

Extracción de cromo con disolventes orgánicos^(*)

II parte. Extracción con TBP y con Primene 81R

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

Resumen Se estudia el empleo de un reactivo de carácter neutro (TBP) y otro de carácter básico (Primene 81R) para llevar a cabo la extracción del cromo presente en disoluciones acuosas. Los sistemas investigados han sido el Cr(VI)/TBP, el Cr(III)/Primene 81R y el Cr(VI)/Primene 81R. Asimismo, se abordan los procesos de reextracción en dichos sistemas. El TBP ha demostrado su capacidad para extraer el Cr(VI), debiendo estar constituida la fase orgánica por TBP puro y la fase acuosa poseer una concentración en ácido sulfúrico entre 0,5 y 2 N. La cinética del proceso es rápida. Se han empleado disoluciones de NaOH para proceder a la reextracción, alcanzándose el máximo rendimiento con disoluciones de NaOH 1N. El Primene 81R puede extraer tanto al Cr(III) como al Cr(VI). La extracción del Cr(III) se debe realizar a valores del pH próximos a 6, valor que se debe alcanzar por adición del agente de extracción. La extracción del Cr(VI) se debe realizar a pH claramente ácido (3-5). Las cinéticas de extracción del Cr(III) y del Cr(VI) son rápidas. Para la reextracción se pueden emplear disoluciones de NaOH. En el caso del Cr(III), si el pH final es básico, se recupera un precipitado de hidróxido de cromo(III); para el Cr(VI) se deben utilizar disoluciones de NaOH de concentración igual o mayor a 4 N, obteniéndose una disolución donde el cromo se encuentra en los estados de oxidación (III) y (VI).

Palabras clave: **Extracción con disolventes. Cromo. TBP. Primene 81R. Tratamiento de efluentes.**

Chromium extraction with organic solvents Part 2. Extraction with TBP and with Primene 81R

Abstract The use of a neutral reactive (TBP) and an alkalyne one (Primene 81R) in order to carry out the extraction of chromium from aqueous solutions was studied. The following systems were tested: Cr(VI)/TBP, Cr(III)/Primene 81R, Cr(VI)/Primene 81R. In the same way the stripping of both systems were studied. TBP can easily extract Cr(VI) using pure TBP as organic phase and an aqueous phase with a concentration of sulphuric acid between 0.5 and 2 N. The kinetics of the process is very fast. NaOH solutions were used for stripping, reaching maximum yields with 1N NaOH solutions. Primene 81R can extract not only Cr(III) but also Cr(VI). Extraction of Cr(III) must be made at values of pH around 6; this value has to be reached by addition of extraction agent. Extraction of Cr(VI) must be made at values of pH between 3 and 5. Extraction kinetics of Cr(III) and Cr(VI) are both fast. In order to carry out the reextraction, NaOH solutions can be used. Cr(III) is recovered as a chromium hydroxide precipitate if final pH is alkalyne; solutions of NaOH with a concentration equal or higher than 4N must be used for the stripping of Cr(VI), and the solution obtained contains chromium as Cr(III) and Cr(VI).

Keywords: **Solvent extraction. Chromium. TBP. Primene 81R. Waste treatment.**

I. INTRODUCCIÓN

La extracción de cromo con disolventes orgánicos a partir de disoluciones acuosas ha sido estudia-

da por diversos investigadores. En estos trabajos se ha comprobado que la cinética y el rendimiento de extracción dependen del estado de oxidación del cromo así como del carácter del reactivo orgánico empleado (ácido, neutro o básico) (1 y 2).

^(*) Trabajo recibido el día 4 de noviembre de 1997. La I parte de este trabajo se ha publicado en *Rev. Metal. Madrid*, 34(2) 1998.

^(*) Grupo de Investigación IQUICA. Universidad de Murcia. Dpto. de Ingeniería Química Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 44. 30203-Cartagena (España).

En la I parte de este trabajo (*Rev. Metal. Madrid*, 34(2) 1998) se ha estudiado la extracción del Cr(III) de disoluciones de sulfato de cromo (III) por medio de un reactivo orgánico de carácter ácido (DEHPA). Se ha constatado que el rendimiento de

extracción varía considerablemente con el pH, siendo necesario trabajar con valores de pH superiores a 3. También se ha visto que la reextracción del cromo se debe realizar en medio alcalino oxidante, tal como una disolución de NaOH y H₂O₂.

