



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 QUÍMICO

ANDRÉS PATRICIO MORALES ORTEGA

“Estudio e implementación de un sistema de extracción de Cr (VI) en continuo en columnas empacadas con microcápsulas con Aliquat 336”

DIRECTORES DE TESIS:

Prof. FERNANDO VALENZUELA L.

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR

PROFESOR PATROCINANTE:

Dr. CARLOS BASUALTO F.

AGRADECIMIENTOS

- ⚡ A mi madre por su amor incondicional, por su infinita paciencia en mis periodos de mal genio, por ser un ejemplo a seguir, una gran mujer, por ser objeto de admiración para mí y para muchos de mis conocidos y por llevarme desayuno a la cama cuando me despertaba temprano para estudiar.
- ⚡ A mi hermana querida, porque sin ella tal vez ni siquiera hubiese pensado en entrar a la universidad, por darme dos sobrinos que adoro y que me daban más motivos para seguir estudiando y por acompañar a mi madre en los periodos de confusión.
- ⚡ A mis grandes amigos, de quienes he aprendido mucho a lo largo de estos años. A Catalina por enseñarme a no dejarme pasar a llevar por nadie, a Lesly por ser mi media naranja, por acompañarme en todas las tonteras que se me ocurrían hacer y por ser una amiga fiel hasta las últimas consecuencias. A Pedro por entregarme esa energía positiva que a veces necesite, a Carla porque gracias a ella podre decirle a mis sobrinos que nunca hagan algo que no les guste hacer y a Sebastián por sacarme de la rutina universitaria, por hacerme pasar muy buenos momentos, por llamarme en las mañanas para que no faltara a clases y por ayudarme en la redacción de esta tesis.
- ⚡ A mis compañeros de laboratorio, especialmente a Victoria y a Claudio porque hicieron que mi estadía en ese lugar fuese muy agradable. Gracias por escuchar mis historias extrañas y gracias por compartir sus historias aun más extrañas conmigo.
- ⚡ A los profesores encargados de mi tesis. Al profesor Fernando porque gracias a él sé que puedo ser un excelente profesional sin perder el sentido del humor y la calidad humana. Al profesor Carlos de quien aprendí que a veces es mejor respirar profundo y leer unas cuantas veces más para lograr el resultado perfecto y al profesor Jaime por tener esa energía que ya quisiera yo a mi edad y por mostrar gran preocupación por los alumnos.
- ⚡ A todos y cada uno de los que he conocido durante estos 6 años. He aprendido de todos un poco y gracias a ellos puedo decir que hoy soy una mejor persona.

RESUMEN

El cromo hexavalente se encuentra entre los contaminantes inorgánicos más peligrosos. Se obtiene como material de desecho en diversos procesos industriales tales como el encurtido de cuero, industria textil y galvanoplastia. Presenta características tóxicas para el medioambiente y potencialmente cancerígenas para el ser humano. Por estas razones resulta de suma importancia retirar este metal pesado desde los diversos residuos industriales líquidos antes de liberarlos al medioambiente.

Una metodología que ha sido estudiada en diversos países en los últimos años es la microencapsulación de extractantes (MECx). Los mismos compuestos orgánicos que son utilizados en procesos de extracción en minería son inmovilizados en un soporte polimérico esférico y poroso. El procedimiento de elaboración de este soporte involucra su síntesis vía polimerización *in-situ*, que consiste en una reacción en suspensión con el extractante presente en la fase orgánica, quedando inmovilizado en la red polimérica durante la formación de las microcápsulas. El uso de esta metodología de extracción presenta varias ventajas frente a la extracción por solventes convencional, entre las que se destacan: mayor estabilidad del medio de extracción, facilidad de operación, mayor área superficial y fácil separación de fases.

En esta Memoria de Título se estudiaron las condiciones hidrodinámicas óptimas para la utilización de columnas rellenas con microcápsulas con Aliquat 336 como extractante orgánico inmovilizado en ellas. Además, se estudió la extracción y retroextracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas ácidas utilizando estas columnas.

Los resultados hidrodinámicos muestran que con un relleno del 50% del volumen total de la columna se puede realizar el proceso de extracción y retroextracción de forma óptima. Por otro lado, se observan altas capacidades de extracción para las tres columnas y altos valores de recuperación del metal desde las microcápsulas, especialmente para la columna de mayor relación largo/diámetro, que presenta los mayores valores de porcentaje de remoción. Sin embargo, existe pérdida de la capacidad al aumentar el número de ciclos de extracción/retroextracción, lo que se debe a la pérdida del extractante desde las microcápsulas por arrastre mecánico luego de la etapa de retroextracción.

SUMMARY “Study and implementation of a continuous extraction system of Cr(VI) using columns packed with microcapsules containing Aliquat 336”

Hexavalent chromium is one of the most dangerous inorganic pollutants. It is obtained as waste material in various industrial processes such as tannery, textile and electroplating. It is environmentally toxic and potentially carcinogenic to humans. For this reasons it is important to remove this heavy metal from the various industrial liquid waste before releasing to the environment.

One of the methods that have been studied worldwide in recent years is the microencapsulation of extractants (MCEx). The same organic compounds that are used in mining extraction processes are detained in a spherical and porous polymer support. The elaboration process of this support involves its synthesis via *in-situ* polymerization, which consists on a suspension reaction where the extractant is present in the organic phase, being immobilized in the polymer network during the formation of the microcapsules.

Using this method of extraction has several advantages over conventional solvent extraction, such as: greater stability of the extraction medium, ease of operation, larger surface area and easy separation of phases.

In this Thesis the optimum hydrodynamic conditions for the use of columns filled with microcapsules with organic Aliquat 336 as immobilized extractant was studied. The extraction of chromium (VI) from acidic solutions and its recuperation from the microcapsules using these columns was also studied.

Hydrodynamic study show that with a 50% of the total volume of the column filled with microcapsules the extraction and recuperation process became optimally. On the other hand, there are high extraction capabilities for all three columns and high values of metal recovery from microcapsules, especially for the highest ratio length/diameter column, which has the highest removal percentage values. However, there is a decrease in the extraction capabilities with increasing the number of extraction/recuperation cycles. This is due to the loss of extractant from microcapsules by mechanical drag after recuperation step.

INDICE	
AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
SUMMARY	4
1. INTRODUCCIÓN	4
2. OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo General	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Materiales	13
3.1.1 Reactivos	13
3.1.2 Soluciones acuosas	14
3.2 Equipos e instrumental analítico utilizado.	15
3.3 Procedimiento Experimental	16
3.3.1 Síntesis de microcápsulas	16
3.3.2 Cuantificación de Aliquat 336	17
3.3.3 Estudios hidrodinámicos en columna	17
3.3.4 Estudios de saturación en columnas	19
3.3.5 Estudios de Retroextracción	19
3.3.6 Estudios de pérdida de capacidad en la extracción.	20

4. RESULTADOS Y DISCUSION	21
4.1 Estudios Hidrodinámicos	21
4.1.1 Síntesis de microcápsulas de mayor tamaño	22
4.1.2 Uso de coadyuvantes de filtración	24
4.1.3 Uso de lecho fluidizado/lecho empacado	27
4.2 Estudios de extracción de cromo en columna	31
4.2.1 Descripción matemática	34
4.2.2 Efecto del caudal en la saturación de las columnas.	38
4.2.3 Efecto de la concentración en la saturación de las columnas.	45
4.3 Estudios de retroextracción.	53
4.4 Estudios de pérdida de capacidad extractiva de la columna	56
4.4.1 Etapa de Extracción	56
4.4.2 Etapa de Retroextracción	69
5. CONCLUSIONES	72
6. BIBLIOGRAFIA	74

1. INTRODUCCIÓN

Gracias al crecimiento acelerado que ha vivido nuestra sociedad, el consumo de nuevos productos y el uso de nuevas tecnologías ha producido una cantidad innumerable de contaminantes orgánicos e inorgánicos

En el caso de contaminantes inorgánicos, la presencia de metales pesados en corrientes de agua naturales es uno de los problemas medioambientales más importantes a subsanar debido a su toxicidad, persistencia y tendencia a ser bio-acumulados en la naturaleza [1]. Uno de los metales pesados de mayor preocupación es el cromo hexavalente, clasificado por *La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades* de Estados Unidos (ATSDR), como uno de las 20 sustancias más peligrosas para la salud de la población[2], que en Chile se encuentra regulado por el Decreto Supremo 90 que establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales, siendo para el caso del cromo hexavalente de 0,05 mg/L[3].

El cromo es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre formando parte de suelos, rocas y organismos vivos. En la naturaleza se presenta en 3 estados de oxidación, Cr(II), Cr(III) y Cr(VI), sin embargo, solo las últimas dos especies son estables [4,5]. Se considera al Cr(III) como un elemento traza esencial para el funcionamiento de los organismos vivos, por ejemplo, es un micronutriente importante en la actividad biológica de la insulina, se requiere para el metabolismo de los carbohidratos, grasas y proteínas [6] y ayuda a la inhibición de la atrofia de los músculos esqueléticos[7]. Así, es posible encontrarlo en diversos suplementos alimenticios.

Por el contrario, en su forma hexavalente se lo considera como altamente peligroso tanto para el medio ambiente como para los seres humanos. Presenta efectos perjudiciales en el metabolismo de los microorganismos del suelo, produciendo cambios en la composición de las poblaciones microbianas, lo que se traduce en una alteración en la producción de enzimas encargadas de reciclar los nutrientes de las plantas, mantener la estructura de los suelos, detoxificación de compuestos químicos nocivos y controlar las plagas y alteraciones de las plantas [8].

Además, la gran solubilidad y movilidad que presentan los compuestos de Cr(VI) puede provocar su lixiviación hacia aguas superficiales o subterráneas y ser absorbidos por las plantas, siendo tóxico para éstas a concentraciones tan bajas como 0,5 mg/Kg en suelo [9].

En las células, este metal pesado produce toxicidad crónica y aguda, neurotoxicidad, toxicidad dérmica, genotoxicidad, carcinogenicidad e inmunotoxicidad [10]. Aunque es el Cr(III) la especie que realmente produce daño a nivel del ADN, no se le considera cancerígeno debido a su incapacidad para atravesar la membrana celular. En cambio, en medio fisiológico, el Cr(VI) se encuentra como anión $[\text{CrO}_4]^{-2}$ y traspasa la membrana celular a través de transportadores aniónicos no específicos. Dentro de la célula sufre una rápida reducción metabólica, produciéndose diversas especies de Cr(V), Cr(IV) y Cr(III). Son estas especies las que reaccionan con el esqueleto de ADN produciendo mutaciones genéticas, aberraciones cromosomales y entrecruzamientos proteína-ADN, entre otros daños a nivel macromolecular, promoviendo de esta forma la muerte (apoptosis) o el término del crecimiento celular [11].

A nivel antropogénico, las descargas de cromo se producen debido a su uso en distintas áreas de la industria química como, por ejemplo, en la industria textil, en pigmentos, en la fabricación de acero, galvanoplastia, en preservantes de madera y curtiembres. Debido a las peligrosas consecuencias para el ecosistema es necesario tratar estos efluentes industriales antes de ser dispuestos en las corrientes de agua naturales.

Los métodos convencionales de remoción de Cr(VI) desde efluentes industriales incluyen la precipitación química, oxidación/reducción, filtración, intercambio iónico, separaciones por membrana, adsorción y extracción con solvente [12,13]. Sin embargo, la precipitación química produce grandes cantidades de lodo, el uso de resinas de intercambio iónico y la separación con membranas son relativamente costosos y la extracción con solvente requiere de grandes volúmenes de solvente que deben ser constantemente regenerados debido a la migración del extractante y del diluyente orgánico hacia la fase acuosa [14,15]. Durante los últimos años, se han investigado nuevos adsorbentes de bajo costo y disponibles naturalmente en el medio ambiente, como son el quitosano, lana, aserrín, neumáticos usados, hongos muertos, biomasa [12,16,17], además de procesos de fitorremediación [18]

y biotransformación bacteriana [19]. Sin embargo, muchos de estos nuevos métodos naturales presentan una lenta cinética de reacción y baja capacidad de adsorción de cromo.

Sin duda alguna, el tratamiento de extracción con solvente es, por lejos, el método actualmente más usado para eliminar y recuperar metales pesados desde efluentes acuosos, pese a sus numerosas desventajas. En este contexto aparece la posibilidad de inmovilizar el extractante orgánico, usado en la extracción con solvente, en una matriz polimérica, con el fin de minimizar los inconvenientes que presenta aquel tratamiento. En general, se usan dos formas de soporte polimérico: resinas impregnadas con solvente y microcápsulas [20-22]. La mayoría de los extractantes usados comúnmente en la extracción con solventes pueden ser fácilmente inmovilizados en estos soportes. La preparación de microcápsulas se realiza principalmente usando dos métodos, evaporación del solvente y polimerización *in-situ*, siendo este último el que permite el mayor control sobre el tamaño y la estabilidad de las microcápsulas [23]. Comparado con el método de extracción con solvente, el uso de microcápsulas como agente de separación presenta las ventajas de tener una gran área interfacial, fácil separación de fases mediante decantación o filtración y mínimo o nulo uso de solvente orgánico.

Además, se puede recuperar el metal usando una solución de retroextracción, la cual provee de un medio en el cual se favorece la ruptura del complejo. De esta forma el metal es recuperado y concentrado haciendo posible su posterior reutilización.

Desde el punto de vista teórico, la extracción de aniones metálicos mediante microcápsulas se rige por un proceso de transferencia de masa acoplado a una reacción química reversible. De esta forma se separa a los iones metálicos de la solución acuosa de alimentación, llevándolos hacia la fase orgánica en el interior de las microcápsulas, de acuerdo al siguiente mecanismo [25].

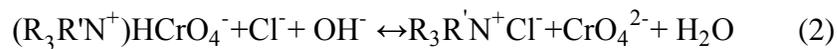
- I. Difusión de los iones metálicos desde la fase acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las microcápsulas.
- II. Formación del complejo metal-extractante, por reacción del metal con el extractante en la superficie de las microcápsulas en un proceso de adsorción con reacción química. A pH 2 y concentraciones menores a 10^{-2} M de cromato de sodio la reacción química se describe por la Ecuación (1)



- III. Difusión intraparticular del complejo formado hacia los espacios capilares y al interior de los poros de la microcápsulas.

Una vez que las microcápsulas se han saturado con el metal, se procede a la etapa de recuperación o *retroextracción* que consta de 2 etapas.

- IV. Desorción del ion metálico desde las microcápsulas por ruptura del complejo metal-extractante, mediante el uso de una solución de retroextracción. Para el caso del Aliquat 336, se requiere una solución concentrada en Cl^- y OH^- , para favorecer la reacción descrita en la Ecuación (2).



- V. Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa de retroextracción.

Ya se ha estudiado previamente la capacidad de adsorción y posterior recuperación de metales desde columnas empacadas con microcápsulas sintetizadas con diversos monómeros y extractantes orgánicos [23,26], mostrando muy buenos resultados de extracción, recuperación del metal y capacidad de reutilización de las microcápsulas para futuras extracciones. Sin embargo, no hay estudios de escalamiento a nivel de laboratorio usando columnas rellenas con Aliquat 336 inmovilizado en este tipo de microcápsulas.

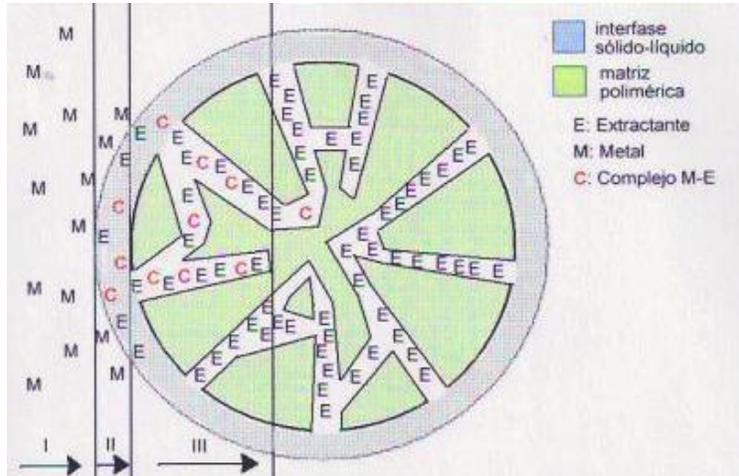


Figura 1. Mecanismo de extracción de metales usando microcápsulas

El presente estudio se enmarca dentro del tercer y último año del proyecto FONDECYT N°1070608, el cual propone la utilización de un método continuo de extracción de Cr(VI), utilizando columnas rellenas con extractante orgánico Aliquat 333 microencapsulado en microcápsulas de P(S-EGDMA). El extractante Aliquat 336 ($\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_{8-10}\text{CH}_3]_3\text{Cl}$) es una sal de amonio cuaternaria que se presenta como un par iónico estable en un amplio rango de pH. Actúa como un intercambiador aniónico tal como lo hacen las aminas protonadas, pero sin las limitaciones de pH. Se ha demostrado una excelente remoción de metales pesados desde soluciones acuosas en sus formas aniónicas $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, principalmente debido a la alta eficiencia de extracción que presenta este extractante [24].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento de la extracción y retroextracción de Cr(VI) usando columnas rellenas con microcápsulas elaboradas con P(S-EGDMA) como soporte inerte y Aliquat 336 inmovilizado como especie activa. Generar e implementar un proceso continuo a escala de laboratorio y semipiloto que permita tratar soluciones acuosas diluidas residuales industriales de forma de poder recuperar y/o remover en forma eficiente su contenido de Cr(VI).

2.2 Objetivos Específicos

1. Utilizar columnas de vidrio de distintas dimensiones y generar un sistema de extracción que considere el tipo de bombeo a emplear, bombas peristálticas y válvulas múltiples.
2. Empacar las columnas con microcápsulas específicas para la absorción Cr(VI). Estudiar las curvas de ruptura de cada columna usando distintos flujos de alimentación, columnas de distinta altura y distintas concentraciones de cromo en la solución de alimentación.
3. Obtener y estudiar las curvas de retroextracción, cuya finalidad es la recuperación del metal desde la columna.
4. Realizar un análisis general de todos los resultados obtenidos desde un punto de vista técnico y examinar en detalle las operaciones en columnas continuas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos

- i. **Cromato de sodio (Na_2CrO_4):** tóxico e irritante, elaborado por Merck. PM 161,97 g/mol, 99,5% pureza. Con este reactivo se preparan las soluciones en medio acuoso que se usan como alimentación en cada uno de los experimentos.
- ii. **Ácido Sulfúrico (H_2SO_4):** Con un 96% pureza, densidad 1,84 g/cm³, Merck. Se utiliza para ajustar la acidez de las soluciones de alimentación a pH 2.
- iii. **Aliquat 336 ($(\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_{8-10}\text{CH}_3]_3\text{Cl})$):** (Cloruro de Tri-(C₈-C₁₀) alquil metil amonio). Suministrado por Cognis Co, de peso molecular promedio 435,5 g/mol. Líquido tóxico e irritante por inhalación, de viscosidad 1450 cps a 30°C, densidad 0,888 g/cm³ y solubilidad en agua de 0,12 mg/L. Este reactivo es el extractante orgánico a inmovilizar en las microcápsulas de P(S-EGDMA) cuya estructura química se presenta en la Figura 2.

