Extracción de cromo con disolventes orgánicos^(*)

I parte. Extracción con DEHPA

D. de Juan^(*), V. Meseguer^(*) y L.J. Lozano^(*)

Resumen El cromo y sus compuestos confieren un carácter tóxico y/o peligroso a los residuos industriales, sólidos o líquidos, que los contienen. Una técnica que permite recuperar el cromo existente en estas sustancias es la extracción con disolventes orgánicos. En el presente trabajo se estudia la extracción del Cr(III) presente en disoluciones acuosas con disoluciones de un reactivo de carácter catiónico (DEHPA) en queroseno. Igualmente se estudia el proceso de reextracción. Se ha encontrado que el Cr(III) y el DEHPA reaccionan mol a mol, siendo la cinética de extracción muy rápida. El pH final de la fase acuosa influye considerablemente sobre el rendimiento de extracción, por lo que es conveniente trabajar con valores del pH comprendidos entre 3 y 4. Para evitar la formación de tercera fase en reextracción se debe adicionar un modificador (isodecanol) a la fase orgánica en una concentración superior al 15 %, por lo que la fase orgánica empleada fue una disolución de DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v. El proceso de reextracción es lento y se debe realizar en medio alcalino oxidante, para lo que se empleó una disolución acuosa de NaOH y H₂O₂. El rendimiento de reextracción aumenta inicialmente al aumentar las concentraciones de NaOH y de H₂O₂ y permanece prácticamente constante para concentraciones en NaOH y H₂O₂ superiores a 0,45 N y 4 % v/v respectivamente.

Palabras clave: **Extracción con disolventes. DEHPA. Cromo. Tratamiento de efluentes.**

Chromium extraction with organic solvents Part 1. Extraction with DEHPA

Abstract Chromium and its compounds give toxic and/or hazardous characteristics to all those industrial wastes, solids or liquids, that contain them. Organic solvent extraction is a technique that allows the recovery of chromium contained in these residues. In this work the extraction of Cr(III) from aqueous solutions with solutions of a cationic reactive (DEHPA) in kerosene is studied. In the same way the stripping process was studied. It has been found that Cr(III) and DEHPA react in a 1/1 molar ratio, being the extraction kinetics very fast. Final aqueous phase final pH influence extraction yield, so that it is necessary to work with pH values between 3 and 4. It must be added a modifier (isodecanol) to the organic phase to avoid the formation of a third phase in the stripping process. The concentration of isodecanol has to be higher than 15 %, so the organic phase used was a solution of 12.5 % v/v DEHPA in kerosene and 20 % v/v isodecanol. The stripping process is slow and must be carried out in an oxidant alkalyne medium, thus an aqueous solution of NaOH and H₂O₂ was used. An increase in the concentration of NaOH and H₂O₂ leads to an increase in the stripping yield initially, and becomes stable when concentrations of NaOH and H₂O₂ used are higher than 0.45 N and 4 % v/v respectively.

Keywords: **Solvent extraction. DEHPA. Chromium. Waste treatment.**

1. INTRODUCCIÓN

El cromo y sus compuestos se pueden encontrar en algunos residuos sólidos industriales así como

en determinados efluentes líquidos, tales como aguas de tenerías y residuos procedentes de los baños de cromado. La presencia de estas sustancias en un determinado residuo le confieren un carácter tóxico y/o peligroso, ya que su absorción por vía pulmonar, gástrica o dérmica puede producir graves trastornos, entre los que se incluyen lesiones de tipo cancerígeno (1 y 2).

(*) Trabajo recibido el día 4 de noviembre de 1997.
(*) Grupo de Investigación INQUICA. Universidad de Murcia. Dpto. de Ingeniería Química Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 44. 30203-Cartagena (España).

En los residuos industriales líquidos, el cromo se suele encontrar en los estados de oxidación III y VI, mientras que en los residuos sólidos suele estar como Cr(III). Por otra parte, en los efluentes líquidos, el Cr(III) se presenta como ion hidratado o formando parte de algún complejo, mientras que el Cr(VI) se encuentra como anión cromato o dicromato (3).