En esta segunda parte se estudia la extracción del cromo por medio de un reactivo de carácter neutro (TBP) y de un reactivo con carácter básico (amina Primene 81R).

El empleo del TBP (fosfato de tributilo) para la extracción del Cr(VI) ha sido estudiado por diversos autores (3 y 4). En este trabajo se estudian los procesos de extracción y de reextracción en el sistema Cr(VI)/TBP con el objetivo de su aplicación para recuperar el Cr(III) presente en algunos residuos industriales mediante la realización simultánea de un proceso de oxidación-extracción, ya que en diversos estudios se ha encontrado que el potencial oxidante de algunos agentes se incrementa cuando se trabaja en presencia de compuestos orgánicos.

Por otra parte, la amina Primene 81R ha demostrado su eficacia en la extracción de Fe(III), ya que permite llevar a cabo la precipitación directa del correspondiente hidróxido sobre la fase orgánica sin dar lugar a la formación de *cruds*. Alguacil (5 y 6) y De Juan (7) han encontrado que tanto la amina como su sulfato pueden actuar como agentes de extracción del hierro. En el caso de realizar la extracción sobre disoluciones ácidas, se producen dos reacciones en competencia:

- Neutralización de la acidez libre por la amina, con motivo de su carácter básico, y extracción del correspondiente anión bajo la forma de sal de t-alquilamonio.
- Extracción del compuesto metálico, posiblemente tanto por la amina como por su sal.

Como este reactivo puede extraer tanto al Cr(III) como al Cr(VI), se han estudiado los procesos de extracción y de reextracción en los sistemas Cr(III)/Primene 81R y Cr(VI)/Primene 81R.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Sistema Cr(VI)/TBP

Se ha llevado a cabo la extracción del Cr(VI) presente en disoluciones acuosas sintéticas de dicromato potásico, empleando TBP puro o disoluciones de TBP en queroseno. Los ensayos se realizaron en embudos de decantación poniendo en contacto, mediante agitación, volúmenes iguales de las fases acuosa y orgánica a temperatura ambiente (25 °C). Realizada la extracción se separaron las fases y se determinó la concentración de Cr(VI) en la fase acuosa por iodometría.

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

2.2. Sistemas Cr(III)/Primene 81R y Cr(VI)/Primene 81R

En todos los ensayos de extracción se empleó como fase orgánica una disolución constituida por un 10 % v/v de amina Primene 81R, 10 % de isodecanol (modificador) y queroseno como diluyente.

La amina Primene 81R (Rohm & Haas (EE.UU.)) es una amina primaria alifática con las cadenas alquílicas muy ramificadas y con el átomo de nitrógeno unido a un átomo de carbono terciario. El isodecanol se empleó como modificador para evitar la formación de terceras fases o la presencia de emulsiones estables.

El método experimental seguido en los procesos de extracción y de reextracción ha sido el mismo que el descrito para el TBP. Las fases acuosas fueron disoluciones acuosas sintéticas que contenían Cr(III) (como sulfato) o Cr(VI) (como dicromato). El Cr(III) se determinó por espectroscopía de absorción atómica y el Cr(VI) por valoración iodométrica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Extracción en el sistema Cr(VI)/TBP

3.1.1. Efecto de la acidez libre en la fase acuosa sobre el rendimiento de extracción

Se agitaron durante 15 min volúmenes iguales de fase orgánica (TBP puro) y fase acuosa. Como fase acuosa se emplearon dos disoluciones de dicromato potásico cuyas concentraciones en Cr(VI) fueron 9,31 g/L y 21,20 g/L, y que poseían diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

En la figura 1 se representa el porcentaje de Cr(VI) extraído en función de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa. Se aprecia que el rendimiento de extracción aumenta al aumentar la concentración en ácido sulfúrico, y permanece prácticamente constante para concentraciones superiores a 2 N. El valor E_{50} para el par Cr(VI)/TBP se obtiene cuando la concentración de ácido sulfúrico es aproximadamente 0,5 N. De esta forma, cualquier proceso que se desarrolle para recuperar el Cr(VI) mediante extracción con TBP debe tener en cuenta que la disolución acuosa tiene que poseer una acidez libre en ácido sulfúrico comprendida entre 0,5 y 2,0 N.