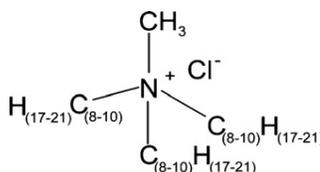


Figura 2. Molécula Aliquat 336

- iv. **Etilenglicol dimeta acrilato (EGDMA):** Tóxico e irritante, elaborado por Aldrich. Con un 98% de pureza e inhibido con 100 ppm de MEHQ, peso molecular 198,22 g/mol, densidad 0,914 g/cm³, con un punto de inflamación de 113°C y ebulle a 98-100°C/5mmHg. Este reactivo se utiliza como monómero entrecruzante en la formación del copolímero estireno-EGDMA. Su estructura se muestra en la Figura 3.

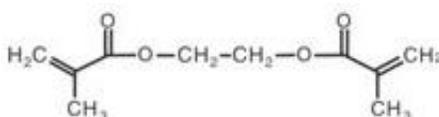


Figura 3. Molécula de EGDMA.

- v. **Estireno (S):** Tóxico e irritante, elaborado por Aldrich. Su pureza es del 99%, de peso molecular 104,41 g/mol. Es el monómero principal en la formación del copolímero sintetizado para la formación de microcápsulas. Su estructura química se presenta en la Figura 4.

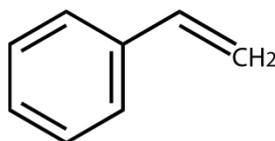


Figura 4. Molécula de estireno

- vi. **Goma Arábica:** Suministrada por Sudelab. Usada como dispersante en la polimerización.
- vii. **Peróxido de Benzoilo** $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})]_2\text{O}_2$: Reactivo tóxico e irritante, elaborado por Aldrich, grado USP con una pureza del 75% (25% agua). Su peso molecular es de 242,2 g/mol y su densidad de 0,670 g/cm³. Este reactivo se usa como iniciador de la polimerización.
- viii. **Dicloro metano** CH_2Cl_2 : Elaborado por Merck con un 99,5% de pureza, peso molecular de 93 g/mol y densidad 1,33 g/cm³. Se encuentra estabilizado con 2-metil-2-buteno.
- ix. **Tolueno:** Elaborado por J.T.Baker, de grado para análisis en HPLC, con densidad 0,87 g/cm³, peso molecular 92,14 g/mol y punto de ebullición de 110°C.
- x. **Nitrato de Plata** (AgNO_3): Utilizado en la titulación argentométrica de Aliquat 336, elaborado por Betz Deaborn y de concentración 0,01 N.

3.1.2 Soluciones acuosas

- i. **Solución alimentación para experimentos de extracción:** se preparó una solución de 200 mg/L de Cr(VI), masando 1,2459 g de cromato de sodio, diluyendo en 80 mL de agua destilada y llevando a pH 2 agregando gota a gota ácido sulfúrico concentrado. Luego, la solución se traspasó a un matraz de 2 L y se aforó con una solución de ácido sulfúrico a pH 2.

- ii. **Solución alimentación para experimentos de saturación:** se prepararon soluciones de 100, 200, 540, 980, 1600 y 2100 mg/L masando cantidades adecuadas de cromato de sodio y aforando a 2000 mL para las dos primeras soluciones y a 500 mL para las tres soluciones de mayor concentración. Todas estas soluciones se ajustaron a pH 2.
- iii. **Solución de retroextracción:** para recuperar el metal adsorbido en las microcápsulas se usa una solución de NaOH/NaCl de concentración 0,1 N. Para su preparación se utilizó una solución títrol de NaOH 0,1 N y se masaron 5,84 g de NaCl y se aforaron a 1L con agua destilada.

3.2 Equipos e instrumental analítico utilizado.

Para los experimentos de extracción en columnas continuas se utilizó el equipo que se muestra en la Figura 5.

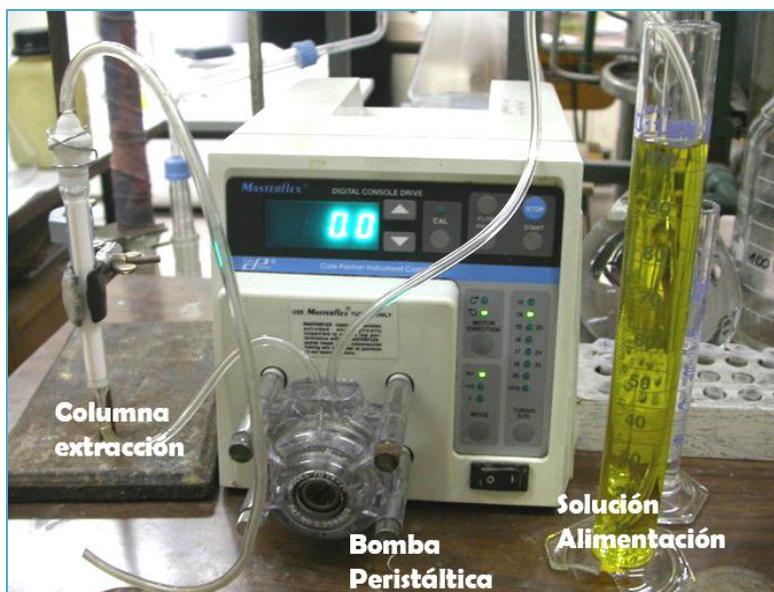


Figura 5. Equipo para extracción continua de Cr(VI).

Se utilizaron tres columnas de vidrio con las siguientes dimensiones:

- i) Columna pequeña: 0,7cm diámetro interno y 2,1cm de altura.
- ii) Columna mediana: 0,7cm diámetro interno y 4,2cm de altura.
- iii) Columna grande: 0,8cm de diámetro interno y 8cm de altura.

Para el transporte de la solución de alimentación se utilizó una bomba peristáltica marca MasterFlex modelo N° 7523-35. En todos los experimentos la solución de alimentación, contenida en una probeta, se hizo pasar a través de la columna en sentido ascendente y la solución de permeado que sale por la parte superior se recolectó utilizando tubos eppendorf de 1,5 mL. Esta solución se cuantificó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno en proporción aproximada de 3,5/2,3. Se realizaron las mediciones a una longitud de onda de 357,9 nm usando una curva de calibración de un punto a 4(mg/L) de Cr(VI) como lo recomienda el manual del equipo.

3.3 Procedimiento Experimental

3.3.1 Síntesis de microcápsulas

De acuerdo al estudio realizado en el segundo año de investigación [27], se determinó que el mejor extractante para la extracción de Cr(VI) fue el extractante aniónico Aliquat 336 debido a su capacidad de extraer este elemento en un amplio rango de pH. En el mismo estudio se observó que para la síntesis de microcápsulas el método químico de polimerización *in situ* fue el más eficiente para retener a este extractante en la matriz polimérica. Como matriz polimérica se utilizó un co-polímero de estireno (S) con etilenglicol dimeta acrilato (EGDMA), debido a que presentó los mejores rendimientos en la síntesis y en la encapsulación del extractante. Además, presentó una gran área superficial y apropiados diámetro de poro y volumen total de poro. En los experimentos cinéticos y de equilibrio estas microcápsulas presentaron la mayor constante cinética de extracción, la mayor velocidad inicial de extracción, alta capacidad de carga máxima y una cinética de retroextracción adecuada.

La síntesis de microcápsulas de P(S-EGDMA) con Aliquat 336 se realizó mediante polimerización en suspensión. En un balón de tres bocas dotado de un refrigerante, termómetro y burbujeo constante de N_2 , se adicionaron 3,7 L de agua y goma arábiga. La mezcla se llevó a 343 °K y se agitó hasta su total disolución. Luego se adicionó la fase orgánica constituida por una mezcla de 136,37 g de tolueno, 16,8 g de peróxido, 49,8 g de Aliquat 336, y una razón en moles de estireno/EGDMA de 25/75 (18,31 g y 58,89 g, respectivamente). La reacción se llevó a cabo por 3 horas manteniendo una velocidad de agitación de 320 rpm.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión de microcápsulas se dejó enfriar para luego ser filtrada al vacío usando un papel filtro Whatman N° 2. Las microcápsulas se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente.

3.3.2 Cuantificación de Aliquat 336

Se llevó a cabo mediante argentometría utilizando una solución de nitrato de plata 0,1 N y cromato de sodio como indicador. Una vez filtradas las microcápsulas se titularon 100 mL de las aguas madres agregando 20 gotas de indicador de cromo.

La medición se basa en la determinación indirecta del extractante a través de la cuantificación de su contraión cloruro. Debido a la diferencia de solubilidad, precipitará primero todo el $AgCl$ (blanco) y una vez agotado el cloruro se formará un precipitado color rojo ladrillo debido a la formación de cromato de plata, el cual indica el punto de viraje.

De esta misma forma se determinó la cantidad de Aliquat que se pierde durante la etapa de recuperación de cromo desde las microcápsulas.

3.3.3 Estudios hidrodinámicos en columnas

Se realizaron tres tipos de experimentos para lograr mantener un caudal constante a través de cada columna. En estos experimentos se hizo pasar agua destilada a través de la columna en forma ascendente para disminuir la posibilidad de formación de caminos preferenciales. En todos los casos se midió el porcentaje de compresión de las microcápsulas y el caudal de salida, el cual se comparó con el que marcaba la bomba:

1) Síntesis de microcápsulas de mayor tamaño:

Se realizó una nueva síntesis de microcápsulas agregando un 55% menos de goma arábica y disminuyendo la velocidad de agitación de 320 a 200 rpm.

2) Uso de coadyuvantes de filtración (tierra de diatomeas):

Primero se realizó la tamización de las tierras de diatomeas para determinar su distribución de tamaños.

Luego se determinó el porcentaje de metal adsorbido en presencia de este coadyuvante usando una columna rellena sólo con tierra de diatomeas, una solución de alimentación de 100 mg/L de Cr(VI) y midiendo por espectrofotometría de absorción atómica la cantidad de metal en la solución a la salida de la columna. Este procedimiento se realizó en triplicado para validar los resultados.

Finalmente, se utilizaron volúmenes de tierra y microcápsulas en las razones 1:2, 1:3, 1:4 y 2:1 con el fin de determinar el porcentaje de compresión de la mezcla y la capacidad para mantener un caudal constante.

3) Uso de lecho fluidizado/lecho empacado:

En primer lugar, a la columna grande, mediana y pequeña se les realizó una subdivisión en 18, 9 y 5 partes, respectivamente, para determinar el porcentaje de llenado y compresión de las microcápsulas.



Figura 6. Columnas grande, mediana y pequeña con sus respectivas subdivisiones.

A continuación, se usaron tres caudales (15, 12, 10 mL/min) y dos porcentajes de llenado en la columna de mayor tamaño (53 y 41%). Luego, usando los mismos porcentajes de llenado, se midieron flujos menores (6 y 9 mL/min), esta vez en triplicado para imitar las tres extracciones sucesivas que se realizarían en los estudios de extracción.

Con los resultados obtenidos, se rellenaron las columnas mediana y pequeña con un 50% en volumen de microcápsulas, se hizo pasar agua a un flujo de 9 mL/min, en triplicado y se compararon con los valores que marcaba la bomba.

Finalmente, para confirmar los resultados obtenidos de las mediciones anteriores, se realizaron mediciones a mayores rellenos en la columna grande (100, 88 y 65%) a un flujo constante de 9 mL/min para observar si se cumplía el comportamiento anterior con mayor cantidad de microcápsulas.

3.3.4 Estudios de extracción de cromo en columnas

Se usaron caudales de 2, 5 y 8 mL/min en cada columna. Se emplearon soluciones de alimentación de 100, 200 y 540 mg/L en la columna pequeña, de 540, 980 y 2100 mg/L en la columna mediana y de 980, 1600 y 2100 mg/L en la columna grande. La solución de alimentación se hizo pasar en forma ascendente para disminuir la posibilidad de formación de caminos preferenciales. Se obtuvieron las curvas de ruptura en cada caso y se ajustaron a diferentes modelos matemáticos de extracción en columnas.

3.3.5 Estudios de retroextracción

Se utilizó la columna mediana para determinar el número óptimo de etapas de retroextracción.

En estos experimentos la columna se saturó con Cr(VI). Luego, se hizo pasar 25 mL de agua destilada, en contracorriente (en sentido descendente), para efectuar un lavado de la columna. A continuación, se hizo pasar 30 mL de solución de retroextracción a la mitad del caudal que se usó en los estudios de extracción. En estos experimentos se modificó el número de veces que se recircula esta solución de retroextracción. Se realizó la medición de Cr(VI) luego de cada recirculación. En total se realizaron cuatro experimentos:

- i) Cinco recirculaciones: se hizo pasar un volumen de 30 mL de solución de retroextracción cinco veces consecutivas a través de la columna.
- ii) Cinco recirculaciones con una circulación final de solución fresca: luego de las cinco recirculaciones consecutivas se hicieron pasar 10 mL de solución fresca de retroextracción para remover cuantitativamente el cromo adsorbido.
- iii) Tres recirculaciones con una circulación final de solución fresca: se realizó de la misma forma que el experimento anterior pero esta vez sólo se recirculó tres veces la solución inicial de retroextracción y a continuación se hizo pasar 10 mL de solución fresca.
- iv) Tres recirculaciones con una doble circulación final de solución fresca: se realizó de la misma forma que el experimento anterior, pero, en este caso, la solución de 10 mL de solución fresca de retroextracción se hizo pasar dos veces consecutivas.

3.3.6 Estudios de pérdida de capacidad en la extracción.

A cada una de las tres columnas se les hizo pasar una solución de alimentación de concentración 200 mg/L a tres flujos distintos, 2, 5 y 8 mL/min y la solución de retroextracción se hizo circular a caudales de 1, 2,5 y 4 mL/min, respectivamente. Cada ciclo de extracción/retroextracción se llevó a cabo como se detalla a continuación: luego de saturar las microcápsulas se hizo pasar agua destilada en sentido descendente con el fin de lavar y neutralizar el pH, a continuación se les realizó la retroextracción de cromo recirculando tres veces, en sentido ascendente, un volumen de solución de retroextracción y, finalmente, se hizo pasar un nuevo volumen de solución fresca de NaOH/NaCl 0,1 N para remover cuantitativamente el cromo. Los volúmenes de retroextracción recirculados en las columnas pequeña, mediana y grande fueron de 15, 30 y 50 mL mientras que el volumen de solución fresca fue de 5, 10 y 20 mL respectivamente.

Al procedimiento anteriormente descrito se le conoce como ciclo de extracción/retroextracción. En cada columna y con los diferentes flujos utilizados se realizaron tres ciclos de extracción/retroextracción.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Estudios Hidrodinámicos

Los primeros experimentos exploratorios en el uso de columnas rellenas con microcápsulas mostraron una evidente caída de presión a través de las columnas lo que se tradujo en una disminución excesiva del caudal de la solución de alimentación. Diversos autores han demostrado que en columnas de intercambio iónico esta caída de presión depende de varios factores, entre ellos, el tipo de resina, caudal, tamaño de las partículas y espacio intersticial (porosidad del lecho). Las partículas de resina presentan resistencia al flujo del líquido a través o alrededor de ellas. Mientras menor sea el tamaño de las partículas, mayor será la resistencia en contra de la cual el líquido deba fluir. Esta resistencia aumenta rápidamente con partículas de tamaño menor a 100 mallas [28,29]. Se puede esperar un comportamiento similar para columnas extractoras constituidas por microcápsulas de geometría esférica.

En este trabajo el tamaño de las microcápsulas se determinó mediante tamización con una batería de tamices de la serie US Standard, los resultados indicaron que las partículas tienen un tamaño menor a 125 μm , lo que concuerda con los resultados obtenidos en el segundo año del proyecto FONDECYT N°1070608, en el cual se inserta esta Memoria de Título y que muestran un valor medio aproximado de 25 μm [27].

Tabla 1. Resultado tamización microcápsulas obtenidas en la primera síntesis.

Tamiz	Luz de malla (μm)	$m_{\text{microcápsulas}}$ (mg)	% retención
1	1000	5,7	0,6
2	500	56,8	6,3
3	250	57,2	6,3
4	125	49,9	5,5
Fondo		733,8	81,2

Para evitar la caída de presión a través de la columna se procedió a realizar una serie de experimentos a fin de optimizar y mantener el caudal a lo largo de cada uno de los experimentos de extracción de cromo. En total se realizaron tres estudios que incluyeron: síntesis de microcápsulas de mayor tamaño, uso de coadyuvantes de filtración y uso de lecho empacado y lecho fluidizado.

4.1.1 Síntesis de microcápsulas de mayor tamaño

Debido a que la caída de presión depende directamente del tamaño de las partículas que se encuentran en la columna, se realizó una nueva síntesis de microcápsulas con el objeto de obtener partículas de mayor tamaño, ya que estudios previos indicaron que la etapa de polimerización es la determinante para modificar el tamaño de las partículas.

El tamaño de las partículas o gotas durante la polimerización en suspensión depende de varios factores, entre ellos, el tipo y concentración de los agentes superficialmente activos, tipo de agitación y de las propiedades fisicoquímicas de la fases continua y dispersa (tales como: densidad, viscosidad, tensión interfasial) [30]. La distribución de tamaños de partícula durante la polimerización es controlada por dos procesos, la *ruptura de las gotas o partículas* y la *razón de coalescencia*. El primer proceso ocurre principalmente en regiones de mayor estrés de cizalla o como resultado de altas fluctuaciones de presión y turbulencia alrededor de la superficie de las gotas y, como su nombre lo indica, produce la ruptura de las gotas, promoviendo la formación de partículas de menor tamaño. El segundo proceso también depende del tipo de flujo que se produce alrededor de las gotas, siendo favorecido por flujos laminares, provocando partículas de mayor tamaño, sin embargo, cuando la concentración de agentes tensoactivos es alta este proceso puede desprejarse [31].

