caso que se utilice.

4.6.3 Retroextracción

La etapa de retroextracción de cromo (VI) en columnas de relleno abre la posibilidad de recuperar el metal extraído y regenerar el extractante contenido en la microcápsula para su posterior uso, todo en una sola etapa.

Los experimentos de retroextracción de cromo (VI) en columnas se realizaron tal como fue descrito en la sección 3.6.1, realizando tres ciclos de extracción-retroextracción y cinco recirculaciones de la solución de *stripping*.

Los resultados fueron representados según la Ecuación (33) como porcentaje de cromo (VI) retroextraído (%R) teniendo como base la cantidad de cromo (VI) inicialmente extraído por la columna.

$$\%R = \frac{q_r}{q_{\text{tex}}} \cdot 100 \quad (33)$$

Donde q_r es la cantidad retroextraída de cromo (VI) en mg y q_{tex} es la cantidad extraída de cromo (VI) en mg.

En las Figuras 38, 39 y 40 se presentan los resultados obtenidos para tres ciclos de extracción-retroextracción y cinco recirculaciones por ciclo para los caudales de 1, 5 y 10 mL min⁻¹.

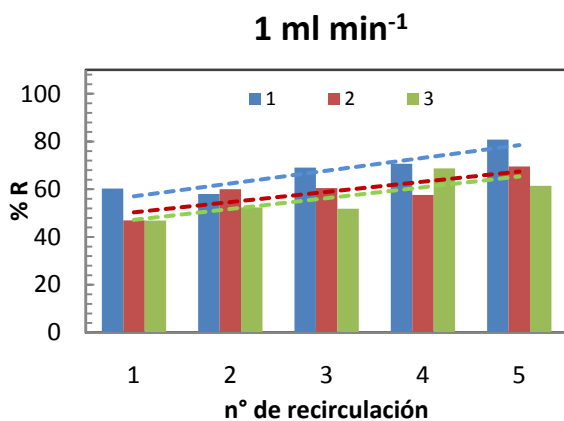


Figura 38, recirculación de la solución de retroextracción

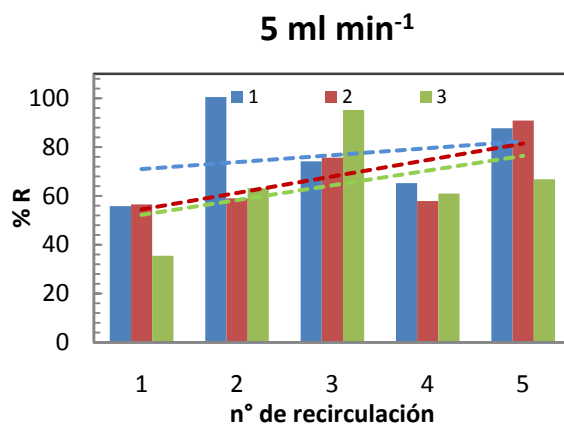


Figura 39, recirculación de la solución de retroextracción

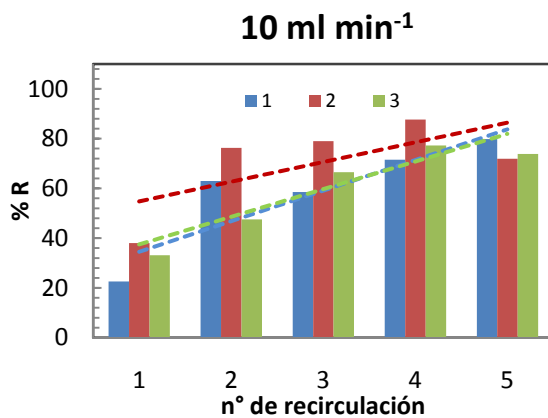


Figura 40, recirculación de la solución de retroextracción

En las Figuras 38, 39 y 40 se observa que la cantidad de cromo (VI) total retroextraída aumenta a medida que se incrementa el número de veces que se hace recircular la solución de *stripping*, siendo necesario al menos tres recirculaciones para obtener recuperaciones superiores al 70% en todos los casos. También se observa que los porcentajes de retroextracción más altos se logran utilizando un caudal de 5 mL min⁻¹.