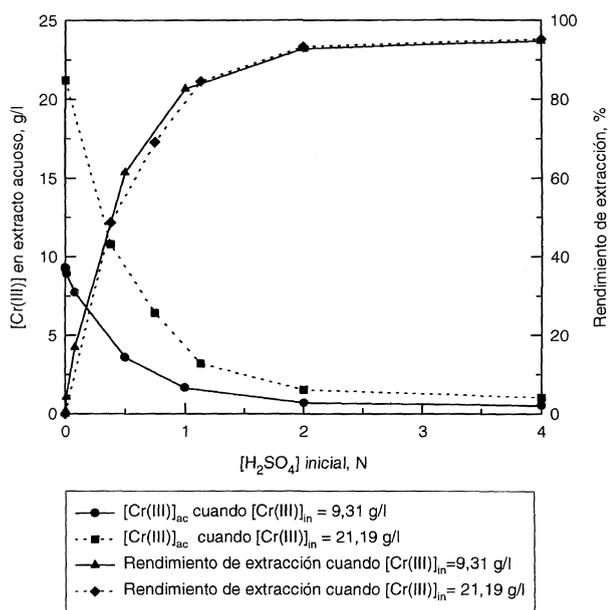


FIG. 1.— Efecto de la concentración inicial de ácido sulfúrico sobre el rendimiento de extracción del Cr(III) con TBP al 100 %.

FIG. 1.— Effect of initial concentration of sulphuric acid on the extraction yield of Cr(III) by TPB 100 %.

3.1.2. Cinética de extracción

La cinética de extracción del Cr(VI) por el TBP se estudió poniendo en contacto volúmenes iguales de fase orgánica (TBP puro) y fase acuosa. Como fase acuosa se empleó una disolución 0,75 N en ácido sulfúrico con 21,2 g/L de Cr(VI) como dicromato potásico. Los resultados se muestran en la figura 2; se observa que el proceso transcurre rápidamente, alcanzándose el equilibrio de extracción a los 30-60 s.

3.1.3. Efecto de la concentración de TBP en la fase orgánica

Con el fin de reducir la viscosidad de la fase orgánica, así como para abaratar su coste, se estudió la posibilidad de utilizar como fase orgánica disoluciones de TBP en queroseno.

Se realizaron ensayos empleando como fase acuosa dos disoluciones con un contenido en Cr(VI) de 21,2 g/L y cuyas concentraciones en ácido sulfúrico fueron 0,38 y 0,75 N. Como fase orgánica se utilizaron disoluciones de diferente concentración de TBP en queroseno. El tiempo de extracción fue de 6 min, empleándose una relación de fases O/A igual a 1. En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos. Como se ha indicado con anterioridad, se observa que el rendimiento de extracción aumenta al

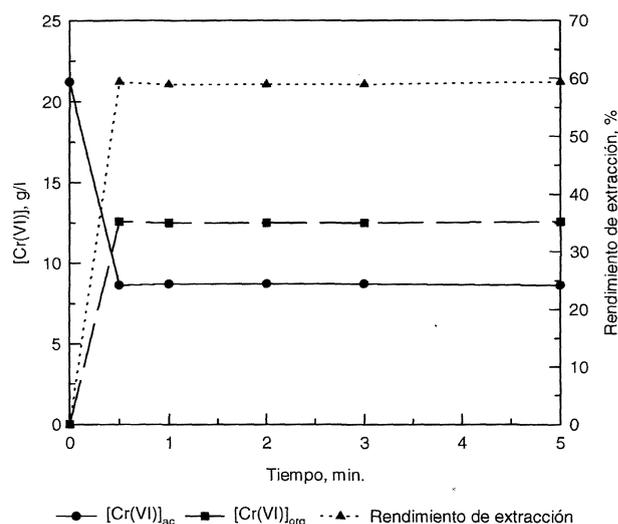


FIG. 2.— Influencia del tiempo de equilibrado del Cr(VI) con TBP al 100 %.

FIG. 2.— Influence of equilibrium on Cr(VI) by TBP 100 %.