Por lo tanto, para la nueva síntesis se disminuyó la cantidad de goma arábica hasta un 55% del peso inicial. Este componente es el que actúa como dispersante, por ello se espera que al disminuir la cantidad de goma arábica aumente el tamaño de las partículas en suspensión al promover el proceso de coalescencia y, por lo tanto, el tamaño final de las microcápsulas obtenidas.

Para minimizar el proceso de ruptura de las gotas se desea que la turbulencia alrededor de la superficie de las mismas y la cizalla producida por las aspas del agitador sean menores. Para lograrlo se disminuyó la velocidad de agitación durante la reacción desde las 320 rpm usadas en la primera síntesis a 200 rpm. El resto del procedimiento de síntesis fue idéntico al descrito en la sección 3.3.1. Una vez sintetizadas y secadas, las microcápsulas fueron tamizadas y clasificadas de acuerdo a su tamaño con una batería de tamices adecuada. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultado tamización microcápsulas obtenidas en la segunda síntesis.

Tamiz	Luz de malla (μm)	m_{microcápsulas} (mg)	% retención
1	1000	12,0	1,3
2	500	98,4	10,0
3	250	116,0	12,0
4	125	93,1	9,8
Fondo		630,2	66,3

Al comparar los resultados de las Tablas 1 y 2 se observa que se obtiene una distribución de tamaños similar a las microcápsulas de la primera síntesis, presentando un 80 y un 60% de microcápsulas con un tamaño menor a 125 μm en la primera y segunda síntesis, respectivamente. Se esperaría entonces una disminución del caudal análogo al producido usando las microcápsulas de la primera síntesis. Para comprobarlo se decidió rellenar la columna con las partículas que quedaron retenidas en el tamiz de mayor luz de malla y realizar una medición de flujo a la salida de la columna.

Se observó que las partículas se disgregaban a medida que la alimentación avanzaba por la columna y la caída de presión se producía de igual forma con la consecuente disminución del caudal.

4.1.2 Uso de coadyuvantes de filtración

Los coadyuvantes de filtración se utilizan principalmente en procesos de filtración en donde los sólidos a filtrar son muy finos y forman una torta densa e impermeable, obstruyendo rápidamente cualquier medio filtrante que sea suficientemente fino para retenerlo. En estos casos se requiere que la porosidad de la torta aumente, de forma que permita el paso del líquido con una velocidad razonable.

Existen diversos coadyuvantes de filtración, entre ellos, las tierras de diatomeas, perlita y celulosa. En este caso se decidió utilizar tierra de diatomeas porque es uno de los más ampliamente usados debido a sus excelentes características de porosidad y tamaño de partícula.

En particular, la tierra de diatomea es un mineral no metálico compuesto de los restos de plantas de agua unicelulares (algas), conocidas como diatomeas. Este tipo de material, visto desde un punto de vista microscópico, presenta una estructura bastante compleja con finos y numerosos poros microscópicos, cavidades y canales. Por lo tanto, presentan una gran área superficial y alta porosidad [32].

Si se considera al lecho de microcápsulas dentro de la columna como una torta densa e impermeable, el uso de tierra de diatomeas se justificaría para aumentar la porosidad y, por lo tanto, la permeabilidad del lecho al paso del fluido.

En primer lugar se debe determinar la capacidad de adsorción de cromo que tiene este material. Si presentase afinidad por el ion cromato ácido, este material queda inmediatamente descartado para su uso en las columnas puesto que lo que interesa es determinar exclusivamente la capacidad de adsorción de las microcápsulas. Para ello se utilizó una solución de alimentación con una concentración de cromo(VI) igual a 99,8 mg/L. Los resultados de adsorción de Cr(VI) en columna rellena únicamente con tierra de diatomeas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Adsorción de Cr(VI) por tierra de diatomea.

MUESTRA	C _{salida columna} (mg/L)
1	99,2
2	99,0
3	98,1
Alimentación	99,8

Como se puede observar en la Tabla 3, la adsorción de cromo por parte del coadyuvante no supera el 1% y por lo tanto, no actuaría como interferente en la determinación de la capacidad de adsorción de las microcápsulas.

Posteriormente se realizó la tamización de las tierras de diatomeas para verificar que no tuviesen un tamaño de partícula similar al de las microcápsulas puesto que podría producir el mismo efecto de compactación excesiva dentro de la columna.

Los experimentos de tamización se realizaron de acuerdo al procedimiento detallado en la sección 3.3.2. y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados tamización tierra de diatomeas.

Tamiz	Luz malla (µm)	% retención
1	1000	0,0
2	500	48,2
3	250	44,4
4	125	6,5
FONDO		0,9

Se observó que el tamaño de estas partículas es mayor que el de las microcápsulas. Este factor contribuye a que el tamaño promedio de las partículas al interior de la columna aumente y, sumado a la gran porosidad que presenta este coadyuvante, la caída de presión al interior de la columna debería disminuir.

Posteriormente se procedió a realizar la serie de experimentos en la columna pequeña, variando la razón de volúmenes de tierra y de microcápsula, con el fin de determinar el porcentaje de compresión y pérdida de carga a lo largo de la columna.

De acuerdo a su funcionamiento, la bomba peristáltica calcula el caudal entregado de acuerdo al número de giros que efectúa y al diámetro de la manguera usada (Q_{bomba}). Sin embargo, este caudal no se cumple cuando la presión al interior de la columna es elevada, entregando un caudal menor ($Q_{observado}$). Es así como, a partir de cierta presión el caudal informado por la bomba y el real de salida no son coincidentes.

La presión excesiva del líquido circulante a través de la columna produce un determinado grado de compactación y compresión de las microcápsulas contenidas tal como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Caudal de salida de la columna para distintas razones en volumen de microcápsulas y coadyuvante.

MICROCÁPSULAS:TIERRA	Q_{bomba} (mL/min)	$Q_{observado}$ (mL/min)	% Compresión
1:1	2,3	2,3	0
1:1	5,7	4,4	20
1:1	11,2	4,3	20
2:1	2,3	2,2	10
2:1	5,7	4,7	20
2:1	11,2	5,0	20
3:1	2,3	2,2	0
3:1	5,73	4,4	0
3:1	11,2	4,4	6
4:1	2,3	2,4	0
4:1	5,7	4,1	8
4:1	11,2	3,7	12
1:2	2,3	2,2	17
1:2	5,7	4,7	25
1:2	11,2	6,4	15

En la Tabla 5 se observa que mientras mayor es la diferencia de caudales, Q_{bomba} y $Q_{observado}$, mayor es el efecto de compactación de las microcápsulas.

Estos resultados indican que el uso de coadyuvantes de filtración no es un método efectivo para obtener altos caudales dentro de la columna.

Se esperaría lograr mayores caudales disminuyendo aun más la razón de volúmenes de microcápsulas y coadyuvantes, sin embargo, esto implicaría disminuir demasiado la masa de microcápsulas dentro de la columna.

4.1.3 Uso de lecho fluidizado/lecho empacado

Otro método utilizado con el objeto de lograr mayores caudales de salida en la columna consistió en una combinación de lecho empacado y lecho fluidizado. Este método consistió en rellenar la columna con microcápsulas con un volumen menor a su capacidad total y proporcionar un flujo ascendente. El caudal se escoge de tal forma que parte de las microcápsulas se mantiene en suspensión y en movimiento dentro de la columna, arrastradas por la alimentación, formándose un denominado lecho fluidizado en la zona inferior de la columna mientras que la otra parte se compacta en la zona superior de la columna. En forma análoga como ocurre en las columnas de intercambio iónico esta metodología presentaría varias ventajas:

- Se disminuyen las fugas de material durante la operación
- Disminuye la formación de caminos preferenciales
- Se minimiza la abrasión del material de intercambio
- Se alcanzan mayores caudales.

W. Höll indica que a medida que aumente la velocidad lineal del fluido, disminuya la cantidad de material que se encuentre en forma de lecho fluidizado de forma exponencial hasta que toda la resina se encuentre empacada en la zona superior de la columna [33]. Los resultados experimentales obtenidos para dos distintos porcentajes de llenado y para tres flujos distintos en la columna de mayor tamaño se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Caudal en bomba y a la salida de la columna para distintos llenados

% llenado	Q_{bomba} (mL/min)	Q_{observado} (mL/min)	% Compresión
53	15	7,2	11
53	12	6,3	9
53	10	6,1	9
41	15	13,9	16
41	12	8,9	9
41	10	8,5	5

Se puede observar que en este caso se logran caudales entre 7 y 14 mL/min al rellenar la columna con un 53 y un 42% de su volumen total con microcápsulas, respectivamente.

Con el objeto de asegurar la reproducibilidad de los experimentos, se ensayaron caudales menores para la misma cantidad de relleno pero esta vez en triplicado a fin de imitar los tres ciclos de extracción/retroextracción sucesivos que se realizarían en los experimentos de extracción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Caudales de salida para dos llenados distintos

% llenado	ciclo ex/retroex	Q_{bomba} (mL/min)	Q_{obsevado} (mL/min)	% compresión
42	1 ^a	9,4	8,9	11
42	2 ^a	9,4	9,1	11
42	3 ^a	9,4	9,1	11
53	1 ^a	9,3	8,7	11
53	2 ^a	9,3	8,7	11
53	3 ^a	9,3	8,7	11

A partir de estos resultados se puede determinar que con un relleno de la columna de hasta un 50% de su volumen total, es posible obtener flujos de hasta 9 mL/min aproximadamente. Además, al comparar el caudal indicado por la bomba versus el caudal de salida observado en la columna, se puede establecer que en estos casos la caída de presión a través de la columna es mucho menor que la que se produce al usar un coadyuvante de filtración.

Así mismo, el porcentaje de compresión observado es menor al obtenido usando tierra de diatomeas. Por último, al observar el caudal luego de cada ensayo, es posible asumir que este comportamiento se mantendrá durante los sucesivos ciclos de extracción/retroextracción a los cuales se someterán las columnas. No obstante que los resultados obtenidos son similares para ambos rellenos de columna, se elige el de mayor valor para continuar con los experimentos puesto que así se obtendrían mayores extracciones de metal en los estudios de adsorción.

Experimentos similares a los anteriores, pero realizados en las columnas pequeña y mediana y por triplicado, indicaron un comportamiento análogo al de la columna de mayor tamaño. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Caudales de salida en columna pequeña y mediana.

Columna	% llenado	Q bomba (mL/min)	Q observado (mL/min)	Nº Ciclo ex/retroex	% compresión
Pequeña	53	9,26	8,91	1ª	3
Pequeña	53	9,26	8,74	2ª	10
Pequeña	53	9,26	9	3ª	10
Mediana	53	9,26	9	1ª	16
Mediana	53	9,26	9	2ª	16
Mediana	53	9,26	9	3ª	16

A partir de los resultados indicados en la Tabla 8 es posible determinar que con un llenado del 50% de su volumen total se pueden obtener flujos de hasta 9 mL/min con una caída de presión lo suficientemente pequeña como para mantener el caudal constante en los tres ciclos de extracción/retroextracción realizados. También se realizaron experimentos con mayores rellenos de columna para garantizar que el único porcentaje de llenado para el cual los caudales se mantienen constantes durante los tres ciclos consecutivos de extracción/retroextracción corresponde al 50% del volumen de la columna ocupado por las microcápsulas. Para ello se usaron tres rellenos de mayor valor, con tres mediciones consecutivas a un flujo constante. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Caudal observado en sucesivos ciclos extracción/retroextracción con rellenos mayores al 50% del volumen de la columna grande

% llenado	N° ciclo	Q bomba (mL/min)	Q observado (mL/min)	%compresión
100	1°	9,3	7,9	25
100	2°	9,3	5,0	27
100	3°	9,3	4,5	27
88	1°	9,3	8,2	20
88	2°	9,3	5,5	20
88	3°	9,3	4,8	22
65	1°	9,3	8,9	5
65	2°	9,3	6,7	16
65	3°	9,3	6,1	16

En la Tabla 9 se puede observar que para cualquier relleno mayor al 50% del volumen total de la columna, se produce una disminución significativa del caudal de salida a medida que aumenta el número de mediciones (ciclos extracción/retroextracción), lo que se debería a una compactación progresiva de las microcápsulas. Este comportamiento disminuye al disminuir el volumen de llenado.

Por lo tanto, utilizando un relleno aproximado del 50% del volumen total de cada columna se pueden alcanzar los mayores caudales. De esta forma se optimiza la relación masa de microcápsulas y caudales altos.

Finalmente, luego de analizar los resultados se estandarizó la masa de microcápsulas a fin de lograr un 53% aproximado de volumen de llenado en cada columna y el rango de caudales a utilizar para los experimentos de extracción y retroextracción de cromo (VI) a realizar con la finalidad de mantener las condiciones hidrodinámicas óptimas para la conformación de la columna. Los valores de masa y caudales a utilizar en cada columna se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Masa de microcápsulas en cada columna

Columna	m _{microcápsulas} (mg)	V _{ocupado} (cm ³)	Q(mL/min)
Pequeña	125	0,4	2,5,8
Mediana	250	0,8	2,5,8
Grande	600	2,1	2,5,8

4.2 Estudios de extracción de cromo en columna

Una vez determinadas las condiciones hidrodinámicas de operación útiles de las columnas rellenas con microcápsulas se procedió a efectuar un estudio del comportamiento de la extracción de cromo con estas columnas.

La primera etapa, realizada en el segundo año del Proyecto FONDECYT correspondiente, comprendió la determinación de las isothermas de equilibrio de adsorción y de esta forma se establecieron las condiciones químicas óptimas para la separación, por ejemplo, el tipo de adsorbente ideal para el proceso. En esta segunda etapa se establecen los parámetros óptimos para un eventual escalamiento del proceso para su operación a mayor escala.

Los ensayos de extracción en columnas se desarrollan para dilucidar la forma de la curva de ruptura o *breakthrough curve*. Esta curva es muy importante debido a que al cambiar las condiciones de operación se producen variaciones en la forma de dicha curva lo que provee de información fundamental para evaluar los efectos de aquellos cambios en la extracción de la especie activa. En general, la forma de la curva de ruptura se determina de acuerdo a su *zona de transferencia de masa* (Fig. 7) y puede cambiar al variar el tamaño promedio de las partículas empacadas en la columna, caudal, profundidad del lecho y temperatura. El objetivo de los ensayos en columnas es, por lo tanto, variar estos parámetros de tal forma de obtener una zona de transferencia de masa, en función del volumen eluido, lo más corta posible.

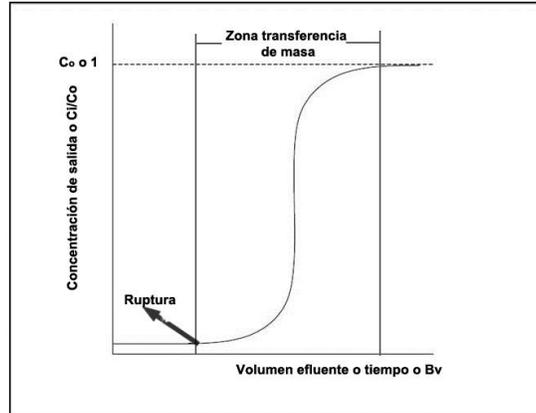


Figura 7. Curva de ruptura o *breakthrough curve* típica.

En una curva de ruptura típica, tal como se muestra en la Figura 7, se grafica la concentración del volumen eluído (C_i) o la razón C_i/C_0 , donde C_0 corresponde a la concentración de la alimentación, versus volumen eluído, tiempo o *bed volumen* (Bv) que corresponde a la razón entre el volumen eluído y el volumen que ocupan las microcápsulas dentro de la columna.

En todos los experimentos de extracción se utilizaron tres columnas con una razón diámetro interno y largo de 1:3, 1:6 y 1:10 con el objetivo de estudiar el efecto de la profundidad del lecho de microcápsulas en la eficiencia de la extracción. En este mismo contexto, para estudiar el efecto del caudal en la eficiencia extractiva de las columnas se usaron tres caudales distintos en todos los experimentos realizados.

En primer lugar, se estudió la capacidad de cada columna para extraer cromo usando soluciones de alimentación con concentraciones crecientes de Cr(VI), tal como se describen en la Tabla 11.

Tabla 11. Concentraciones usadas en los experimentos de saturación en mg/L y en concentración molar.

Concentración inicial Cr(VI) (mg/L)	Concentración inicial Cr(VI) (M)
100	0,002
200	0,004
540	0,010
980	0,020
1600	0,030
2100	0,040

Es importante tener presente que al momento de aumentar la concentración de Cr(VI) en la alimentación se debe considerar que la especiación de este metal cambia. Utilizando un programa computacional adecuado es posible obtener dicha especiación para las distintas concentraciones iniciales de Na_2CrO_4 a pH 2. Los resultados se muestran en el Gráfico 1.

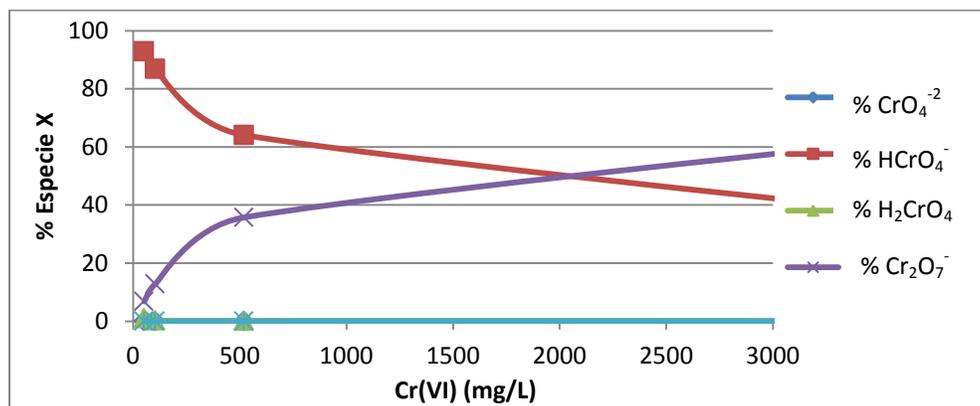
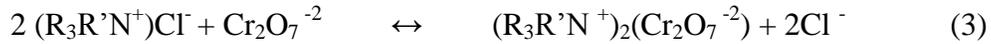


Gráfico 1. Especiación de Cr(VI) para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI) a pH2.

Se observa que para concentraciones menores que 0,002 M (100 mg/L), cerca del 85% del Cr(VI) se presenta como especie $[\text{HCrO}_4]^-$, mientras que a concentraciones mayores la cantidad de $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ aumenta progresivamente llegando a igualarse con el cromato ácido cuando la concentración de Cr(VI) alcanza aproximadamente los 0,05 M para luego pasar a ser la especie mayoritaria por sobre este valor. Por lo tanto, en aquellas soluciones que han de ser preparadas con una concentración inicial mayor a 980 mg/L, debe considerarse que la especie mayoritaria de Cr(VI) presente en solución se encontrará como ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Es importante considerar este aspecto al momento de analizar las curvas de ruptura puesto que la reacción entre el extractante orgánico y el ion dicromato es levemente diferente al caso de la reacción con el ion cromato ácido como se puede observar en las ecuaciones (1) y (3).