Tabla 18, resultados de la retroextracción de cromo en columnas continuas

Q [mL min ⁻¹]	n ^o	q _{rex} [mg]	q _r [mg]	%R	q _{total} [mg]	q _{r-total} [mg]	% R _{total}
1	1	4,0	3,2	80,8	9,4	6,8	72,2
	2	3,0	2,1	69,5			
	3	2,5	1,5	61,5			
5	1	2,5	2,2	87,5	6,2	5,1	83,3
	2	2,1	1,9	90,8			
	3	1,6	1,0	66,8			
10	1	1,2	1,0	79,8	2,9	2,2	75,8
	2	0,8	0,6	71,9			
	3	0,8	0,6	73,8			

La Tabla 18 muestra los resultados luego de cinco recirculaciones para tres ciclos de extracción-retroextracción. Se observa que existe una disminución en la retroextracción a medida que se reutiliza la columna, por lo que siempre queda una fracción remanente de cromo (VI) en la columna sin ser retroextraído. Del análisis de todos los resultados se desprende que el caudal de operación más apropiado, bajo estas condiciones experimentales, es de 5 ml min⁻¹ dado que se obtiene el mayor porcentaje de retroextracción total con un valor de 83,3%.

Es muy probable que una de la causas de pérdida en la capacidad de extracción de cromo (VI) en la columna se deba al hecho que siempre queda una cantidad de este metal que no puede ser retroextraída en cada ciclo de extracción-retroextracción.

4.6.3.1 Cromo remanente en la columna

Los datos experimentales obtenidos para la extracción de cromo (VI) en columnas permiten hacer una estimación del cromo remanente en cada ciclo de extracción y retroextracción y poder relacionarla con su eficiencia. Dichos datos aplicados a la Ecuación (34) da como resultado la capacidad teórica de la columna en el supuesto caso que la disminución en su capacidad de extracción se hubiese debido sólo al cromo (VI) remanente luego de la retroextracción.

$$q_{teo,n} = q_1 - \sum_{i=1}^{i=n-1} M_{rem,i} \quad (34)$$

Donde q_{teo} es la cantidad extraída de cromo (VI) total teórica en ciclos posteriores al primero en mg; q_1 es la cantidad de cromo (VI) extraída en el primer ciclo en mg; M_{rem} es la cantidad remanente de cromo (VI) de ciclos anteriores en mg.

Los resultados obtenidos mediante la Ecuación (34) se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19, estudio del efecto de la cantidad remanente de cromo sobre la capacidad de extracción de cromo

Q [mL min ⁻¹]	n°	q _{t ex} [mg]	q _r [mg]	M _{rem} [mg]	q _{teo} [mg]
1	1	4,0	3,2	0,8	-
	2	3,0	2,1	0,9	3,2
	3	2,5	1,5	1,0	2,3
5	1	2,5	2,2	0,3	-
	2	2,1	1,9	0,2	2,2
	3	1,6	1,0	0,5	2,0
10	1	1,2	1,0	0,2	-
	2	0,8	0,6	0,2	0,8
	3	0,8	0,6	0,2	0,7

En la Tabla 19 se observa que q_{teo} es muy similar a $q_{t ex}$ siendo sólo un poco mayor en algunos de los casos. Lo anterior da cuenta que la pérdida de capacidad de extracción de la columna está dado por el cromo (VI) remanente en la columna. Se debe buscar un medio aún más efectivo para retroextraer cuantitativamente el cromo y así aumentar la capacidad de extracción en cada ciclo.