Para recuperar el cromo presente en algunos efluentes industriales se puede aplicar la extracción con disolventes orgánicos, aunque son pocos los procesos basados en dicha técnica que se emplean industrialmente (4).

Diversos autores han estudiado la extracción del cromo mediante la utilización de diferentes reactivos de extracción con disolventes orgánicos. Se ha observado que tanto la cinética como el rendimiento del proceso de extracción varían considerablemente en función del estado de oxidación del cromo. Mientras que el Cr(III) se extrae, en general, lentamente y en poca proporción, el Cr(VI) reacciona rápidamente con los agentes de extracción y se extrae en mayor cuantía. Los reactivos de carácter neutro o básico, como las aminas, apenas extraen el Cr(III), mientras que son agentes de extracción efectivos del Cr(VI); los reactivos de carácter catiónico extraen, aunque lentamente, el Cr(III), mientras que no extraen el Cr(VI).

Entre los reactivos utilizados para la extracción del Cr(III) se encuentran algunas cetonas, como la metilisobutilcetona, la ciclohexanona, la tenoiltrifluoracetona (TTA) y otras β -dicetonas (5 y 6); análogamente, se han empleado los ácidos alquilfosfóricos, como el DEHPA (7, 8 y 9). También se han usado diversas aminas, como la tributilamina y el Primene JMT, encontrándose que, en medio sulfato, la capacidad de extracción de la amina decrece según la secuencia amina primaria > secundaria > terciaria > cuaternaria (10 y 11).

Se ha comprobado que el Cr(VI) no es extraído por los reactivos ácidos, aunque la presencia de dichos reactivos ácidos puede tener un efecto sinérgico cuando se realiza la extracción del Cr(VI) con aminas (12). En este caso, se han empleado tanto reactivos neutros, como el fosfato de tributilo (TBP) en medio sulfúrico (13 y 14), como reactivos de carácter básico tales como diversas aminas, sales de amonio cuaternario (15-24) y compuestos afines a éstas, como la trioctil fosfina (25) y los compuestos de tetrafenilarsonio (26), tetrafenilfosfonio (27) y trifenilsulfonio (28).

La extracción del Cr(VI) por el TBP ha sido estudiada con detalle en diversos medios, encontrándose que dicha extracción sólo es efectiva en medio ácido moderado, dependiendo el mecanismo de extracción del ácido utilizado y de las condiciones de acidez del medio (29 y 30).

En este trabajo se estudia la extracción del cromo, en los estados de oxidación III y VI, presente en disoluciones acuosas sintéticas, empleando para ello agentes de extracción catiónicos, neutros y aniónicos; asimismo, se estudian los diversos procesos de reextracción. Los resultados obtenidos han servido de guía para llevar a cabo el tratamiento de recuperación del cromo existente en residuos sólidos polimetálicos de carácter tóxico y/o peligroso.

En esta primera parte se estudia la extracción del Cr(III) presente en disoluciones acuosas sintéticas de sulfato de cromo(III) con disoluciones orgánicas de DEHPA (reactivo de carácter catiónico) en queroseno, así como el proceso de reextracción del cromo extraído en la fase orgánica.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se ha llevado a cabo la extracción de Cr(III) con disoluciones de DEHPA en queroseno. Las disoluciones de Cr(III) empleadas se prepararon disolviendo cantidades conocidas de sulfato de cromo(III) cristalizado, en agua acidulada con ácido sulfúrico. Como agente de extracción se empleó ácido di(2-etil-hexil)-fosfórico (DEHPA), suministrado por Albright & Wilson Inc., el cual se disolvió en queroseno 200/260. Asimismo, se empleó isodecanol, suministrado por Hoescht, como agente modificador.

Los ensayos de extracción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C), continuando con el siguiente procedimiento general: se pusieron en embudos de decantación, agitados mecánicamente, volúmenes conocidos de disoluciones de DEHPA e isodecanol en queroseno y disoluciones acuosas sintéticas de Cr(III) (como sulfato de cromo(III)). Realizada la extracción, las fases se separaron y se determinó el Cr(III) presente en la fase acuosa por espectroscopía de absorción atómica.