Se espera que las columnas se saturen más rápido a medida que la concentración de Cr(VI) en la alimentación aumente porque se requiere el doble de moléculas de Aliquat 336 para poder llevar a cabo la extracción, sin embargo, la molecularidad de la reacción (3) es más compleja por lo que su cinética debería ser más lenta. Aun así, la estequiometría global de la reacción seguiría siendo la misma: una molécula de extractante por cada átomo de Cr(VI) extraído.

4.2.1 Descripción matemática

Uno de los parámetros más importantes a obtener en los estudios de extracción en columnas es la capacidad máxima de extracción del lecho (q_0 ; $mg_{Cr(VI)}/g_{microcápsulas}$) y para calcularlo se requiere conocer la cantidad total de cromo extraído durante el tiempo de servicio de la columna.

Para obtener este valor, se puede utilizar la expresión dada por la Ecuación (4), en donde se representa q_0 en función de variables cuantificables.

$$q_0 = \frac{Q A}{1000m_{MC}} \quad (4)$$

Donde Q se refiere al caudal de pasada de la alimentación a través de la columna en mL/min, m_{MC} es la masa de microcápsulas empacadas en la columna en gramos y A corresponde al área bajo la curva que se obtiene al integrar el gráfico *concentración de cromo adsorbida en la columna* ($C_{ad}=C_0-C_i$ en mg/L) versus tiempo (min) que se puede calcular de acuerdo a la Ecuación utilizando un programa computacional adecuado.

$$A = \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (5)$$

Una vez obtenido el valor de q_0 en cada experimento, es interesante calcular el porcentaje de remoción de metal con respecto al cromo total que ha atravesado la columna, el cual puede determinarse de acuerdo a la Ecuación (6).

$$\% \text{ remoción} = \frac{q_0}{m_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (6)$$

Donde m_{total} representa la masa total de cromo que ha pasado a través de la columna y que se obtiene utilizando la Ecuación (7)

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 t_{\text{total}} Q}{1000} \quad (7)$$

Luego, usando estos dos valores se puede calcular el porcentaje de remoción con respecto a la cantidad de cromo total que ha atravesado la columna. Este valor corresponde al rendimiento de la columna.

Un diseño exitoso de una columna de adsorción requiere poder predecir la curva de ruptura. El desarrollo de modelos matemáticos que describan el comportamiento dinámico de la adsorción en lechos empacados es inherentemente difícil, debido a que la concentración del adsorbato, al igual que la alimentación, se mueven a través de la columna y no se puede asumir un estado estacionario.

En la aplicación de un modelo que se aproxime al comportamiento experimental de un lecho empacado se deben considerar varios factores, entre ellos el transporte del adsorbato en lechos empacados, el cual está descrito por las ecuaciones de balance de material sólido-líquido. Esta descripción debe dar cuenta del balance de masa del soluto adsorbido que a su vez depende del mecanismo responsable de la adsorción y que puede estar controlada por la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del adsorbente o por la reacción química entre las partículas de adsorbente y el metal.

Además se deben considerar las isotermas de adsorción obtenidas directamente de experimentos en columna debido a que los experimentos en batch no son capaces de representar el equilibrio en la columna [34].

Todas aquellas consideraciones derivan en ecuaciones diferenciales que requieren métodos numéricos complejos para su resolución y que en general no ajustan muy bien con los resultados experimentales. Debido a esto, se han desarrollado varios modelos matemáticos simplificados y en este trabajo se han considerado dos de estos modelos: el modelo de Thomas y el de Yoon y Nelson.

a. Modelo de Thomas:

Es uno de los modelos más usados para describir curvas de adsorción en columnas. Se utiliza para obtener la máxima capacidad de adsorción del adsorbente y tiene la forma descrita por la Ecuación (8).

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{\exp\left[\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 M - C_0 V_{ef})\right] + 1} \quad (8)$$

Donde k_{Th} es la constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_0 es la máxima concentración de soluto en la fase sólida (mg g^{-1}), M es la masa de microcápsulas (mg), Q el caudal de la alimentación (mL min^{-1}) y V_{ef} el volumen de efluente, el cual se obtiene al multiplicar el caudal Q por el tiempo de toma de muestra t [35].

La principal desventaja de este modelo es que para su derivación se asume una cinética de reacción de segundo orden. Sin embargo, en general, los procesos de adsorción no están controlados por la reacción química sino más bien por la transferencia de masa a través de la interfase [34].

Un ajuste adecuado del modelo de Thomas a los datos experimentales de la curva de ruptura permite obtener los valores de q_0 de forma directa.

b. Modelo de Yoon y Nelson:

Este modelo asume que la disminución en la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción de cromo y a la probabilidad de saturación del adsorbente. El modelo es considerablemente más simple que el anterior puesto que no se requieren datos relacionados con las características del adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades físicas del lecho de adsorción [34]. Para un sistema de un solo componente este modelo tiene la forma descrita en la Ecuación (9).

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})} \quad (9)$$

Donde k_{YN} es la constante de Yoon-Nelson en min^{-1} , τ es el tiempo medio de ruptura y corresponde al tiempo en minutos en el cual el 50% del extractante se ha saturado [35] o cuando C_i/C_0 es igual a 0,5 [27] y t es el tiempo de toma de muestra en min. Un buen ajuste del modelo a los datos experimentales permite obtener los valores de k_{YN} y τ .

La utilidad de ambos modelos radica en que permiten obtener distintos parámetros con cada uno de ellos. Es así que utilizando el modelo de Thomas es posible observar el comportamiento de la extracción en función del volumen de alimentación que atraviesa la columna. De esta forma se puede obtener de forma directa la capacidad máxima de extracción de la columna (q_0) calculada a partir de este ajuste a los datos experimentales.

Por otra parte, el modelo de Yoon y Nelson es útil cuando se desea observar el comportamiento de la columna en función del tiempo de extracción. Este modelo entrega el tiempo medio de ruptura (τ) de forma directa ajustándolo en los gráficos de C_i/C_0 versus tiempo.

4.2.2 Efecto del caudal en la saturación de las columnas.

Con el propósito de determinar el comportamiento de saturación de las columnas rellenas con microcápsulas se efectuó una serie de experimentos haciendo circular soluciones de cromo a diferentes velocidades volumétricas o caudales. Para comparar el efecto de dicho caudal se utilizó el modelo de Thomas puesto que presentó un mejor ajuste a los datos experimentales.

Los resultados se expresaron como la razón C_i/C_0 en función del *bed volumen* (Bv) y en todos los Gráficos los datos experimentales se representaron por líneas punteadas y el ajuste del modelo teórico por líneas continuas.

Los resultados para la columna pequeña se muestran en los Gráficos 2, 3 y 4.

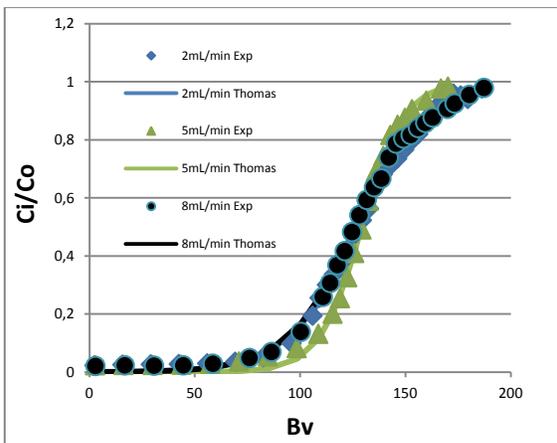


Gráfico 2. Columna Pequeña, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

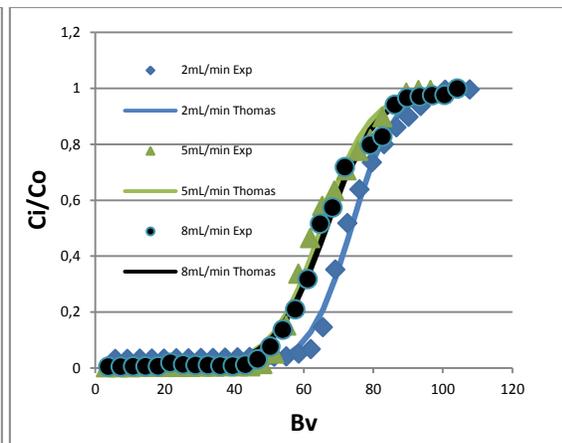


Gráfico 3. Columna Pequeña, $C_0 = 200 \text{ mg/L}$

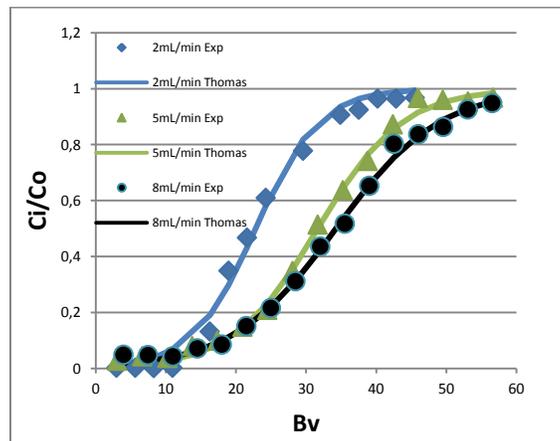


Gráfico 4. Columna Pequeña, $C_0 = 540 \text{ mg/L}$

En los gráficos 2, 3 y 4 se puede observar que el valor de *bed volume* en el punto de ruptura disminuye a medida que la concentración de cromo en la solución de alimentación aumenta. La columna pequeña es capaz de extraer, aproximadamente, 100 veces su propio volumen cuando la concentración de cromo es de 100 mg/L. Para concentraciones de cromo iguales a 200 y 540 mg/L la columna es capaz de extraer, aproximadamente, 50 y 20 veces su propio volumen, respectivamente.

Por otra parte, al comparar el Gráfico 4 con los gráficos 2 y 3 se observa que la pendiente de las curvas en la zona de transferencia de masa (MTZ) disminuye cuando se utiliza la solución de concentración 540 mg/L de cromo. Esto indica que la zona de transferencia de masa aumenta, sin embargo, lo que se busca es todo lo contrario, obtener la zona de transferencia de masa lo más corta posible, puesto que de esta forma se asegura la mayor extracción de cromo en el punto de saturación de la columna. Además, los gráficos indican que para optimizar la extracción deben utilizarse soluciones de alimentación cuya concentración de cromo no supere los 200 mg/L.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste al modelo de Thomas para la columna pequeña se muestran en la Tabla 12. Se muestra además el porcentaje de error (%error) existente entre la capacidad de extracción máxima obtenida de forma experimental ($q_{0 \text{ EXP}}$) y la calculada a partir del ajuste teórico ($q_{0 \text{ Th}}$).

Tabla 12. Columna Pequeña: cromo extraído ($q_{0 \text{ EXP}}$) y calculado con el modelo de Thomas ($q_{0 \text{ Th}}$).

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	$q_{0 \text{ EXP}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	$q_{0 \text{ Th}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	R ²	χ^2	%error
100	2	42,36	43,70	0.00326	0,99812	0,00024	3,1
100	5	41,84	44,61	0.01295	0,99705	0,00043	6,6
100	8	41,86	43,25	0.00331	0,99762	0,0003	3,3
200	2	45,18	49,55	0,0044	0,99151	0,00125	9,6
200	5	42,25	43,94	0,0085	0,99073	0,00147	4,0
200	8	42,32	44,46	0,01394	0,9957	0,00076	5,0
540	2	49,45	58,51	0,00137	0,99097	0,00168	18,3
540	5	66,05	67,90	0,00266	0,99675	0,00053	2,8
540	8	62,86	66,59	0,00443	0,99701	0,0004	5,9

Los resultados del mismo estudio realizado para la columna mediana se muestran en los Gráficos 5, 6 y 7.

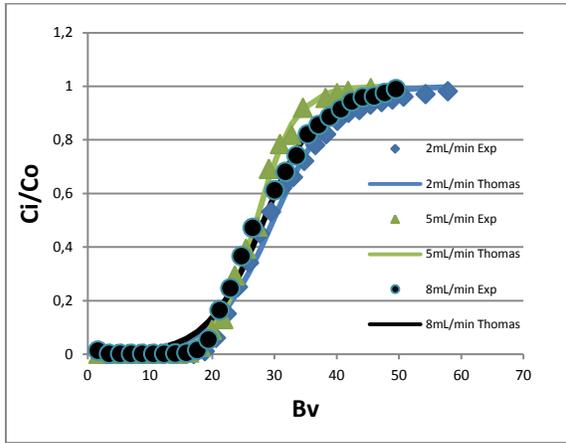


Gráfico 5. Columna Mediana, $C_0 = 540 \text{ mg/L}$

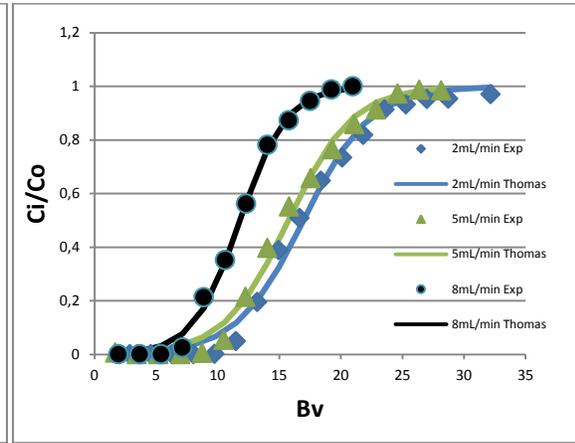


Gráfico 6. Columna Mediana, $C_0 = 980 \text{ mg/L}$

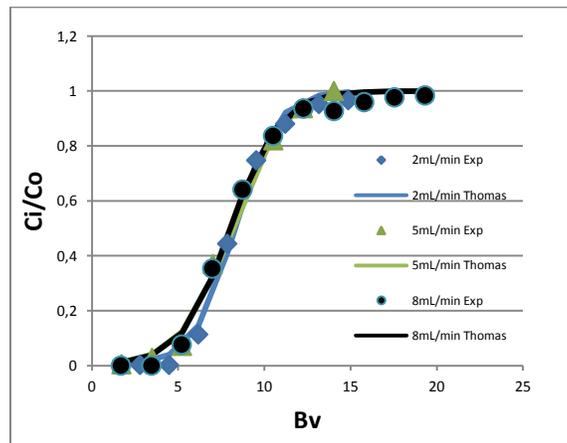


Gráfico 7. Columna Mediana, $C_0=2100 \text{ (mg/L)}$

Al igual que en la columna pequeña, el valor del *bed volume*, disminuye a medida que la concentración de cromo en la alimentación aumenta. Se puede observar de forma aproximada que para 540, 980 y 2100 mg/L la columna mediana es capaz de extraer 20, 10 y 5 veces su propio volumen, respectivamente.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste del modelo teórico a los datos de extracción obtenidos en la columna mediana se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Columna Mediana: cromo extraído ($q_{0\text{ EXP}}$) y calculado con el modelo de Thomas ($q_{0\text{ Th}}$).

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	$q_{0\text{ EXP}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	$q_{0\text{ Th}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	R^2	χ^2	%error
540	2	46,99	49,12	0,00237	0,9919	0,00140	4,5
540	5	42,07	44,10	0,00429	0,9976	0,00046	4,8
540	8	44,75	45,85	0,00426	0,9939	0,00110	2,4
980	2	49,32	53,13	0,00107	0,9919	0,00146	7,7
980	5	47,45	51,12	0,00240	0,9934	0,00122	5,9
980	8	40,41	40,03	0,00510	0,9968	0,00063	0,9
2100	2	41,42	60,13	0,00111	0,9944	0,00119	31,1
2100	5	40,72	46,72	0,00405	0,9952	0,00114	14,7
2100	8	49,35	58,11	0,00330	0,9938	0,00119	17,7

En las Tablas 12 y 13 se observa que el modelo de Thomas presenta un ajuste adecuado a los datos experimentales tanto para la columna pequeña como mediana y para todo el rango de concentraciones de cromo usadas. Sin embargo, la capacidad máxima de extracción calculada a partir de los datos experimentales ($q_{0\text{ EXP}}$) y la capacidad máxima de extracción obtenida desde el modelo teórico ($q_{0\text{ Th}}$) comienzan a presentar variaciones significativas entre sí para soluciones cuya concentración de Cr(VI) es superior a los 980 mg/L. Es así que cuando se utiliza una solución de alimentación de concentración 2100 mg/L la diferencia entre estos dos valores supera el 21% de error promedio en la columna mediana. Por lo tanto, no sería conveniente utilizar soluciones de concentración mayor a 980 mg/L cuando se desee realizar un escalamiento a mayor nivel y columnas cuya relación largo/diámetro sea comparativamente similar a las columnas pequeña y mediana utilizadas en estos experimentos.

Los resultados del estudio equivalente realizado en la columna de mayor tamaño se muestran en los gráficos 8, 9 y 10.