5. CONCLUSIONES

- Las microencapsulación de Aliquat 336 fue exitosa en todas las formulaciones estudiadas. Se lograron rendimientos de síntesis y microencapsulación sobre 80% y 70%, respectivamente, lo que se tradujo en un porcentaje en peso de contenido de extractante superior al 30%.
- Existe una disminución en el rendimiento de la síntesis a medida que aumenta el número de grupos éter en el monómero entrecruzante.
- El análisis porosimétrico de las microcápsulas muestra que estas poseen una estructura porosa con un tamaño de poro similar para todas las microcápsulas, en el orden de 6 nm.
- Todas las microcápsulas presentaron una alta cinética de extracción de cromo, alcanzando el equilibrio de extracción durante el primer minuto del experimento.
- Las microcápsulas investigadas siguen un comportamiento de adsorción del tipo Langmuir. Esto se debe a que el sitio activo está representado por una molécula de extractante Aliquat 336 que siempre presentó la misma morfología y calor de adsorción.
- La extracción de cromo (VI), tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, se ve afectada negativamente por el aumento de la temperatura, disminuyendo la constante cinética del proceso, mientras que la energía libre de Gibbs se hace cada vez menos negativa.
- El proceso de extracción de cromo (VI) con el extractante Aliquat 336 es exotérmico y presenta una disminución de la entropía del sistema debido a la formación de un producto estable y al intercambio del ión cromato ácido por un ión cloruro. Las diferencias observadas entre los valores de ΔH , ΔS y ΔG obtenidos en este estudio y aquellos obtenidos para la extracción líquido-líquido se deben principalmente a que las microcápsulas son un sistema más ordenado que aquel formado por dos líquidos dispersos.
- La cantidad de cromo (VI) extraída utilizando una columna rellena de microcápsulas de P(S-co-EGDMA) es inversamente proporcional al caudal de alimentación utilizado, por lo que a menor caudal mayor será la cantidad de metal extraído.
- Durante la etapa de retroextracción es necesario realizar al menos tres recirculaciones para retroextraer la mayor proporción de cromo (VI) de la columna con un caudal óptimo de 5 mL min^{-1} .
- La extracción continua de cromo (VI) utilizando una columna rellena con las microcápsulas de P(S-co-EGDMA) presenta la posibilidad de realizar un número limitado de cinco ciclos de extracción y retroextracción, independientemente del caudal utilizado. Esto implica que la pérdida en la capacidad de carga a medida que se reutiliza la columna no es a causa del arrastre mecánico. La pérdida en la capacidad de extracción de la columna está dada principalmente por la cantidad remanente de cromo (VI) debido a la retroextracción incompleta del metal.

- Desde el punto de vista de la transferencia de masa, el caudal óptimo es de 5 mL min^{-1} para este sistema estudiado.
- Los resultados, tanto en arreglo batch como en columnas continuas, mostraron una alta cinética y capacidad de carga presentando un futuro promisorio para esta nueva metodología de extracción de metales desde soluciones acuosas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Decreto Supremo N°90, CONAMA, http://www.conama.cl/rm/568/articles-1611_decreto.doc
- 2.- R. Bennicelli, Z. Stezpniewska, A. Banach, K. Szajnocha, J. Ostrowski, The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water, *Chemosphere*, 2004, 55, 141–146.
- 3.- Rachel Codd, Carolyn T. Dillon, Aviva Levina, Peter A. Lay, Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell, *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 216–217, 537–582.
- 4.- Pozo Felipe, Adsorción de cromo mediante el empleo de microcápsulas que contienen extractantes aniónicos comerciales, Memoria para optar al Título de Químico, 2008, Universidad de Chile, 25, 32, 59.
- 5.- Ernesto Salazar, M. Inmaculada Ortiz, Ane M. Urtiaga, J. Angel Irabien, Equilibrium and Kinetics of Cr(VI) Extraction with Aliquat 336, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 1516-1522.
- 6.- H.H. Sameda, E.A. El-Shazly, R.R. Sheha, The role of some compounds on extraction of chromium(VI) by amine extractants, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B117, 213–219.
- 7.- Ritcey C.M., Ashbrook A.W, *Process Metallurgy 1, Solvent Extraction Principles and Applications, Part II*, 1977, Ottawa, Elsevier, 189-195.
- 8.- Ayse Baran, Evran Bıçak, Senay Hamarat Baysal, Secil Onal, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technology*, 2006, 98, 661–665.
- 9.- E. Pehlivan, S. Cetin, Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, ARTICULO EN IMPRENTA.
- 10.- Valverde J., De Lucas A., Carmona M., González M. and Rodríguez, Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cationic exchanger Lewatit TP-207, *J. Chemical Technol. Biotechnology*, 2004, 79, 1371.
- 11.- B. Preetha, T. Viruthagiri, Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopus arrhizus*, *Separation and Purification Technology*, 2007, 57, 126–133.
- 12.- Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Takeshi Kajimoto, and Yuji Imamura, A Novel Extractant for Removal of Hazardous Metals from Preservative-Treated Wood Waste, *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35, 912-917.
- 13.- Hülya Genç-Fuhrman, Peng Wu, Yushan Zhou, Anna Ledin, Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent, *Desalination*, 2008, 226, 357–370.