La concentración de DEHPA en la fase orgánica se determinó por valoración potenciométrica en medio etanol con hidróxido potásico 1 N.

Los ensayos de reextracción se llevaron a cabo en embudos de decantación provistos de agitación mecánica, a temperatura ambiente (25 °C). El estudio se realizó agitando volúmenes conocidos de una disolución orgánica cargada en Cr(III) con una disolución del agente de reextracción adecuado.

Posteriormente, se describirán más detalladamente, en los casos necesarios, las condiciones experimentales utilizadas.

El coeficiente de distribución se calculó mediante la expresión:

$$\text{Coeficiente de distribución } D_{\text{ME}} = \frac{[\text{Me}]_{\text{fase orgánica}}}{[\text{Me}]_{\text{fase acuosa}}} \quad [1]$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Extracción

3.1.1. Efecto de la presencia de modificadores en la fase orgánica

En la extracción con disolventes es frecuente adicionar a la fase orgánica un tercer componente, llamado modificador, con el fin de evitar la formación de una tercera fase o la presencia de emulsiones estables en los sistemas de extracción.

En ensayos previos se observó que el Cr(III) se podía extraer por el agente de extracción empleado a pH ácido. Sin embargo, su reextracción en medio ácido no fue posible, siendo necesario emplear un medio alcalino oxidante. En estas condiciones, el DEHPA se transformaba en la correspondiente sal alcalina, dando lugar a la formación de una tercera fase, situación que se tuvo que corregir mediante la adición de un modificador.

De esta forma, se realizó una serie de ensayos empleando como fase orgánica una disolución al 12,5 % v/v de DEHPA en queroseno con diversas concentraciones de isodecanol como agente modificador. Se pusieron en contacto 25 ml de una fase acuosa que contenía 8,3 g/L de Cr(III) y cuyo pH era 1,77, con 50 mL de fase orgánica, y la operación se dio por finalizada cuando el pH final de la fase acuosa fue de $3,05 \pm 0,05$. Este pH se consiguió mediante la adición intermedia, en varias etapas, de ácido sulfúrico concentrado y de una disolución acuosa de hidróxido sódico 2 N a la fase acuosa. Concluida la extracción se separaron las fases, se determinó la

concentración de cromo en la fase acuosa y se observó si existía presencia de tercera fase. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla I.

Como se puede apreciar, la concentración de isodecanol no influye prácticamente sobre el porcentaje de cromo extraído. Se observa que es necesario emplear una concentración de isodecanol mínima en la disolución orgánica para que no aparezca tercera fase en la etapa de reextracción. Esta concentración mínima se sitúa alrededor del 15 %, por lo que en los restantes ensayos se emplearon disoluciones orgánicas con el 20 % v/v de isodecanol, concentración para la que en ningún caso se apreció la aparición de tercera fase.

3.1.2. Efecto de la concentración de DEHPA sobre la extracción de Cr(III)

Para estudiar la influencia de la concentración de DEHPA en la fase orgánica sobre el coeficiente de distribución se pusieron en contacto mecánico volúmenes de las fases orgánica y acuosa en relación 2:1, dando por concluido el proceso cuando el pH de la fase acuosa permanecía constante en el valor $3,05 \pm 0,05$. La fase acuosa fue una disolución con 8,3 g/L de Cr(III) (como sulfato) de pH 1,7. Las fases orgánicas fueron disoluciones de diferente concentración de DEHPA en queroseno con un 20 % v/v de isodecanol.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1. Se observa que entre la concentración de DEHPA (expresada como normalidad) y el coeficiente de distribución, a pH final 3,05 y en el

TABLA I.— Efecto de la concentración de isodecanol sobre el rendimiento de extracción de Cr(III) por DEHPA al 12,5 % en queroseno, y sobre la formación de tercera fase en la reextracción con un agente alcalino oxidante

TABLE I.— Effect of isodecanol concentration on the extraction yield of Cr(III) by DEHPA 12,5 % in kerosene, and on the formation of third phase in the stripping process with an oxidant alkalyne agent