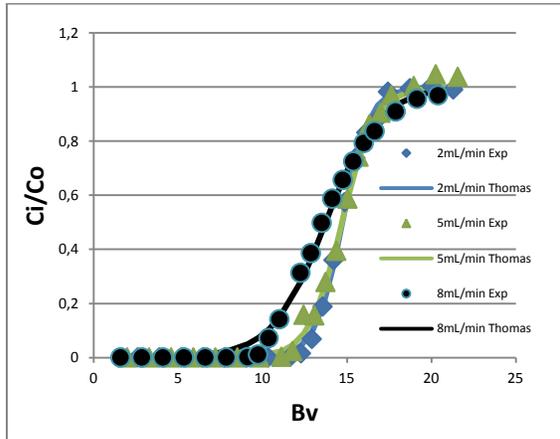


Gráfico 8. Columna Grande, $C_0 = 980 \text{ mg/L}$

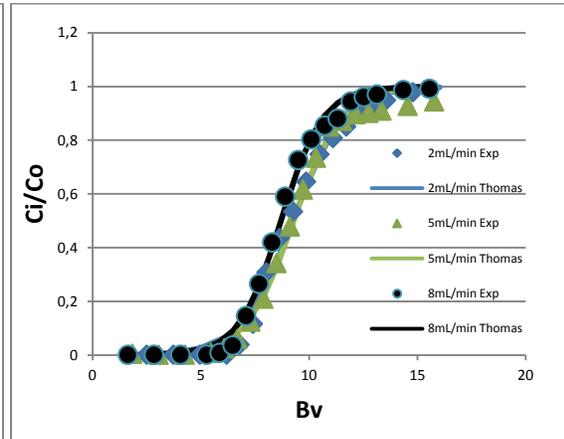


Gráfico 9. Columna Grande, $C_0 = 1600 \text{ mg/L}$

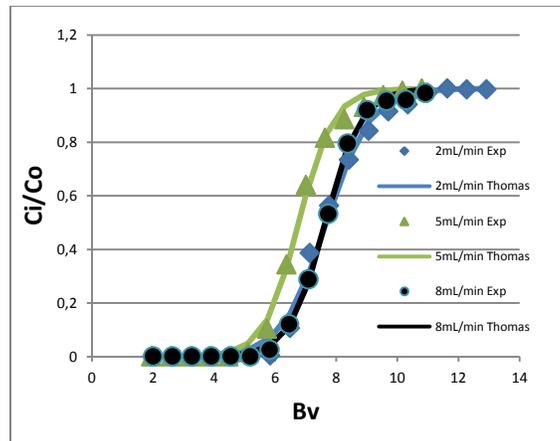


Gráfico 10. Columna Grande, $C_0 = 2100 \text{ (mg/L)}$

En los Gráficos 8, 9 y 10 se puede observar que la columna es capaz de extraer hasta 10 veces su propio volumen cuando la concentración de cromo en la alimentación alcanza los 980 mg/L.

En la Tabla 14 se muestran los parámetros obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del ajuste del modelo de Thomas para la columna de mayor tamaño.

Tabla 14. Columna Grande: cromo extraído ($q_{0\text{ EXP}}$) y calculado con el modelo de Thomas ($q_{0\text{ Th}}$).

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	$q_{0\text{ EXP}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	$q_{0\text{ Th}}$ (mg _{Cr} /g _{microcápsulas})	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	R^2	χ^2	%error
980	2	44,96	54,40	0.00129	0,9981	0,00038	20,9
980	5	46,52	54,31	0.00248	0,9969	0,00059	16,7
980	8	45,44	50,74	0.00214	0,9953	0,00072	11,6
1600	2	42,26	56,07	0.00052	0,9898	0,00172	32,6
1600	5	46,68	56,31	0.00124	0,9926	0,00124	20,6
1600	8	43,8	52,74	0.00220	0,9952	0,00089	20,4
2100	2	43,23	57,08	0.00071	0,9948	0,00110	32,0
2100	5	36,67	50,41	0.00197	0,9966	0,00073	37,4
2100	8	42,28	56,85	0.00301	0,9991	0,00019	34,4

Al igual que en los casos de las columnas pequeña y mediana se observó un comportamiento análogo para la columna de mayor tamaño, tal como se puede observar en la Tabla 14. Para concentraciones mayores a 980 mg/L de cromo en la alimentación el valor de capacidad máxima de extracción obtenido de forma experimental y el calculado desde el modelo teórico presentan diferencias significativas, mostrando un valor promedio de % error que supera el 25%. Estos resultados confirman que no es conveniente utilizar concentraciones de cromo en la alimentación superiores a 980 mg/L para el caso de columnas cuya relación largo/diámetro sean comparables a las utilizadas en este estudio. También se puede observar que los valores de % error no tienen una relación directa con los parámetros estadísticos R^2 y χ^2 , ya que, estos últimos presentaron valores adecuados para todos los ajustes a los puntos experimentales y no mostraron por sí solos una diferencia significativa entre $q_{0\text{ EXP}}$ y $q_{0\text{ Th}}$ para concentraciones altas de cromo en la alimentación. Por lo tanto, no sólo se deben considerar estos parámetros estadísticos para determinar la calidad del ajuste de un modelo teórico a los datos experimentales.

Al observar los gráficos de las tres columnas utilizadas es posible distinguir una forma sigmoideal creciente similar a las obtenidas en procesos de extracción en columnas mediante intercambio iónico.

En cada una de las columnas se puede observar un comportamiento equivalente, en tanto que, la saturación de las microcápsulas se produce cuando ha pasado un volumen similar de alimentación. Estos resultados indican que la extracción de cromo (VI) no sufre cambios significativos en el rango de caudales utilizados. Se esperaría que al momento de aumentar el caudal dentro de la columna el film estanco que se forma en la superficie de las microcápsulas se estreche, debido a que la turbulencia del flujo aumenta. De esta forma, la resistencia a la transferencia de masa entre la solución de alimentación y la superficie de las microcápsulas disminuiría, aumentando la velocidad de extracción de cromo en caso que la difusión a través del film estanco fuese la etapa determinante de la cinética de extracción global. Sin embargo, de acuerdo a los resultados experimentales y al pequeño rango de caudales utilizados se podría inferir que no habría mayor variación en la turbulencia del fluido.

De acuerdo a los datos obtenidos para las tres columnas, se observa que a medida que el caudal de de la alimentación se incrementa, la constante de Thomas también tiende a aumentar. Por otra parte, cuando crece la altura del lecho se observa que esta constante aumenta sólo en aquellos casos en que los caudales son pequeños y la concentración de cromo en la alimentación es baja. Algunos autores indican que cuando existe un buen ajuste del modelo de Thomas a los datos experimentales además de este tipo de dependencia de la constante de Thomas con estos parámetros, entonces no se puede despreciar rol de la transferencia de masa desde el líquido a la superficie de la microcápsula en la cinética del sistema [34].

Para una misma concentración de cromo en la alimentación, la máxima concentración de soluto en la fase sólida (q_0), tiende a disminuir levemente en algunos casos cuando se aumenta el caudal. Este comportamiento se explicaría porque al aumentar el caudal, el tiempo de residencia del cromo en la columna disminuye, al igual que la probabilidad de reacción con el extractante. Sin embargo, en el rango de caudales estudiado este comportamiento se logra sólo para algunas concentraciones de cromo en la alimentación y en forma muy leve, por lo que se puede determinar que entre 2 y 8 (mL/min), el efecto del caudal no es un factor determinante en la extracción de cromo.

4.2.3 Efecto de la concentración en la saturación de las columnas.

Para poder determinar de forma más acabada el efecto de la concentración de cromo en la solución de alimentación se debe observar el comportamiento de las columnas con el tiempo. Es por este motivo que se usa el modelo de Yoon y Nelson, con el cual se puede obtener el tiempo de ruptura medio (τ) que sirve como indicador de la rapidez con que las columnas alcanzan la saturación. Los resultados se expresan como la razón C_i/C_0 en función del tiempo para un mismo caudal.

A continuación se muestran las curvas de ruptura para distintas concentraciones de cromo manteniendo el flujo constante. La línea punteada muestra el comportamiento de los datos experimentales y la línea continua el ajuste al modelo teórico.

Los gráficos 11, 12 y 13 muestran los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados en la columna pequeña para concentraciones crecientes de alimentación.

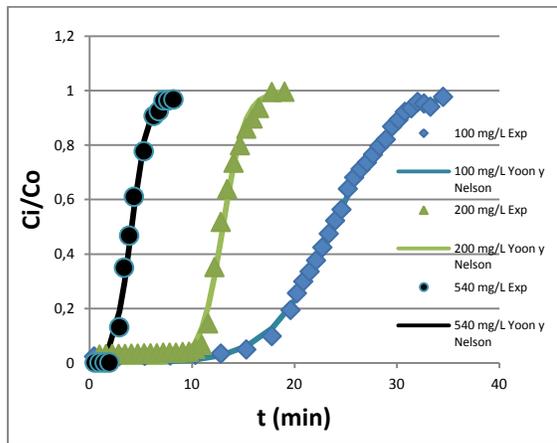


Gráfico 11. Columna Pequeña, $Q = 2$ mL/min

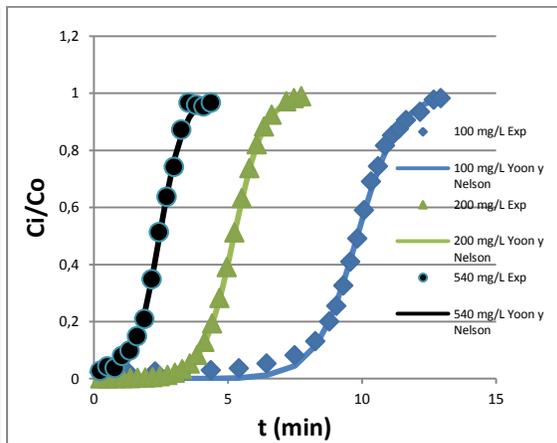


Gráfico 12. Columna Pequeña, $Q = 5$ mL/min

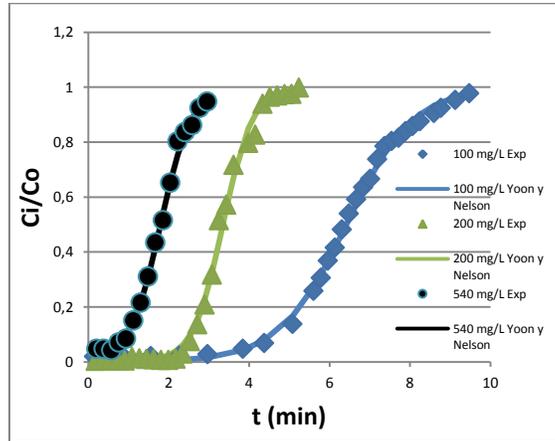


Gráfico 13. Columna Pequeña. Q = 8 mL/min

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste del modelo de Yoon y Nelson a los datos experimentales para la columna pequeña se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Columna Pequeña, tiempo medio de ruptura y constante de Yoon y Nelson.

Q (mL/min)	C ₀ (mg/L)	k _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	χ ²
2	100	0,00326	23,74	0,9981	0,00024
2	200	0,00478	13,02	0,9915	0,00125
2	540	0,00215	4,12	0,9909	0,00168
5	100	0,01295	9,82	0,9971	0,00043
5	200	0,00907	5,22	0,9907	0,00147
5	540	0,00378	2,44	0,9967	0,00053
8	100	0,01203	6,41	0,9976	0,00030
8	200	0,01393	3,34	0,9957	0,00076
8	540	0,00465	1,79	0,9970	0,00040

En la Tabla 15 se observa que a medida que la concentración de cromo en la solución de alimentación aumenta, el tiempo medio de ruptura (τ) y la constante de Yoon y Nelson (k_{YN}) disminuyen.

En los gráficos 14, 15 y 16 se muestra el comportamiento de la columna mediana.

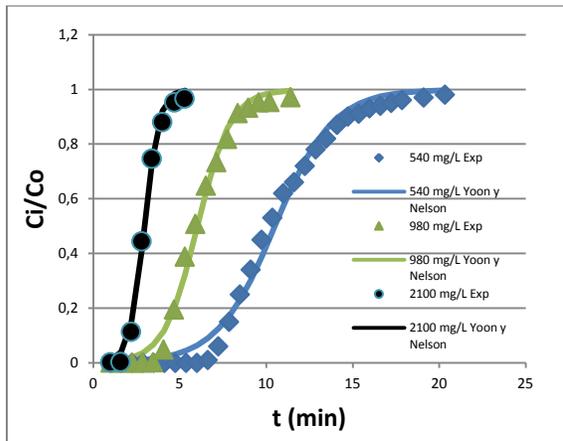


Gráfico 14. Columna Mediana. Q = 2 mL/min

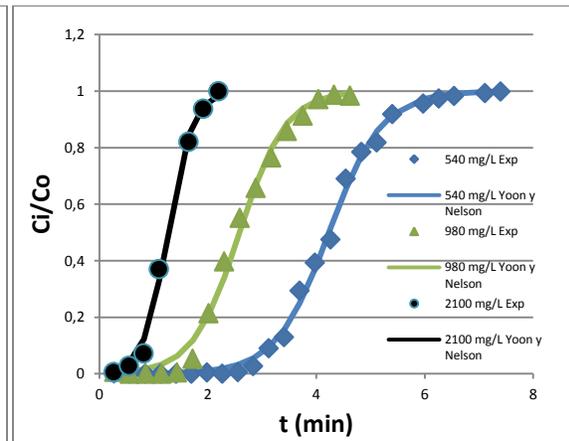


Gráfico 15. Columna Mediana. Q = 5 mL/min

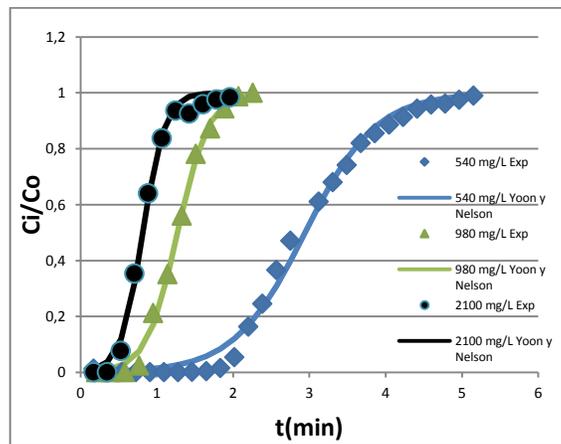


Gráfico 16. Columna Mediana. Q = 8 mL/min

Los parámetros calculados a partir del ajuste teórico se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Columna Mediana, tiempo medio de ruptura y constante de Yoon y Nelson.

Q (mL/min)	C ₀ (mg/L)	k _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	χ ²
2	540	0.00133	10,494	0,9919	0,0014
2	980	0.00113	6,0176	0,9919	0,00146
2	2100	0.00111	2,9527	0,9944	0,00119
5	540	0,00455	4,235	0,9976	0,00046
5	980	0.00256	2,5845	0,99341	0,00122
5	2100	0.00208	1,2644	0,99525	0,00114
8	540	0.0048	2,94255	0,9939	0,0011
8	980	0.00541	1,2722	0,9968	0,00063
8	2100	0.00331	0.81552	0,99385	0,00119

En los gráficos 17, 18 y 19 se muestran las curvas de ruptura obtenidas durante la extracción de cromo en la columna de mayor tamaño.

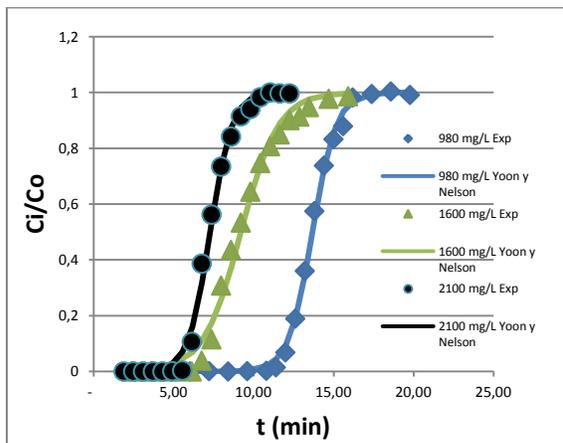


Gráfico 17. Columna Grande. Q = 2 mL/min

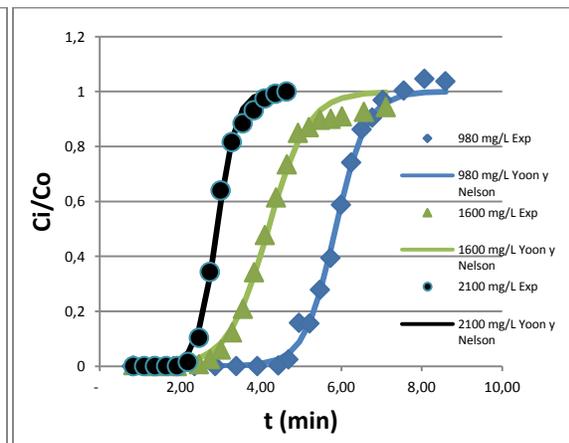


Gráfico 18. Columna Grande. Q = 5 mL/min

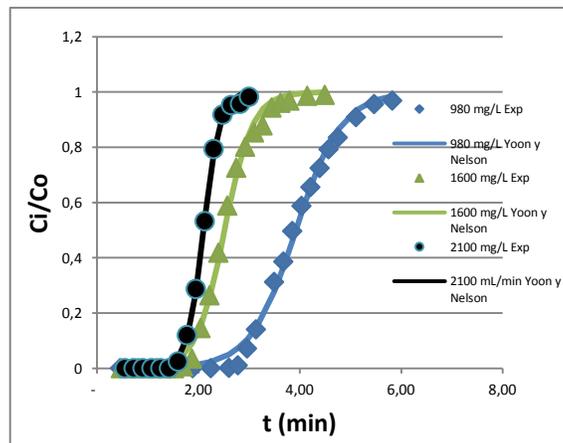


Gráfico 19. Columna Grande. Q = 8 mL/min

Los resultados para la columna grande se resumen en la Tabla 18, donde se muestran los parámetros calculados a partir del ajuste del modelo teórico de Yoon y Nelson a los datos experimentales.

Tabla 18. Columna Grande, tiempo medio de ruptura y constante de Yoon y Nelson.

Q (mL/min)	C ₀ (mg/L)	k _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	χ ²
2	980	0.00129	13,6831	0,9981	0,00038
2	1600	0.00052	9,19836	0,9898	0,00172
2	2100	0.00071	7,2855	0,9948	0,0011
5	980	0.00248	5,8606	0,9969	0,00059
5	1600	0.00124	4,1875	0,9926	0,00124
5	2100	0.00197	2,9094	0,9966	0,00073
8	980	0.00214	3,92326	0,9952	0,00072
8	1600	0.0022	2,517	0,9952	0,00089
8	2100	0.00301	2,1009	0,9991	0,00019

En todos los gráficos obtenidos se observa claramente que a medida que la concentración de cromo en la alimentación aumenta las columnas se saturan más rápido y las Tablas correspondientes cuantifican esta variación al mostrar los valores del tiempo medio de ruptura (τ).

En todos los casos se produce una disminución del tiempo medio de ruptura a medida que la concentración de cromo en la alimentación aumenta. Este comportamiento se explicaría porque al aumentar la concentración de cromo las moléculas de extractante se saturan más rápidamente porque captan más partículas de cromo en el mismo intervalo de tiempo. Además, por sobre los 540 mg/L de cromo (VI), la cantidad de ion dicromato en solución aumenta y la reacción de adsorción implicaría dos moléculas de extractante, de acuerdo a lo establecido en la sección 4.2, es así como, por sobre esta concentración la saturación es aún más rápida pero la estequiometría global de la reacción sigue siendo de una molécula de Aliquat por cada átomo de Cr(VI).