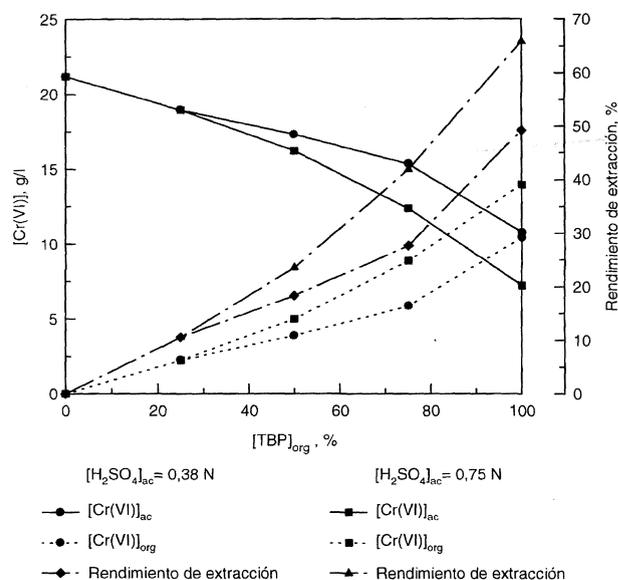


FIG. 3.— Efecto de la concentración de TBP en la fase orgánica sobre la extracción del Cr(VI) en medio sulfúrico.

FIG. 3.— Effect of the concentration of TBP in the organic phase on the extraction of Cr(VI) in sulphuric medium.

aumentar la concentración de ácido en la fase acuosa. Por otra parte, se aprecia que existe una marcada influencia de la concentración de TBP en la fase orgánica sobre el rendimiento de extracción. De esta forma, para una concentración 0,75 N de ácido sulfúrico en la fase acuosa, es preciso operar con una concentración de TBP en la fase orgánica superior al 80 % v/v si se quieren conseguir rendimientos de extracción superiores al 50 %.

3.1.4. Isoterma de extracción del par Cr(VI)/TBP

En la figura 4 se muestra la curva de extracción del Cr(VI) con TBP puro cuando se emplea una disolución acuosa con 20,78 g/L de Cr(VI) en forma de dicromato potásico y 0,75 N en ácido sulfúrico.

3.2. Reextracción en el sistema Cr(VI)/TBP

3.2.1. Efecto de la concentración de NaOH

El estudio se realizó poniendo en contacto volúmenes iguales de las fases orgánica y acuosa a 25 °C durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio; la fase orgánica estaba compuesta de TBP cargado con Cr(VI) (17,5 g/L), y las fases acuosas fueron disoluciones de hidróxido sódico de concentración variable.

En la figura 5 se muestra el porcentaje de Cr(VI) reextraído frente a la concentración inicial de NaOH en la fase acuosa. Se observa que la curva obtenida presenta un máximo acusado cuando la disolución de reextracción es 1 N en NaOH. A la vista de este resultado se repitieron los ensayos empleando como fase orgánica la fase agotada procedente de la operación anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la misma figura 5, apreciándose igualmente un máximo de reextracción para una concentración de NaOH en la fase acuosa igual a 1 N.

3.2.2. Isoterma de reextracción

Los ensayos se realizaron a 25 °C agitando volúmenes conocidos de las fases orgánica y acuosa

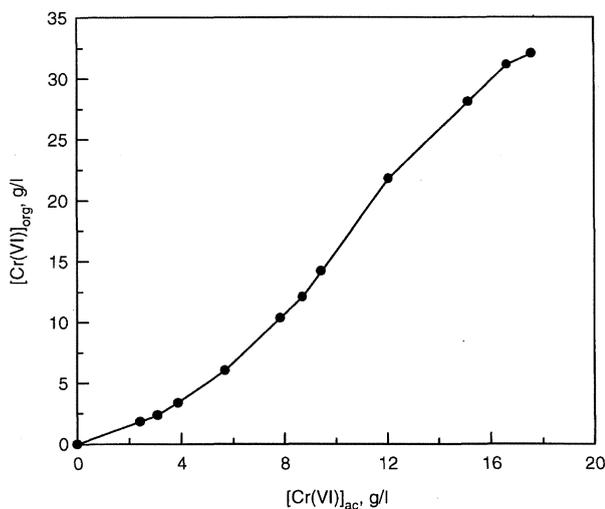


FIG. 4.— Isoterma de extracción del par Cr(VI)/TBP en ácido sulfúrico 0,75 N.