[Isodecanol] %	Corrección de pH. mL adicionados		Extracto acuoso		Rendimiento de extracción, %	Coeficiente de distribución	Formación de tercera fase en reextracción
	NaOH 2N	H ₂ SO ₄ conc.	pH	[Cr], g/l			
0	1,20	0,05	3,02	5,86	25,69	0,217	Sí
5	1,20	—	3,05	5,78	26,84	0,227	Sí
10	1,35	0,05	3,00	5,81	25,90	0,224	Sí
15	1,20	0,05	3,05	5,86	25,69	0,217	(*)
20	1,40	0,05	3,09	5,85	25,25	0,220	No
25	1,20	—	3,02	5,76	27,10	0,229	No

(*) Existen dudas sobre si se forma o no tercera fase.

FIG. 1.— Efecto de la concentración de DEHPA sobre el coeficiente de distribución del par Cr(III)/DEHPA a pH 3,05.

FIG. 1.— Effect of the concentration of DEHPA on the distribution coefficient of the pair Cr(III)/DEHPA at pH 3,05.

rango de concentraciones estudiado, existe una relación del tipo

$$\log D_{ME} = 0,028 + 1,067 \cdot \log [\text{DEHPA}]$$

cuyo coeficiente de correlación es $r = 0,9705$.

3.1.3. Influencia del tiempo de equilibrado

Para estudiar cómo influye el tiempo de equilibrado en el proceso de extracción, se pusieron en contacto volúmenes de las fases orgánica y acuosa en relación 2:1, y se adicionaron 2 mL de disolución acuosa de NaOH 0,5 N. Transcurrido el tiempo prefijado se separaron las fases y se determinó la concentración de cromo y el pH de la fase acuosa; la concentración de cromo en la fase orgánica se calculó mediante balance. En todos los ensayos realizados el pH final de la fase acuosa fue de $3,1 \pm 0,05$. La fase orgánica estaba constituida por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v, mientras que la fase acuosa contenía 11,5 g/L de Cr(III) y su pH era 3,02.

Los resultados se presentan en la figura 2. Se aprecia que la velocidad de extracción del Cr(III) con una disolución de DEHPA es rápida en medio sulfúrico, alcanzándose el equilibrio en aproximadamente 30-60 s, tal y como cabría esperar de un agente de tipo catiónico.

3.1.4. Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución del par Cr(III)/DEHPA

Se pusieron en contacto volúmenes conocidos de las fases orgánica y acuosa en relación 2:1, y se adicionaron cantidades variables de ácido sulfúrico

FIG. 2.— Influencia del tiempo de equilibrado en la extracción del Cr(III) con DEHPA.

FIG. 2.— Influence of equilibration time on Cr(III) extraction with DEHPA.

o de NaOH 2 N al objeto de modificar el pH final de la fase acuosa. Alcanzado el equilibrio, se separaron las fases y se determinó la concentración de cromo y el pH de la fase acuosa; la concentración de cromo en la fase orgánica se calculó mediante balance. La fase orgánica estaba constituida por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v, mientras que la fase acuosa contenía 11,5 g/L de Cr(III) y su pH era 3,02.

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos. Se aprecia que el pH influye drásticamente sobre el coeficiente de distribución del Cr(III); si se quieren obtener rendimientos de extracción superiores al 50 % es necesario operar con valores del pH superiores a 3.

3.1.5. Isotermas de extracción

En la figura 4 se muestran las curvas de extracción del Cr(III), a 25 °C, para diferentes valores de pH (3, 3,5 y 4). La fase orgánica estaba constituida por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v. La fase acuosa empleada en los ensayos realizados a pH $3 \pm 0,05$ y $3,5 \pm 0,05$ contenía 11,06 g/l de Cr(III), y la utilizada en los ensayos correspondientes a pH $4 \pm 0,05$ poseía 10,5 g/L de Cr(III). El pH inicial de las fases acuosas utilizadas fue el mismo (3,02). El pH final de la fase acuosa se ajustó mediante la adición de ácido sulfúrico o NaOH 2N. Los resultados muestran el gran efecto que ejerce el pH sobre el equilibrio del par Cr(III)/DEHPA en medio sulfúrico, de forma que la concentración de saturación de la fase orgánica depende del pH. A pH 3 la concentración de saturación de la fase orgánica

FIG. 3.— Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución y sobre el rendimiento de extracción del Cr(III) con DEHPA en medio sulfato.