La eficiencia de la columna se puede estimar mediante el uso de las ecuaciones (2) y (3), con el objeto de comprobar cuánto metal es capaz de extraer la columna con respecto al metal total que pasa a través de ella. Se decidió usar el tiempo medio (τ) para realizar este cálculo y no el tiempo total de extracción, debido a que para el tratamiento de aguas residuales industriales se requiere que la concentración del efluente sea lo más baja posible. No es conveniente utilizar la columna hasta la saturación total porque se obtendrían soluciones de concentraciones demasiado altas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 19 para el caso de columna pequeña donde se muestra la cantidad de cromo extraído hasta que se alcanza el tiempo medio de ruptura (C_r extraído τ), la masa total de cromo que ha pasado a través de la columna durante ese intervalo de tiempo ($m_{total} \tau$), y el porcentaje de remoción que se obtiene al aplicar la Ecuación (6).

Tabla 19. Columna Pequeña, porcentaje de remoción de Cromo (VI) en $t = \tau$

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Cr extraído τ (mg)	m_{total} τ (mg)	% remoción
100	2	4,85	5,46	88,7
100	5	4,9	5,58	87,9
100	8	4,79	5,43	88,3
200	2	5,18	6,15	84,1
200	5	4,82	5,44	88,5
200	8	4,77	5,56	85,8
540	2	4,04	5,28	76,5
540	5	5,91	7,74	76,3
540	8	6,31	8,37	75,3

En la Tabla 20 se muestran los resultados para la columna mediana.

Tabla 20. Columna mediana, porcentaje de remoción de Cromo (VI) en $t = \tau$.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Cr extraído τ (mg)	m_{total} τ (mg)	% remoción
540	2	9,15	11,41	80,17
540	5	8,95	10,37	86,3
540	8	9,38	10,82	86,6
980	2	9,61	13,06	73,5
980	5	9,75	12,33	79
980	8	6,96	9,25	75,2
2100	2	8,28	15,03	55,1
2100	5	8,68	14,64	59,3
2100	8	10,39	14,57	71,3

Para la columna de mayor relación largo/diámetro los resultados se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21. Columna Grande, porcentaje de remoción de Cromo (VI) en $t = \tau$.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Cr extraído τ (mg)	m_{total} τ (mg)	% remoción
980	2	25,82	32,64	79,1
980	5	26,29	32,58	80,6
980	8	24,43	30,45	80,2
1600	2	21,98	33,65	65,3
1600	5	24,17	33,79	71,5
1600	8	23,83	31,66	75,2
2100	2	23,61	34,26	68,9
2100	5	20,35	30,23	67,3
2100	8	23,63	34,09	69,3

Al comparar las tablas 19, 20 y 21 se observa que existe un aumento en la carga total de cromo a medida que la altura de la columna se incrementa. Este hecho se explicaría porque existe más masa de microcápsulas en las columnas de mayor tamaño y debido al mayor tiempo de contacto entre la solución y el lecho.

Además, en la Tabla 19 se observa que al utilizar una alimentación con la menor concentración de cromo se produce la máxima extracción, con valores alrededor del 88%.

La tendencia indica que a mayor concentración de metal en solución el porcentaje de remoción disminuye, alcanzando valores alrededor del 75%.

En las tablas 20 y 21 se observa el mismo comportamiento, llegándose incluso a valores cercanos al 68% de remoción cuando la concentración de cromo alcanza los 2100 mg/L. Este comportamiento se podría explicar si se considera que la reacción de extracción para el ion dicromato involucra dos moléculas de extractante, ya que, se trataría una reacción en dos etapas tal como se muestra en las ecuaciones (10) y (11).



Normalmente, en este tipo de mecanismo se considera que la primera reacción (10) es rápida y que, por lo tanto, la velocidad de transferencia de cromo dependería de la segunda reacción (11).

En este caso se requiere un tiempo suficiente para que la reacción de extracción se lleve a cabo. Si las condiciones no son las adecuadas la especie dicromato sería liberada nuevamente a la solución. Además, se debe considerar que cuando la concentración en la alimentación aumenta, los sitios activos en donde es posible que se lleve a cabo la reacción entre la molécula orgánica y la especie de cromo son ocupados más rápidamente, impidiendo que el metal que viene inmediatamente después pueda reaccionar con el extractante y ser removido desde la alimentación. Sin duda alguna hay una causa cinética química que provoca que el porcentaje de remoción disminuya para concentraciones de cromo superiores a los 980 mg/L.

Por lo tanto, para obtener altos porcentajes de remoción, es recomendable utilizar estas columnas con soluciones de alimentación de concentraciones menores a 200 mg/L de cromo (VI).

4.3 Estudios de retroextracción.

Con el objeto de determinar la cantidad óptima de veces que es conveniente hacer recircular un volumen de solución de retroextracción, se llevaron a cabo experimentos de retroextracción de cromo desde una columna previamente cargada. Estos experimentos se realizaron debido a que en ensayos preliminares se observó que después de cierto número de recirculaciones de la solución de retroextracción, la columna re-adsorbía cromo, lo que se evidenciaba porque las microcápsulas volvían a adquirir cierto grado de coloración amarilla, característica de cromo adsorbido.

Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.3.5. La representación de los resultados se expresa como el cromo total liberado en función del número de veces que se hizo recircular el volumen de solución de retroextracción a través de la columna cargada.

Los resultados se presentan en los gráficos 20, 21, 22 y 23. En cada uno de ellos se muestran las etapas de retroextracción, que corresponden al paso posterior a la extracción. De esta forma, la primera, segunda y tercera etapas de retroextracción corresponden al paso posterior a la primera, segunda y tercera extracción, respectivamente. De esta forma, un ciclo de extracción/retroextracción corresponde a una etapa de extracción seguida de una etapa de retroextracción.

Los puntos de cada curva corresponden a cada vez que se hace circular la solución de retroextracción a través de la columna y el primer punto de cada una de ellas corresponde al lavado con agua que se realiza luego de cada etapa de extracción con la finalidad de regular el pH de la columna.

En el Gráfico 20 se muestra el comportamiento de la columna durante las tres etapas de retroextracción cuando se hace recircular un total de cinco veces la solución de retroextracción (NaOH/NaCl 0,1M). En el Gráfico 21 se muestra el comportamiento cuando se hace pasar un volumen de solución fresca de retroextracción luego de las cinco recirculaciones iniciales.

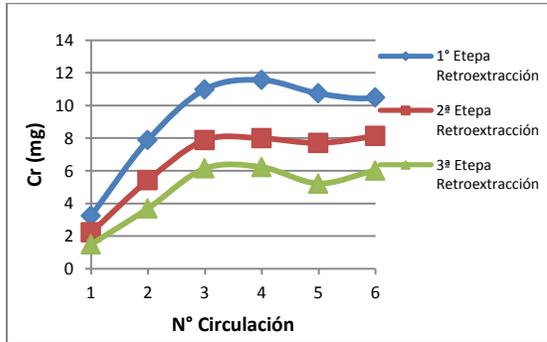


Gráfico 20. Retroextracción Cr (VI). Cinco circulaciones de la solución de retroextracción

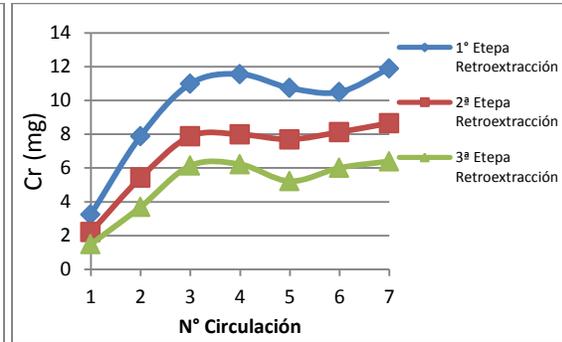


Gráfico 21. Retroextracción Cr (VI). Cinco circulaciones de la solución de retroextracción y una circulación final de solución fresca.

Como se puede observar en los gráficos 20 y 21, la recuperación de cromo desde las microcápsulas es significativa sólo hasta la tercera circulación de la solución de retroextracción a través de la columna. Luego de esta etapa se alcanza un *plateau* y la solución ya no retroextrae cromo de manera cuantitativa. Por lo tanto, en los experimentos siguientes sólo se realizaron tres recirculaciones de la solución de NaOH/NaCl y luego se cambia por una solución fresca, ya que, a partir del Gráfico 21 se determinó que se puede seguir extrayendo cromo si se recambia la solución de retroextracción.

En el Gráfico 22 se muestra el comportamiento de la retroextracción al hacer pasar tres veces la solución de NaOH/NaCl a través de la columna y cuando inmediatamente después se hace pasar solución fresca del mismo tipo. El Gráfico 23 muestra el mismo comportamiento, pero en este caso la solución fresca se hizo pasar un total de dos veces.

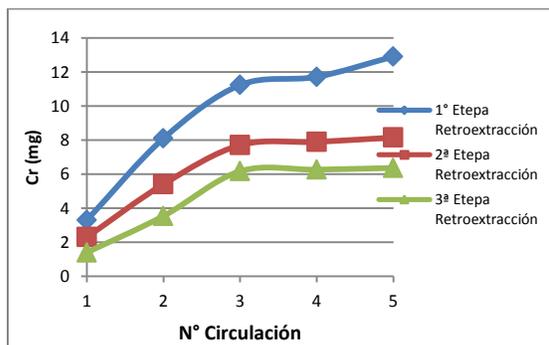


Gráfico 22. Retroextracción Cr (VI). Tres circulaciones de la solución de retroextracción y una circulación final de solución fresca.

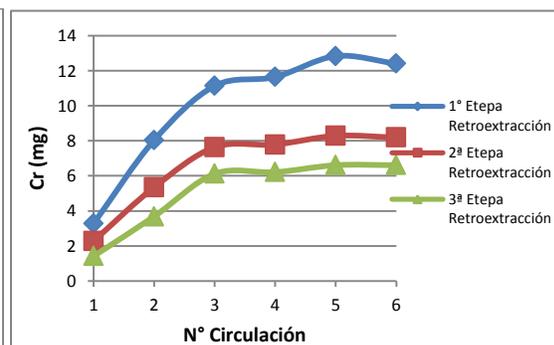


Gráfico 23. Retroextracción Cr (VI). Tres circulaciones de la solución de retroextracción y dos circulaciones finales de solución fresca.

En todos los gráficos se observa que en el lavado con agua destilada también se produce desorción de cromo desde las microcápsulas, lo que está representado por el primer punto en cada una de las curvas. Este comportamiento se puede deber a que se produce algún tipo adsorción física de las diferentes especies de cromo existentes en la solución en la superficie de las microcápsulas o, simplemente, a la presencia de solución de alimentación que queda retenida en los intersticios entre las microcápsulas. Entonces, es importante considerar esta etapa si se desea recuperar cuantitativamente el cromo desde la columna, ya que, en promedio el porcentaje de metal recuperado en el lavado alcanza al 25% del total recuperado.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados mostrados en los gráficos 20, 21 y 23 es posible determinar que después de la tercera etapa de retroextracción habría readsorción de cromo en la columna la cual se puede deber tanto al mismo tipo de adsorción física o a que el potencial químico del metal en la solución supera al potencial en la columna. Esta última afirmación se comprobaría al observar los gráficos 20 y 21, en donde se muestra que después de la cuarta etapa de retroextracción la columna vuelve a estar más concentrada que la solución de retroextracción y por lo tanto, en la quinta etapa esta solución vuelve a retroextraer cromo desde la columna. Sin embargo, no se alcanza la concentración de cromo que se obtuvo después de la tercera etapa. De la misma forma se observa en el Gráfico 23 que la recirculación de la solución fresca de retroextracción produce también la readsorción de cromo hacia la columna. La formación de una diferencia de potencial químico entre la fase sólida y la fase líquida produce que haya un flujo de cromo hacia las microcápsulas, aunque este comportamiento tiende a ser menos notorio a medida que el número de ciclos de extracción/retroextracción aumenta. Se espera que si se aumentase el número de veces que se hace circular la solución de retroextracción a través de la columna se alcance un *plateau* en donde la cantidad de cromo recuperado desde las microcápsulas entre un punto y otro se mantenga prácticamente constante.

A partir de los resultados mostrados en el Gráfico 22 se determinó que, para una óptima retroextracción de cromo desde las columnas, es necesario realizar tres recirculaciones de la solución de retroextracción y para mantener la capacidad de extracción de las columnas en las etapas posteriores de extracción se realizará una circulación con solución de retroextracción fresca. De esta forma se recupera de forma cuantitativa el Cr(VI) desde las columnas y se esperaría que la pérdida en la capacidad de extracción en las etapas posteriores sea menor.

4.4 Estudios de pérdida de capacidad extractiva de la columna

La propiedad de regeneración de un adsorbente sólido es un parámetro importante para evaluar la viabilidad de su uso práctico. Por lo tanto, es necesario efectuar un estudio en donde se determine la pérdida en la capacidad extractiva de las columnas a medida que aumentan los ciclos de extracción/retroextracción. De esta forma, se obtiene el número de ciclos de vida útil de cada columna.

El estudio se llevó a cabo por separado en sus etapas de extracción y retroextracción.

4.4.1. Etapa de Extracción

En estos experimentos se determinó la máxima capacidad de extracción de la columna (q_0) a medida que el número de etapas extracción aumentaba. La metodología utilizada para estos experimentos se describe en la sección 3.3.6 a una concentración constante de cromo en la alimentación e igual a 200 mg/L. Se utilizaron los modelos de Yoon y Nelson y de Thomas para el ajuste con los datos experimentales. En los gráficos las líneas continuas muestran el ajuste teórico y líneas punteadas muestran los resultados experimentales. Cada curva corresponde a una etapa de extracción. Los resultados para la columna pequeña se muestran en los gráficos 24, 25 y 26 para distintos caudales utilizados.

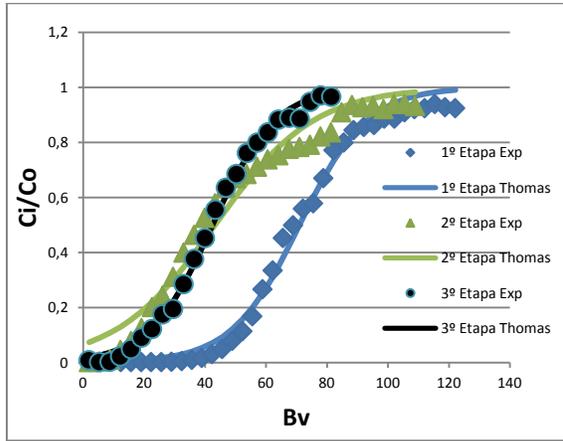


Gráfico 24. Columna Pequeña. Q = 2 mL/min

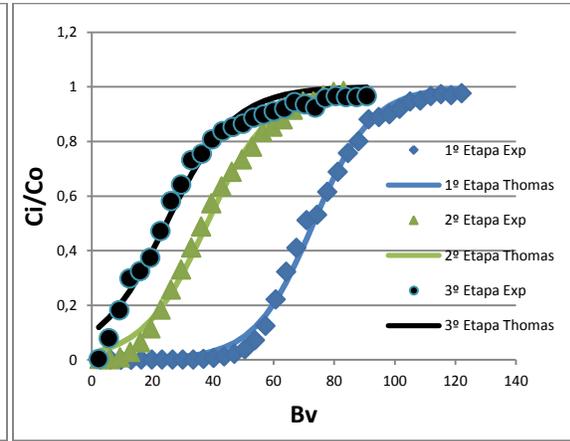


Gráfico 25. Columna Pequeña. Q = 5 mL/min

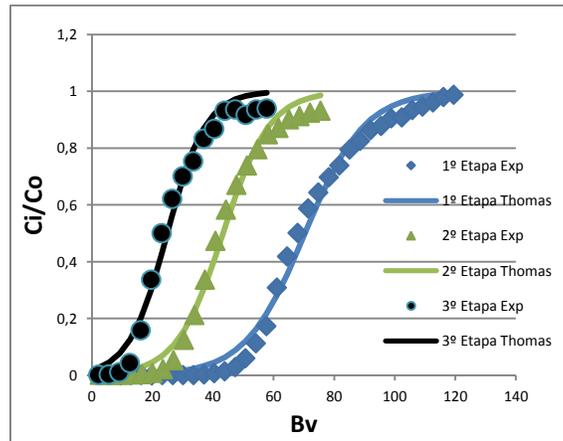


Gráfico 26. Columna Pequeña. Q = 8 mL/min

En la Tabla 22 se resumen los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados con el modelo de Thomas para la columna pequeña. Se muestra, además, la disminución en la capacidad máxima (% capacidad), considerando el valor de q_0 de la primera etapa de extracción como el 100% de capacidad extractiva de la columna.

Tabla 22. Columna Pequeña, Capacidad de extracción experimental y calculada con el modelo de Thomas en cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapa	q _{0exp} (mg/g)	q _{0Th} (mg/g)	%error	R ²	χ ²	Capacidad (%)
2	1°	50,7	51,1	0,9	0,9916	0,00132	100
2	2°	31,9	31,1	2,4	0,9700	0,00343	62,9
2	3°	29,7	30,6	3,0	0,9964	0,00051	58,6
5	1°	52,7	52,1	1,1	0,9959	0,00072	100
5	2°	27,1	27,6	1,9	0,9938	0,00089	51,4
5	3°	18,4	17,8	3,2	0,9779	0,00211	34,9
8	1°	52,2	51,2	1,9	0,9919	0,00138	100
8	2°	30,2	31,3	3,5	0,9909	0,00144	57,9
8	3°	18,6	18,0	3,4	0,9813	0,00290	35,7

En los gráficos 24, 25 y 26 se observa la pronunciada disminución en la capacidad de extracción de la columna pequeña a medida que el número etapas de extracción aumenta.

Este comportamiento se observa más claramente en el Gráfico 26, donde la columna es capaz de extraer aproximadamente 50 veces su propio volumen de solución de alimentación en la primera etapa de extracción y luego disminuye hasta aproximadamente 20 y 10 veces su propio volumen para la segunda y tercera etapa de extracción, respectivamente.

La Tabla 22 muestra este comportamiento de forma cuantitativa al informar sobre la capacidad máxima de extracción de la columna (q₀) la cual disminuye considerablemente luego de la primera etapa de extracción.

En la Tabla 23 se muestran los parámetros obtenidos a partir del ajuste al modelo de Yoon y Nelson y el porcentaje de remoción alcanzado al tiempo medio de ruptura.