-
- 14.- C.A. Ríos, C.D. Williams, C.L. Roberts, Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156, 23–35.
- 15.- C. Quintelas, B. Fonseca, B. Silva, H. Figueiredo, T. Tavares, Treatment of chromium (VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of *Arthrobacter viscosus* supported on GAC, *Bioresource Technology*, 2009, 100, 220–226.
- 16.- Sushanta Debnath, Uday Chand Ghosh, Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 2008, 40, 67–77.
- 17.- Nadhem K. Hamadi, Xiao Dong Chena, Mohammed M. Farid, Max G.Q. Lu, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 2001, 84, 95–105.
- 18.- Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., Review: Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137, 762–811.
- 19.- C. Namasivayam, M.V. Sureshkumar, Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresource Technology* 2008, 99, 2218–2225.
- 20.- A.K. Bhattacharya, T.K. Naiya, S.N. Mandal, S.K. Das, Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137, 529–541.
- 21.- Eiji Kamio, Michiaki Matsumoto, and Kazuo Kondo, Theoretical Development of Metal Extraction Mechanism into an Extractant-Impregnated Microcapsule, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 255-265.
- 22.- Shiro Kiyoyama, Satoshi Yonemura, Masahiro Yoshida, Koichiro Shiomori, Hidekazu Yoshizawa, Yoshinobu Kawano, Yasuo Hatate, Extraction rate of palladium using divinylbenzene microcapsules containing tri-n-octylamine as the extractant, *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67, 522–528.
- 23.- W.W. Yang, G.S. Luo, X.C. Gong, Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336, *Separation and Purification Technology*, 2005, 43, 175–182.

-
- 24.- Araneda C, Valenzuela F., Membranas Líquidas Emulsificadas: Variación Tecnológica de la Extracción con Solventes en Hidrometalurgia, *Ciencia Ahora*, 2007, N°19, año 10, 7-15.
- 25.- Yuh-Shan Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B136, 681–689.
- 26.- Lissi Eduardo, Físico Química 2: Físico Química de Interfases, Apuntes de Físico Química 2 semestre primavera, Biblioteca Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas Universidad de Chile, 60-80.
- 27.- Martina Havelcova, Jiri Mizera, Ivana Sykorova, Miloslav Pekar, Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161, 559–564.
- 28.- K. Vasanth Kumar, Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel, *Dyes and Pigments*, 2007, 74, 595-597.
- 29.- Yuh-Shan Ho, Selection of optimum sorption isotherm, *Letters to the Editor / Carbon*, 2004, 42, 2113–2130.
- 30.- M.A.M. Lawrence, N.A. Davies, P.A. Edwards, M.G. Taylor, K. Simkiss, Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability?, *Chemosphere*, 2000, 41, 1091-1100.
- 31.- Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 2516–2527.
- 32.- Yuen-Hua Wang, Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B102, 291–302.
- 33.- Xueling Du, Qipeng Yuan, Ye Li, Equilibrium, thermodynamics and breakthrough studies for adsorption of solanesol onto macroporous resins, *Chemical Engineering and Processing* 2008, 47, 1420–1427.