FIG. 3.— Effect of pH on the distribution coefficient and the extraction yield of Cr(III) with DEHPA in sulphate medium.

FIG. 4.— Isotermas de extracción del par Cr(III)/DEHPA para diversos valores del pH.

FIG. 4.— Extraction equilibrium isotherms for the pair Cr(III)/DEHPA for several pH values.

se encuentra entre 2,3-2,4 g/L, a pH 3,5 vale 3,5-3,6 g/L y a pH 4 se sitúa entre 5,4 y 5,5 g/L.

3.1.6. Mecanismo de la extracción de Cr(III) por el DEHPA en medio sulfúrico

La reacción general de extracción para un agente de tipo catiónico es:

La constante de equilibrio para dicho proceso viene dada por la ecuación:

$$K = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ac}}^n [\text{MeR}_n]_{\text{org}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{ac}}^n [\text{HR}]_{\text{org}}^n} \quad [2]$$

Si se considera, en primera aproximación, que $[\text{Me}^{n+}]_{\text{org}} = [\text{R}_n\text{Me}]_{\text{org}}$, al aplicar logaritmos a la ecuación [2], y teniendo en cuenta la ecuación [1], se obtiene la expresión:

$$\log D_{\text{ME}} = \log K + n \cdot \text{pH} + n \cdot \log [\text{HR}]_{\text{org}} \quad [3]$$

ecuación que relaciona el coeficiente de distribución con la constante de equilibrio y con el pH. Si se opera a temperatura constante (K constante) y a pH constante, la ecuación [3] se transforma en:

$$\log D_{\text{ME}} = \text{cte} + n \cdot \log [\text{HR}]_{\text{org}} \quad [4]$$

ecuación similar a la propuesta en el apartado 3.1.2.

Para estudiar la relación entre el coeficiente de distribución y la concentración del agente de extracción en el equilibrio, se determinó la concentración de DEHPA libre en las disoluciones orgánicas antes y después de alcanzar el equilibrio de extracción. Asimismo, se determinó la concentración de cromo en la fase orgánica, mediante balance, después de analizar las fases acuosas antes y después de llevar a cabo la extracción.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla II. En ella se aprecia que la relación entre el número de moles de DEHPA y de Cr(III) combinados se

TABLA II.— Relación entre la concentración de DEHPA y de Cr(III) combinados en la fase orgánica cargada

TABLE II.— Relationship between the concentration of DEHPA and Cr(III) combined in the loaded organic phase

[DEHPA] _{org} , mol/L			[Cr(III)] _{org} , mol/L	[DEHPA] _{org, comb} / [Cr(III)] _{org}
inicial	final	combinada		
0,140	0,125	0,015	0,014	1,099
0,220	0,200	0,020	0,017	1,156
0,285	0,260	0,025	0,020	1,238
0,340	0,312	0,028	0,025	1,129
0,420	0,385	0,035	0,032	1,090
0,480	0,440	0,040	0,034	1,175
0,550	0,518	0,032	0,033	0,969

aproxima a la unidad. El valor de n para la expresión [4] (que se obtiene mediante ajuste por mínimos cuadrados entre los valores del coeficiente de distribución y de la concentración de DEHPA libre que se obtiene de los datos de la tabla II) es 0,885 ($r = 0,9730$) a $\text{pH } 3 \pm 0,05$, lo que parece indicar que tiene lugar una reacción de extracción del tipo:

3.2. Reextracción

3.2.1. Ensayos previos

Para llevar a cabo estos ensayos se preparó una disolución orgánica cargada en Cr(III) mediante contacto de una fase orgánica formada por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v con una fase acuosa de sulfato de cromo(III), hasta un pH final de 4. Se determinó la concentración de Cr(III) en la fase acuosa antes y después del contacto y, por balance, se calculó la concentración de Cr(III) en la fase orgánica, la cual fue de 3,35 g/L.