Tabla 23. Columna Pequeña, tiempo medio de extracción calculado con el modelo de Yoon y Nelson, porcentaje de remoción para cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapa	τ (min)	R ²	χ^2	% remoción
2	1°	12,3	0,9916	0,00132	87,5
2	2°	7,2	0,9700	0,00343	74,2
2	3°	7,1	0,9964	0,00051	81,1
5	1°	6,9	0,9959	0,00072	88,5
5	2°	3,2	0,9938	0,00089	79,4
5	3°	1,9	0,97786	0,00211	69,4
8	1°	3,7	0,9919	0,00138	88,4
8	2°	2,2	0,9909	0,00144	83,9
8	3°	1,3	0,9813	0,00290	78,6

Se observa cómo disminuye τ cuando el número de etapas de extracción aumenta, lo que indica que la columna se satura en menos tiempo.

Los resultados obtenidos para la columna mediana se muestran en las curvas de ruptura de los gráficos 27, 28 y 29.

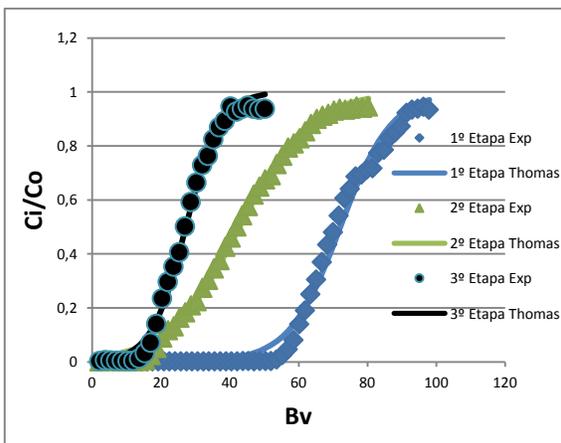


Gráfico 27. Columna Mediana. Q = 2 mL/min

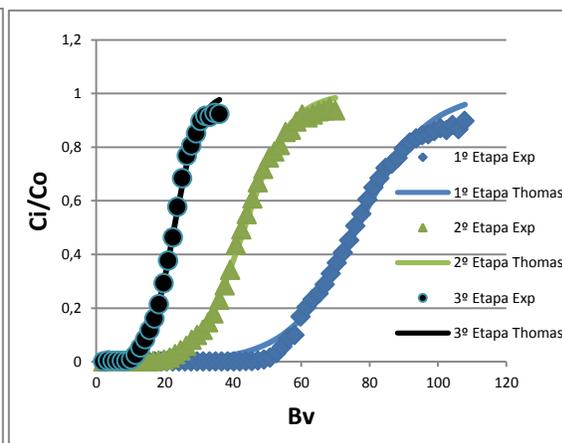


Gráfico 28. Columna Mediana. Q = 5 mL/min

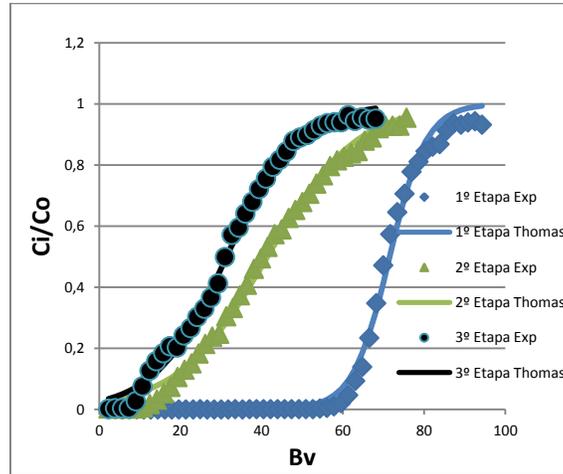


Gráfico 29. Columna Mediana. Q = 8 mL/min

Al igual que en el caso de la columna pequeña, se observa una clara disminución en la capacidad de extracción de cromo por parte de la columna mediana a medida que el número de etapas de extracción aumenta. En el Gráfico 28 la diferencia es evidente, logrando extraer aproximadamente 50, 20 y 10 veces su propio volumen durante la primera, segunda y tercera etapa de extracción, respectivamente.

Gracias a la aplicación del modelo de Thomas se puede determinar de forma cuantitativa la pérdida en la capacidad de extracción para la columna mediana, la que se muestra junto a los demás parámetros obtenidos en la Tabla 24.

Tabla 24. Columna Mediana, Capacidad de extracción experimental y calculada con el modelo de Thomas en cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapas	q _{0exp} (mg/g)	q _{0Th} (mg/g)	%E	R ²	χ ²	Capacidad (%)
2	1°	50,3	51,8	3,0	0,9911	0,00116	100
2	2°	29,8	31,1	4,4	0,9960	0,00053	59,2
2	3°	18,5	19,6	5,7	0,9944	0,00089	36,8
5	1°	53,5	55,0	2,8	0,9926	0,00092	100
5	2°	29,9	31,1	4,0	0,9974	0,00040	55,8
5	3°	14,9	16,3	9,8	0,9976	0,00036	27,8
8	1°	50,8	51,8	1,9	0,9941	0,00082	100
8	2°	28,8	30,0	4,3	0,9946	0,00065	56,6
8	3°	21,1	22,3	5,8	0,9953	0,00062	41,5

Se observa que se mantiene una disminución aproximada del 40 y 60% para la segunda y tercera etapa de extracción, respectivamente, al utilizar cualquiera de los tres caudales.

La Tabla 25 muestra el ajuste del modelo de Yoon y Nelson y el porcentaje de remoción alcanzado al tiempo medio de ruptura.

Tabla 25. Columna Mediana, tiempo medio de extracción calculado con el modelo de Yoon y Nelson, porcentaje de remoción para cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapas	τ (min)	R²	χ^2	% remoción
2	1°	26,9	0,9911	0,00116	89,4
2	2°	15,9	0,9960	0,00053	79,0
2	3°	9,9	0,9944	0,00089	79,6
5	1°	11,9	0,9926	0,00092	87,8
5	2°	6,9	0,9974	0,00040	84,3
5	3°	3,4	0,9976	0,00036	79,6
8	1°	7,4	0,9941	0,00082	93,1
8	2°	4,4	0,9946	0,00065	71,9
8	3°	3,2	0,9953	0,00062	75,0

En la Tabla 25 se observa una pérdida en el porcentaje de remoción menos pronunciada que en la columna pequeña, logrando una estabilización en la segunda y tercera etapa de extracción.

Las curvas de ruptura para los tres caudales y las tres etapas de extracción realizadas en la columna grande se muestran en los gráficos 30, 31 y 32. Debe indicarse que para esta columna no se alcanzó la saturación total debido al largo tiempo de extracción que se requiere para saturar tal cantidad de microcápsulas.

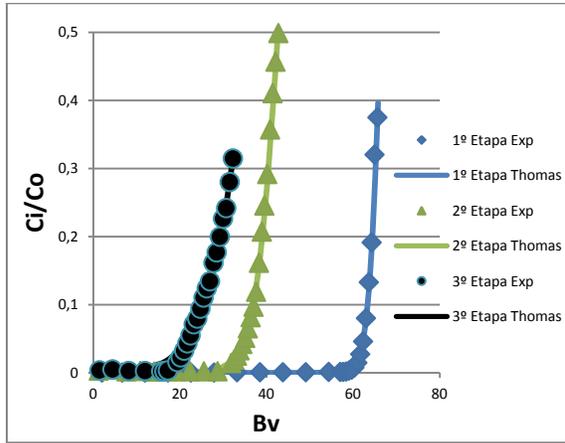


Gráfico 30. Columna Grande. Q = 2 mL/min

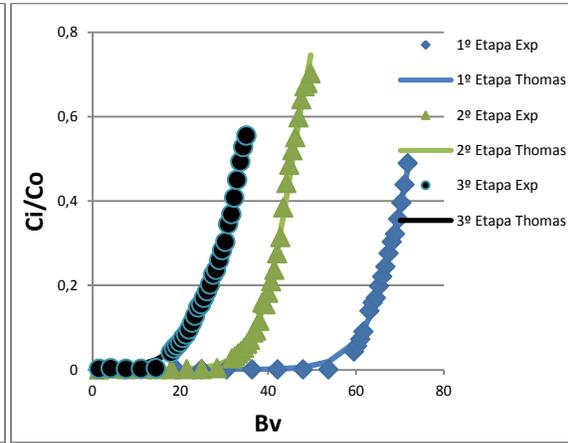


Gráfico 31. Columna Grande. Q = 5 mL/min

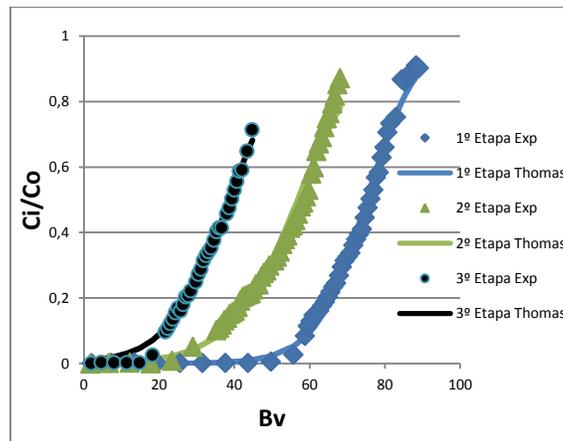


Gráfico 32. Columna Grande. Q = 8 mL/min

Se puede observar que la columna de mayor tamaño también disminuye su capacidad de extracción con el número de etapas. Sin embargo, esta es la columna que mayores valores de *bed volume* alcanza, pudiendo extraer aproximadamente hasta 60, 40 y 20 veces su propio volumen durante la primera, segunda y tercera etapa de extracción, respectivamente.

Nuevamente, para observar esta variación de forma cuantitativa, se muestran los parámetros obtenidos a partir del ajuste del modelo de Thomas en la Tabla 26.

Tabla 26. Columna Grande, Capacidad de extracción experimental y calculada con el modelo de Thomas en cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapa	q _{0exp} tiempo medio (mg/g)	q _{0Th} (mg/g)	%E	R ²	χ ²	Capacidad (%)
2	1°	46,5	48,9	5,3	0,9926	0,00080	100
2	2°	29,2	31,5	7,9	0,9980	0,00005	62,7
2	3°	21,5	26,5	23,7	0,9928	0,00007	46,1
5	1°	48,6	52,8	8,5	0,9965	0,00009	100
5	2°	30,2	33,3	0,24	0,9965	0,00021	62,2
5	3°	21,3	24,9	16,7	0,9963	0,00011	43,9
8	1°	50,7	55,5	9,6	0,9926	0,00070	100
8	2°	36,1	41,9	16,1	0,9802	0,00125	71,2
8	3°	23,5	28,6	21,7	0,9931	0,00029	46,3

El comportamiento es casi idéntico al de la columna mediana, disminuyendo su capacidad extractiva aproximadamente en un 60 y 40% en la segunda y tercera etapa de extracción, respectivamente.

La Tabla 27 muestra los resultados obtenidos a partir del ajuste del modelo de Yoon y Nelson a los datos experimentales para la columna de mayor tamaño. También se muestra el porcentaje de remoción alcanzado al tiempo medio de ruptura.

Tabla 27. Columna Grande, tiempo medio de extracción calculado con el modelo de Yoon y Nelson, porcentaje de remoción para cada etapa de extracción.

Q (mL/min)	Etapa	τ (min)	R ²	χ ²	% remoción
2	1°	60,8	0,9926	0,00080	94,5
2	2°	41,9	0,9980	0,00005	92,6
2	3°	32,1	0,9928	0,00007	90,0
5	1°	27,9	0,9965	0,00009	92,1
5	2°	18,9	0,9965	0,00021	90,8
5	3°	13,9	0,9963	0,00011	85,6
8	1°	20,6	0,9926	0,00070	91,2
8	2°	18,3	0,9802	0,00125	86,9
8	3°	11,5	0,9931	0,00029	82,1

La Tabla 27 muestra un comportamiento similar para la columna grande con respecto a la mediana y a la pequeña, donde el tiempo medio de ruptura disminuye con el número de etapas de extracción. Sin embargo, en este caso se observan porcentajes de remoción levemente mayores durante las tres etapas si se comparan con las columnas de menor tamaño.

En general, los resultados obtenidos para la capacidad máxima de la columna muestran que el modelo de Thomas se ajusta satisfactoriamente a los resultados experimentales, aunque el coeficiente de correlación disminuye para columnas de menor largo, probablemente debido a que una menor cantidad de microcápsulas favorece la formación de caminos preferenciales que hacen que la curva de ruptura se aleje de su forma sigmoideal simétrica. Sin embargo, el porcentaje de error entre la capacidad máxima de extracción experimental y la calculada con este modelo se mantiene en un rango aceptable, presentando promedios de error de 12,2, 4,6 y 2,4% para las columnas grande, mediana y pequeña, respectivamente. Por lo tanto, este modelo matemático se podría utilizar para obtener parámetros de extracción en columnas de mayor tamaño en el caso de necesitarse un escalamiento a mayor nivel.

A partir de las tablas 22, 24 y 26 se observa que la capacidad de extracción disminuye después de cada etapa de extracción, es decir, se extrae menos metal que el extraído en la etapa anterior. En general, si se considera que en la primera etapa se tiene el 100% de capacidad de la columna, tanto para la columna pequeña como para las de mayor tamaño, se mantiene una pérdida de extracción aproximada de un 40 y un 60% para la segunda y tercera etapas, respectivamente.

Este comportamiento se puede corroborar al observar los tiempos medios de ruptura (τ). Tomando en consideración un mismo caudal, el valor de este parámetro disminuye a medida que el número de etapas de extracción aumenta, alcanzándose la saturación en un tiempo menor, es decir, se extrae menor cantidad de metal. Sin embargo, los valores de porcentaje de remoción muestran que las columnas son capaces de extraer la mayor cantidad del cromo (VI) que atraviesa la columna durante ese período de tiempo (τ), aunque este comportamiento varía con el tipo de columna. En la columna pequeña este valor disminuye con el número de etapas de extracción de forma más pronunciada, lo que

indica que es la columna que menos metal extrae del total que atraviesa la columna a medida que el número de etapas aumenta. En cambio, las columnas de mayor tamaño muestran un comportamiento similar pero menos pronunciado; hay disminución del porcentaje de remoción después de la primera etapa, pero se mantiene relativamente constante entre la segunda y tercera etapa. Esto demostraría que para extraer la mayor cantidad de cromo (VI), del total que pasa por la columna, durante las primeras tres etapas de extracción, es conveniente utilizar la columna de mayor tamaño. Esto implicaría que el proceso de extracción será más eficaz en el caso de utilizar columnas de mayor relación largo/diámetro comparativamente a igual diámetro.

Con respecto al caudal, se puede observar que entre 2 y 8 (mL/min) no hay diferencias considerables en cuanto a la capacidad de extracción de las columnas, es decir, la cantidad de metal extraído por gramo de microcápsulas en cada etapa de extracción es casi independiente del caudal. Se puede calcular, para cada etapa, el promedio de extracción por gramo de microcápsula para los tres caudales (\bar{q}_{0i}), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\bar{q}_{0i} = \frac{q_{0i\ 2mL/min} + q_{0i\ 5mL/min} + q_{0i\ 8mL/min}}{3} \quad (20)$$

Donde i representa la etapa de extracción (1°, 2° o 3°). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Capacidades de extracción promedio para cada caudal en columna pequeña y mediana para las tres etapas de extracción.

Etapas Extracción	\bar{q}_0 columna pequeña (mg/g)	\bar{q}_0 columna mediana (mg/g)	q_0 columna grande (mg/g)
1°	51,83±1,04	51,55±1,72	48,61±2,07
2°	26,54±6,99	29,46±0,61	31,84±3,73
3°	22,23±6,43	18,16±3,12	22,09±1,19

En la Tabla 28 se puede observar que en todas las columnas la desviación estándar de la primera etapa indica que el caudal no afecta mayoritariamente la capacidad de extracción.

Esto indicaría que la adsorción sería la etapa determinante del proceso total de remoción de cromo [36]. En cambio, en la segunda y tercera etapas de extracción aumenta la diferencia de extracción entre cada caudal. A caudales menores extrae más cromo debido al mayor tiempo de residencia de las especies de cromo en el interior de la columna, lo que aumenta la probabilidad de reacción entre estas especies y el extractante orgánico. Al parecer este comportamiento se hace cada vez más sensible al caudal a medida que aumentan las etapas de extracción.

La capacidad de extracción de cromo por gramo de microcápsulas no varía significativamente entre columnas. Por lo tanto, para optimizar el proceso de extracción de cromo (VI) es recomendable usar el mayor caudal. De esta forma se obtienen capacidades muy similares en un tiempo mucho menor.

Es importante determinar la pérdida de eficiencia extractiva de la columna, expresada como el número de etapas útiles de operación. Con tal objeto los resultados se presentan en los gráficos de capacidad de la columna ($q_{0\text{ EXP}}$) versus el número de etapa.

En los gráficos 33, 34 y 35 se presentan los datos experimentales con su línea de tendencia para las columnas pequeña, mediana y grande, respectivamente.

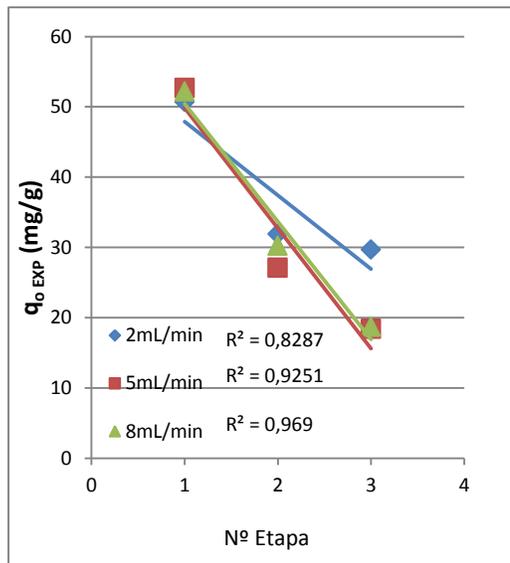


Gráfico 33. Columna Pequeña

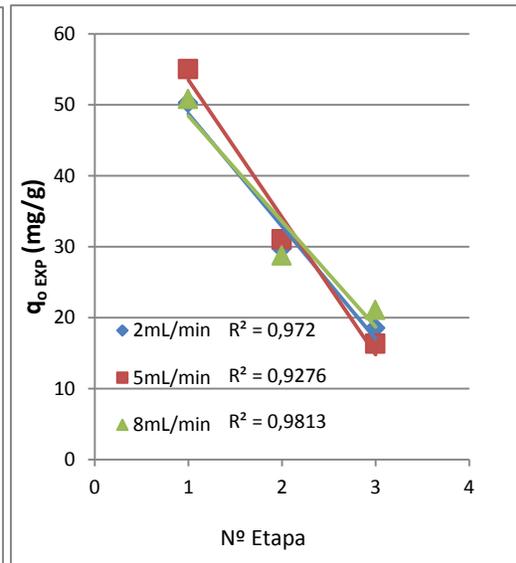


Gráfico 34. Columna Mediana

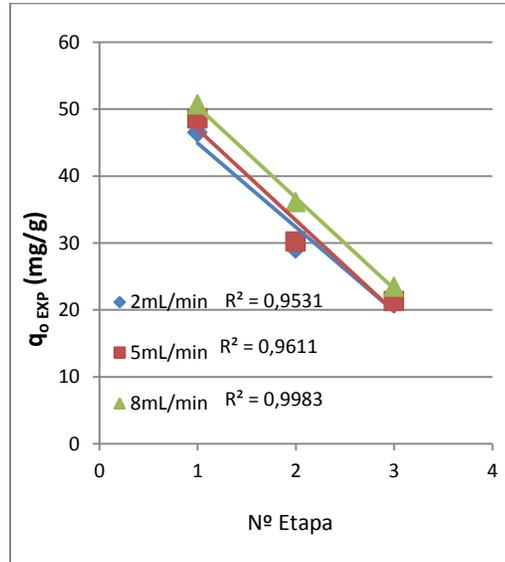


Gráfico 35. Columna Grande

La tendencia observada en cada uno de los gráficos demuestra lo expuesto anteriormente: la capacidad máxima de carga de la columna no varía significativamente con respecto al caudal. Además, se observa que dicha capacidad de carga disminuye de forma aproximadamente lineal.