Volúmenes conocidos de fase orgánica cargada se pusieron en contacto con dos disoluciones acuosas, una de ácido clorhídrico 5 N y otra de ácido sulfúrico 18 N, en relación de fases O/A igual a 1. Alcanzado el equilibrio, después de 5 min de agitación, se separaron las fases y se determinó la concentración de Cr(III) en la fase acuosa. En ambos casos, la concentración de Cr(III) en la fase acuosa fue inferior a 0,1 g/L.

Vista la estabilidad del compuesto Cr(III)-DEHPA formado, se procedió a comprobar un sistema de reextracción en medio alcalino, utilizando para ello una disolución de NaOH 4 N. Se trabajó con una relación de fases O/A igual a 1, con lo que se consiguió la descomposición del compuesto Cr(III)-DEHPA. El precipitado de hidróxido de cromo(III) formado dio lugar a la aparición de *cruds* (*gunks* o *grungies*), lo que impidió totalmente la separación de las fases. Este resultado llevó a pensar que la reextracción se debía realizar en un medio que permitiera obtener el cromo en un estado soluble en medio alcalino, es decir, como Cr(VI).

De esta forma, se ensayó como agente de reextracción un medio alcalino oxidante, mediante la adición de peróxido de hidrógeno a una disolución de NaOH. Para llevar a cabo el proceso de reextracción, se puso en contacto un volumen conocido de fase orgánica cargada con un volumen inferior de disolución de NaOH 4 N, y a continuación se adicionó gota a gota peróxido de hidrógeno de 110 vol. hasta que se consiguió la decoloración de la fase orgánica y la desaparición del precipitado presente en la fase acuosa. Se completó con agua el volumen

de la fase acuosa hasta conseguir una relación de fases O/A igual a 1, y se separaron las fases. Analizada la fase acuosa se encontró que su concentración en cromo era de 3,28 g/L, lo que indicaba que el proceso de reextracción se había realizado prácticamente en su totalidad (rendimiento de reextracción igual a 98 %).

3.2.2. Efecto de la concentración de NaOH y de H_2O_2

Para estudiar la influencia de la concentración de NaOH y de H_2O_2 en la fase acuosa sobre el proceso de reextracción del Cr(III) se prepararon disoluciones de NaOH de concentración variable con tres concentraciones diferentes de peróxido de hidrógeno (2, 4 y 8 %). Las fases acuosas se prepararon inmediatamente antes de su utilización, para evitar la disminución de su poder oxidante, a partir de una disolución de NaOH 4N y de una disolución de H_2O_2 al 30 %. La fase orgánica empleada poseía 7,4 g/L de Cr(III), y la relación final de fases O/A fue 1/3.

En la figura 5 se muestra la variación del porcentaje de Cr(III) reextraído en función de la concentración inicial de NaOH para diferentes concentraciones de H_2O_2 . Se observa que el rendimiento de reextracción aumenta inicialmente al aumentar la concentración de NaOH, y permanece prácticamente constante para concentraciones en NaOH superiores a 0,45 N, independientemente de

FIG. 5.— Efecto de la concentración de NaOH y de H_2O_2 sobre el rendimiento de reextracción en el par Cr(III)/DEHPA.

FIG. 5.— Effect of the concentration of NaOH and H_2O_2 on the stripping yield for the pair Cr(III)/DEHPA.

la concentración de peróxido de hidrógeno. Se aprecia además que, para una misma concentración de NaOH, el porcentaje de Cr(III) reextraído aumenta al aumentar la concentración de H_2O_2 ; el rendimiento de reextracción aumenta muy ligeramente cuando se emplean disoluciones con concentraciones en H_2O_2 superiores al 4 %.

3.2.3. Cinética de reextracción

En los ensayos realizados se observó que, si al finalizar el proceso de reextracción existía exceso de agente oxidante, éste se descomponía al cesar la agitación mecánica. Durante la descomposición del H_2O_2 , a veces tumultuosa, se formaba gran cantidad de espuma, lo que dificultaba la separación de fases. Por otra parte, como se deduce al estudiar la estequiometría de los ensayos anteriores, se requiere emplear un gran exceso de agente oxidante si se quiere que la reextracción sea total. Con el fin de aclarar y mejorar el proceso de reextracción, así como para reducir el consumo de oxidante, se estudió la cinética del proceso. Los ensayos se realizaron de dos formas diferentes:

- Se pusieron en contacto las dos fases durante un tiempo prefijado. Transcurrido el mismo se dejaban separar las fases y, en cuanto había cantidad suficiente de fase acuosa, se recogía y analizaba.
- Como en el caso anterior, se pusieron en contacto las dos fases durante un tiempo prefijado. Las fases se dejaron separar durante 15 min, procediéndose al análisis de la fase acuosa.

En ambos tipos de ensayos se utilizó una fase orgánica formada por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v con 7,4 g/L de Cr(III) y una fase acuosa 0,4 N en NaOH con un 4 % de H_2O_2 preparada inmediatamente antes de su uso. La relación de fases O/A fue 1:3. Cuando en el reextracto acuoso existía precipitado se procedió a su filtración antes de llevar a cabo su análisis químico.

A la vista de los resultados obtenidos, figura 6, se puede indicar que para que el proceso de reextracción se pueda realizar industrialmente se debe ir a tiempos de contacto globales, reextracción-oxidación/separación, superiores a 20 min.

La presencia de hidróxido de cromo(III) en todos aquellos casos en los que el rendimiento del proceso de reextracción-oxidación es bajo induce a pensar que se producen dos procesos simultáneos y consecutivos, el primero es la reextracción propiamente dicha y el segundo es la oxidación del Cr(III). La reextracción es un proceso relativamente rápido, que transcurre en 5-7 min, mientras que la oxidación se produce lentamente, necesitándose 15-20 min para su realización.

FIG. 6.— Efecto del tiempo sobre el proceso de reextracción-oxidación del par Cr(III)/DEHPA en medio alcalino oxidante.

FIG. 6.— Effect of time on the stripping-oxidation process of the pair Cr(III)/DEHPA in oxidant alkalyne medium.

4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se desprende que el DEHPA se puede utilizar como agente de extracción de Cr(III) de disoluciones de sulfato de cromo(III). Para evitar la formación de una tercera fase en el proceso de reextracción, se debe adicionar un agente modificador a la fase orgánica, para lo que se puede emplear isodecanol. Aunque la concentración de isodecanol en la fase orgánica no influye sobre el coeficiente de distribución del Cr(III), es preciso utilizar concentraciones superiores al 15 % para evitar la aparición de tercera fase. De esta forma, se ha empleado como fase orgánica una disolución formada por DEHPA 12,5 % v/v en queroseno e isodecanol 20 % v/v.

La extracción de Cr(III) por el DEHPA está muy influida por el pH final de la fase acuosa. Así, si se quieren obtener rendimientos de extracción satisfactorios, es preciso operar a pH superior a 3.

La cinética de extracción es muy rápida, alcanzándose el equilibrio entre fases a los 30-60 s. El mecanismo de extracción se puede explicar por la reacción

de forma que el coeficiente de distribución y la concentración de DEHPA en equilibrio se pueden relacionar, a temperatura y pH constantes, por la expresión

$$\log D_{ME} = \text{cte} + n \cdot \log [\text{HR}]$$

habiéndose determinado experimentalmente para n el valor 0,885.

El proceso de reextracción se debe llevar a cabo en medio alcalino oxidante, y como tal se ha empleado una disolución acuosa de NaOH y H₂O₂. El porcentaje de reextracción aumenta inicialmente al aumentar las concentraciones de NaOH y de H₂O₂, y prácticamente se estabiliza para concentraciones en NaOH superiores a 0,45 N y para concentraciones en H₂O₂ superiores al 4 % v/v.