Es así como una proyección donde $q_0 = 0$, mediante la aplicación de una regresión lineal, permite suponer una vida útil con un máximo de tres ciclos de operación. Luego debe procederse al recambio de las microcápsulas.

En estos experimentos se observó que el agua de lavado que se hizo pasar a través de las columnas después de cada etapa de retroextracción presentaba cierta opalescencia. Este hecho pudo deberse a la remoción de cierta parte del extractante Aliquat 336 desde las microcápsulas y causante de la pérdida de capacidad de extracción de las columnas. Por esta razón se realizó la titulación argentométrica de dichas aguas de lavado de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.3.2. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Pérdida de extractante desde las microcápsulas después de cada etapa de retroextracción.

Q (mL/min)	Etapas Retroextracción	C_{aliquat 336} solución lavado (mN)	mmol Aliquat 336	% pérdida en microcápsulas
2	1°	4,9	0,196	37,5
2	2°	2,9	0,116	59,8
2	3°	3,8	0,152	88,9
5	1°	4,6	0,184	35,2
5	2°	2,6	0,104	55,2
5	3°	4,3	0,172	88,1
8	1°	4,7	0,188	36,0
8	2°	2,5	0,100	55,2
8	3°	3,5	0,14	81,9

La titulación argentométrica demostró que las microcápsulas pierden extractante a medida que la columna es reutilizada, lo que explicaría en gran medida la disminución en la capacidad de extracción.

Para la primera y segunda etapas se pierde en promedio un 36 y un 57% de Aliquat 336 desde la columna, valores que coinciden con la disminución aproximada de un 60 y 40%, respectivamente, con respecto a las capacidades de extracción mostradas en las tablas 22, 24 y 26. Los resultados muestran, además, que luego de la tercera etapa de retroextracción se ha perdido más del 80% del Aliquat 336 inmovilizado en las microcápsulas, lo que hace poco recomendable utilizarlas en una cuarta etapa. Este hecho confirma el resultado obtenido a partir de la regresión lineal realizada a los datos mostrados en los gráficos 33, 34 y 35.

4.4.2. Retroextracción

Dentro de los objetivos de la remoción de metales pesados desde aguas residuales industriales se encuentra la recuperación de ellos desde el sistema de tratamiento para obtener soluciones más concentradas y luego poder reutilizarlos en algún otro proceso industrial. El estudio efectuado en la sección 4.4.1 tomó en consideración la captación de iones cromo (VI) en columnas empacadas con microcápsulas, etapa de extracción. En esta sección se realiza el estudio del proceso inverso, es decir, el comportamiento de liberación o retroextracción del cromo (VI) desde la columna. El procedimiento se llevó a cabo después de cada una de las etapas de extracción mostradas en la sección anterior y de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.3.5.

En las tablas 30, 31 y 32 se muestran el cromo total extraídos en cada etapa de extracción y los recuperados en la etapa de retroextracción posterior para las columnas pequeña, mediana y grande, respectivamente.

Tabla 30. Columna Pequeña. Cromo extraído desde la solución de alimentación y recuperado desde las microcápsulas.

Q (mL/min)	Etapas de extracción	Cr(VI) extraído (mg)	Cr(VI) recuperados (mg)	%recuperación
1	1°	6,3	6,1	95,7
1	2°	3,9	3,6	90,2
1	3°	3,7	3,6	97,3
2,5	1°	6,5	6,3	96,8
2,5	2°	3,3	3,4	102,3
2,5	3°	2,3	2,4	104,3
4	1°	6,5	6,3	96,9
4	2°	3,7	3,8	102,6
4	3°	2,3	2,2	98,3

Tabla 31. Columna Mediana. Cromo extraído desde la solución de alimentación y recuperado desde las microcápsulas.

Q (mL/min)	Etapas extracción	Cr(VI) extraído (mg)	Cr(VI) recuperados (mg)	%recuperación
1	1°	12,5	11,3	90,3
1	2°	7,4	6,5	86,5
1	3°	4,4	4,2	90,9
2,5	1°	13,8	11,4	85,3
2,5	2°	7,4	7,2	97,4
2,5	3°	3,7	4,6	124,2
4	1°	12,7	11,5	90,6
4	2°	7,1	7,4	102,9
4	3°	5,2	5,4	102,8

Tabla 32. Columna Grande. Cromo extraído desde la solución de alimentación y recuperado desde las microcápsulas.

Q (mL/min)	Etapas extracción	Cr(VI) extraído (mg)	Cr(VI) recuperados (mg)	%recuperación
1	1°	27,9	26,6	95,6
1	2°	17,5	18,6	106,7
1	3°	12,8	12,6	98,2
2,5	1°	29,1	19,6	67,4
2,5	2°	18,1	19,0	104,7
2,5	3°	12,8	14,3	111,9
4	1°	30,4	28,3	93,2
4	2°	21,6	21,7	100,2
4	3°	14,0	14,9	106,4

Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de recuperación es cercano al 90% en todas las etapas de retroextracción. En algunos casos se recupera más cromo que el adsorbido en la etapa de extracción, lo que se puede deber a que se recupera parte del cromo acumulado en las etapas anteriores de extracción y que no pudo ser removido desde las microcápsulas en su correspondiente etapa de retroextracción.

Es posible inferir que la disminución en la capacidad de extracción de las columnas, a medida que aumenta el número de ciclos de extracción/retroextracción, no se debería a la acumulación de cromo en las microcápsulas entre ciclo y ciclo. Esto debido a que el metal que queda remanente en las columnas luego de cada etapa de retroextracción es mucho menor al metal que no adsorben las microcápsulas en la etapa de extracción siguiente, es decir, los sitios activos de reacción no estarían ocupados por el metal remanente.

Finalmente, la Tabla 32 muestra el cromo total que se extrae en los tres ciclos de extracción y el total recuperado en las tres etapas de retroextracción para cada flujo y cada columna.

Tabla 32. Recuperación total de cromo (VI) desde microcápsulas.

Columna	Q (mL/min)	Masa total Cr(VI) extraídos (mg)	Masa total Cr(VI) recuperados (mg)	% recuperación
Pequeña	2	14,0	13,2	94,6
Pequeña	5	12,2	12,2	99,7
Pequeña	8	12,6	12,4	98,9
Mediana	2	24,6	22,0	89,5
Mediana	5	24,5	23,3	94,9
Mediana	8	25,1	24,3	96,7
Grande	2	58,3	58,0	99,5
Grande	5	60,1	53,0	88,2
Grande	8	66,1	65,0	98,3

Los resultados indican que en todos los casos la recuperación de cromo desde las microcápsulas es superior al 90%. Por lo tanto, el proceso de retroextracción es totalmente efectivo para todas las profundidades de lecho y para todos los caudales utilizados. Sin embargo, debe tenerse en consideración que para obtener una alta eficiencia en la remoción de cromo y altos porcentajes de recuperación desde la columna en un corto período de tiempo es recomendable utilizar columnas cuyo lecho de microcápsulas sea diez veces superior a su diámetro y con caudales que fluctúen alrededor de los 4 Bv/min cuando se utilicen columnas cuya relación largo/diámetro sea comparativamente similar a las columnas pequeña, mediana y grande utilizadas en estos experimentos.

5. CONCLUSIONES

- Para la extracción de Cr(VI) los estudios hidrodinámicos arrojaron que debido al pequeño tamaño de las microcápsulas la forma óptima de operación de las columnas es utilizando una combinación de lecho empacado/lecho fluidizado, la cual se logra rellenando la columna con aproximadamente un 50% de su volumen total. De esta forma se logran caudales de hasta 8 mL/min.
- La cinética de la extracción estaría controlada por el proceso de difusión desde el seno de la solución hacia la superficie de la microcápsula. La variación de la constante de Thomas con el caudal, con la altura del lecho y con la concentración de cromo en la alimentación corroboran esta aseveración.
- Entre el rango de caudales utilizados se observó que la capacidad de la columna disminuye al aumentar el caudal debido a la disminución del tiempo de estadía de las especies de cromo en el interior de la columna. Sin embargo, esta disminución no afecta considerablemente el valor de q_0 , por lo tanto, es posible utilizar un caudal de 8 mL/min y obtener extracciones similares a las logradas con caudales menores.
- La formación de caminos preferenciales es determinante al momento de ajustar los puntos experimentales a los modelos matemáticos puesto que producen desviaciones en la forma sigmoideal típica de las curvas de ruptura. Sin embargo, tanto el modelo de Thomas como el de Yoon y Nelson presentan buenos ajustes a los datos experimentales y, dependiendo del caso, pueden utilizarse para determinar la capacidad máxima de la columna y el tiempo medio de ruptura, respectivamente. Por lo tanto, podrían utilizarse en un eventual escalamiento del método a nivel industrial.
- Al aumentar la concentración de cromo en la alimentación las columnas presentan menores tiempos medios de ruptura (τ), debido a que hay mayor número de moléculas que atraviesan la columna en el mismo intervalo de tiempo. Esta disminución también se explicaría porque por sobre los 980 mg/L de cromo en solución la reacción de extracción involucra dos moléculas de extractante para inmovilizar un ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$.

- El aumento en la concentración de cromo en la alimentación disminuye la capacidad de las columnas debido a la complejización de la molecularidad de la reacción de extracción. Por lo tanto, para obtener un mayor porcentaje de remoción se deben utilizar concentraciones menores a 200 mg/L de cromo en solución.
- Existe retención capilar intersticial de las especies de cromo (VI) entre las microcápsulas. Este hecho se ve evidenciado por el arrastre que se produce al pasar agua destilada de lavado en el proceso previo a la retroextracción.
- Existe mayor porcentaje de remoción cuando $t=\tau$, para columnas cuya profundidad del lecho sea 10 veces mayor que su diámetro interno, cuando se utilizan los caudales probados y columnas cuya geometría sea comparable a las usadas en estos experimentos.
- El porcentaje de recuperación de cromo desde las microcápsulas es cercano al 90% en todas las etapas de retroextracción e incluso llega a retroextraer parte del cromo que no se alcanzó a recuperar en las etapas de retroextracción anteriores.
- Es posible recuperar aproximadamente el 100% del cromo total retenido en las microcápsulas al realizar el procedimiento con tres ciclos de extracción/retroextracción.
- La capacidad de las columnas disminuye con cada etapa de extracción llegando a un 60 y un 40% de la capacidad inicial en la segunda y tercera etapa, respectivamente, siendo capaz de remover cromo sólo hasta la tercera etapa. Esta disminución es causada en gran parte por la elución de Aliquat 336 desde la columna debido al arrastre que provoca el lavado con agua posterior a cada etapa de retroextracción.
- La factibilidad de uso de esta metodología para la recuperación de cromo (VI) demostró ser altamente eficiente. Sin embargo, faltaría por realizar nuevas investigaciones con el objeto de mejorar la retención del extractante en la microcápsulas, con el objeto de incrementar el número de ciclos útiles de operación.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D., 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 140, 60–68.
- [2] CERCLA. Priority List of Hazardous Substances. [en línea]
< <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html> > [consulta 1 Febrero 2010]
- [3] Ministerio Secretaria General de la Republica. Decreto Supremo 90 [en línea]
<<http://www.leychile.cl/Navegar/?idNorma=182637&idVersion=2001-03-07&idParte>>
[consulta 1 Febrero 2010].
- [4] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Activated carbons and lowcost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 762–811.
- [5] V. Sarin, K.K. Pant, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 15–20
- [6] R.A. Anderson, Nutritional role of chromium, *Sci. Total Environ.* 17 (1981) 13–29.
- [7] Feng Dong, Yinan Hua, Peng Zhao, Jun Ren, Min Du, Nair Sreejayan, Chromium supplement inhibits skeletal muscle atrophy in hindlimb-suspended mice, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, Volume 20, Issue 12, December 2009, Pages 992-999.
- [8] Shun-hong HUANG, Bing PENG, Zhi-hui YANG, Li-yuan CHAI, Li-cheng ZHOU, Chromium accumulation, microorganism population and enzyme activities in soils around chromium-containing slag heap of steel alloy factory, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Issue 1, February 2009, Pages 241-248.
- [9] Shun-hong HUANG, Bing PENG, Zhi-hui YANG, Li-yuan CHAI, You-ze XU, Chang-

qing SU, Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 19, Issue 3, June 2009, Pages 756-764.

[10] Debasis Bagchi, Sidney J. Stohs, Bernard W. Downs, Manashi Bagchi, Harry G. Preuss, Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium, Toxicology, Volume 180, Issue 1, 30 October 2002, Pages 5-22.

[11] Travis J. O'Brien, Susan Ceryak, Steven R. Patierno, Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, Volume 533, Issues 1-2, 10 December 2003, Pages 3-36.

[12] Yaşar Andelib Aydın, Nuran Deveci Aksoy, Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics Chemical Engineering Journal, Volume 151, Issues 1-3, 15 August 2009, Pages 188-194.

[13] Violeta Lugo-Lugo, Carlos Barrera-Díaz, Bryan Bilyeu, Patricia Balderas-Hernández, Fernando Ureña-Nuñez, Víctor Sánchez-Mendieta, Cr(VI) reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor, Journal of Hazardous Materials, Volume 176, Issues 1-3, 15 April 2010, Pages 418-425.

[14] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.M.Miranda, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilinesis* sawdust activated carbon, J. Hazard. Mater. B124 (2005) 192–199.

[15] S.M. Nomanbhay, K. Palanisamy, Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal, Elect. J. Biotechnol. 8 (2005) 43–53.

[16] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Adv. Environ. Res. 6 (2002) 533–540.

- [17] D. Park, Y.S. Yun, J.H. Jo, J.M. Park, Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Res.* 39 (2005), 533–540.
- [18] R. Benicelli, Z. Stezpniewska, A. Banach, K. Szajnocha, J. Ostrowski, The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III) C(VI)) from municipal waste water, *Chemosphere*, 2004, 55, 141-146.
- [19] Luciana Garavaglia, Silvia B. Cerdeira, Diana L. Vullo, Chromium (VI) biotransformation by β - and γ - Proteobacteria from natural polluted environments: A combined biological and chemical treatment for industrial wastes, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 104–110.
- [20] Syouhei Nishihama, Nobuya Sakaguchi, Takayuki Hirai, Isao Komasa, Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid, *Hydrometallurgy*, Volume 64, Issue 1, April 2002, Pages 35-42.
- [21] Eiji Kamio, Yasuhide Fujiwara, Michiaki Matsumoto, Fernando Valenzuela, Kazuo Kondo, Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule, *Chemical Engineering Journal*, Volume 139, Issue 1, 15 May 2008, Pages 93-105.
- [22] Giancarlo Barassi, Andrea Valdés, Claudio Araneda, Carlos Basualto, Jaime Sapag, Cristián Tapia, Fernando Valenzuela, Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: Kinetics and thermodynamics analysis, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 172, Issue 1, 15 December 2009, Pages 262-268.
- [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*, Volume 43, Issue 2, May 2005, Pages 175-182.

[24] Taichi Sato, Tadashi Shimomura, Shigeru Murakami, Takeshi Maeda, Takato Nakamura, Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprilmethylammonium chloride Hydrometallurgy, Volume 12, Issue 2, May 1984, Pages 245-254.

[25] Araneda C, Valenzuela F, Membranas Líquidas Emulsificadas: Variación Tecnológica de la Extracción con Solventes en Hidrometalurgia, Ciencia Ahora, 2007, N°19, año 10, Pág. 7-15.

[26] Eiji Kamio, Michiaki Matsumoto, Kazuo Kondo, Uptakes of rare metal ionic species by a column packed with microcapsules containing an extractant Separation and Purification Technology, Volume 29, Issue 2, 1 November 2002, Pages 121-130.

[27] Barassi Giancarlo, Estudio cinético y de equilibrio de extracción de cromo (VI) desde soluciones acuosas en batch y en columnas rellanas con microcápsulas que contienen Aliquat 336 como extractante, Memoria para optar al título de Químico 2009, Universidad de Chile.

[28] Properties of Ion Exchange Resins [en línea]. <<http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/IONEX/resin.html>> [consulta 10 Febrero 2010]

[29] DOW. Industrial Water Softening, Ion Exchange Resins. Engineering Information.

[30] C. Kiparissides, Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions, Chemical Engineering Science, Volume 51, Issue 10, May 1996, Pages 1637-1659.

[31] E.G. Chatzi, C. Kiparissides, Dynamic simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion systems, Chemical Engineering Science, Volume 47, Issue 2, February 1992, Pages 445-456.

[32] Sanja Martinovic, Milica Vlahovic, Tamara Boljanac, Ljubica Pavlovic, Preparation of filter aids based on diatomites, International Journal of Mineral Processing, Volume 80,

Issues 2-4, September 2006, Pages 255-260

[33] Wolfgang H. Höll, Ion Exchange, Exchangers, Fundamentals, Application, Technology, Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Technical Chemistry, Section WGT, 2008.

[34] Z. Yaneva¹, B. Koumanova¹, V. Meshko², Mass transfer mechanism of nitrophenols sorption In a fixed bed column, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy., Volume 44, Issue 2, 12 March 2009, Pages 151-156.

[35] K. Vijayaraghavan, D. Prabu, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 558–564

[36] H. Muhamad, et al., Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd⁺² and Cu⁺², Chem. Eng. J (2010), doi:10.1016/j.cej.2009.12.042