La cinética de reextracción es lenta, ya que se superponen dos procesos consecutivos. Inicialmente, tiene lugar la reextracción del Cr(III), proceso relativamente rápido que se completa en 5-7 min, y posteriormente, se produce la oxidación del Cr(III) a Cr(VI), proceso lento cuya duración es 15-20 min.

REFERENCIAS

- (1) Oxford University Press. World Development Report 1992. Development and the environment. Publ. del World Bank, 1992.
- (2) PORRAS, J. Incidencia de los vertidos de RTPs en la calidad de las aguas subterráneas. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 1997.
- (3) RITCEY, G.M. y ASHBROOK, A.W. Solvent extraction (Tomo II). Elsevier, 1979.
- (4) SEKINE, T. y HASEGAWA, Y. Solvent extraction chemistry. Dekker, 1977.
- (5) ZIEGLER, M. *Angew. Chem.*, 71, 1959: 283-284.
- (6) PETRUKHIN, O.M. *et al. Zh. Neorg. Khim.*, 12 (5), 1967: 1.407-1.409.
- (7) SMELOV, V.S. y DROBYSH, V.V. *Radiokhimiya*, 13 (3), 1971: 385-390.
- (8) SMELOV, V.S. y CHUBUKOV, V.V. *Radiokhimiya*, 13 (3), 1971: 449-451.
- (9) DEPTULA, C. Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC '71), 1, 1971: 638-655.
- (10) DEPTULA, C. *Rocz. Chem.*, 41 (1), 1967: 3-11.
- (11) FLETCHER, A.W. y FETT, D.S. Proc. Int. Conf. Extr. Chem. Metals, Harwell 1965. McMillan, 1966.
- (12) MAJUNDAR, S.K. y DE, A.K. *Anal. Chem.*, 32, 1960: 1.337-1.339.
- (13) AREND, K.H. y SPECKER, H. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333 (1-3), 1984: 18-24.
- (14) General Mills, Chemical Division. Hoja de datos *Vademecum*. CDS 3-60, 1960.
- (15) DEPTULA, C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (5), 1968: 1.309-1.316.
- (16) ADAM, J. y PRIBIL, R. *Talanta*, 18 (1), 1971: 91-95.
- (17) SELMER-OLSEN, A.R. *Acta Chem. Scand.*, 20 (6), 1966: 1.621-1.625.
- (18) DEPTULA, C. *Rocz. Chem.*, 42 (4), 1968: 725-731.
- (19) SWANSON, R.R., DUNNING, H.N. y HOUSE, J.E. *Eng. Mining J.*, 162, 1961: 110-115.
- (20) RITCEY, G.M. y LUCAS, B.H. Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC '77), 2, 520-31. Toronto, 1977.
- (21) BOCK, R. y BEILSTEIN, G.M. *Z. Anal. Chem.*, 192, 1963: 44-50.
- (22) ISHIMORI, T. *et al.* Inst. Energ. Atom. Report JAERI, 1062. Japón, 1964.
- (23) HUGHES, M.A. y LEVER, T.M. Intern. Solvent Extraction Conf. (ISEC '74), 2, Lyon, 1974: 1.147-1.167.
- (24) ROTHMAN, H., BAUER, G. *et al. Metall.*, 30 (8), Berlín, 1976: 737-741.
- (25) SUDHANOVSKAYA, A.I. *et al. Zh. Anal. Khim.*, 25, 1970: 1.563.
- (26) HALA, J., NAVRATIL, O. y NECHUTA, V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (2), 1966: 553-561.
- (27) BOCK, R. y JAINZ, J. *Z. Anal. Chem.*, 198 (3), 1963: 315-321.
- (28) BOCK, R. y HUMMEL, C. *Z. Anal. Chem.*, 198 (2), 1963: 176-183.
- (29) AGERS, D.W. y DE MENT, E.R. The evaluation of new Lix reagents for the extraction.
- (30) MORAL, A. La extracción con disolventes. Curso de Operaciones y Procesos en Hidrometalurgia. ANQUE, 1983.