FIG. 4.— Extraction equilibrium isotherm of Cr(VI)/TBP pair in sulphuric acid 0.75 N.

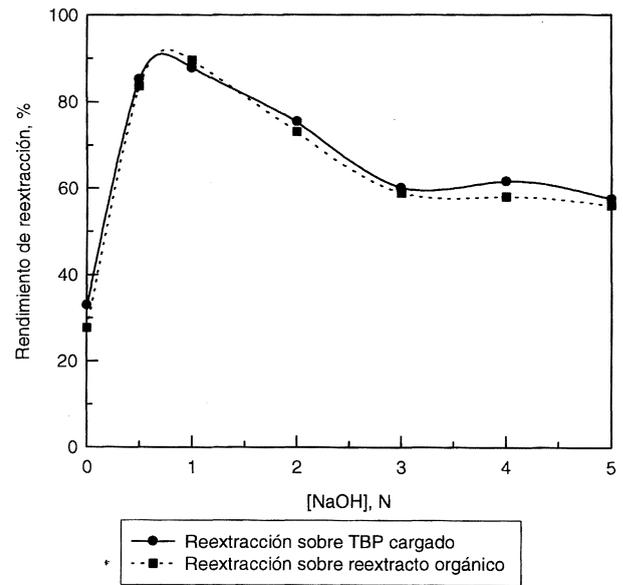


FIG. 5.— Efecto de la concentración de NaOH sobre el rendimiento de reextracción en el par Cr(VI)/TBP.

FIG. 5.— Effect of the concentration of NaOH on the stripping yield of Cr(VI)/TBP pair.

hasta alcanzar el equilibrio. La fase orgánica estaba constituida por TBP con 17,21 g/L de Cr(VI), y la fase acuosa empleada fue una disolución de NaOH 1 N. Los resultados obtenidos se recogen en la figura 6; se aprecia la gran capacidad de carga de la fase acuosa (hasta 45 g/L de Cr(VI), equivalente a 140 g/L de cromato sódico), lo que genera un amplio abanico de posibilidades en cuanto al proceso de reextracción.

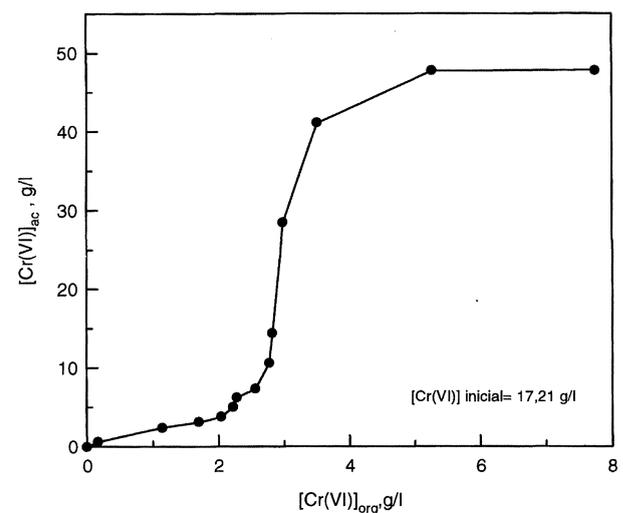


FIG. 6.— Isoterma de reextracción del par Cr(VI)/TBP con NaOH 1 N.

FIG. 6.— Stripping equilibrium isotherm of Cr(VI)/TBP pair with NaOH 1 N.

3.3. Extracción en el sistema Cr(III)/Primene 81R

3.3.1. Efecto de la relación de fases O/A sobre el pH

Los ensayos se realizaron a 25 °C agitando durante 15 min volúmenes de fase orgánica y de fase acuosa en diferentes relaciones volumétricas. Como fase acuosa se empleó una disolución de ácido sulfúrico con 7,44 g/L de Cr(III) y de pH 1,54. Alcanzado el equilibrio se separaron las fases y se determinó el pH y la concentración de Cr(III) en la fase acuosa. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla I. En ella se observa que se producen simultáneamente la neutralización de la fase acuosa y la extracción del Cr(III); al aumentar la relación de fases O/A aumenta el pH de la fase acuosa así como el coeficiente de distribución. Se aprecia que para una relación de fases igual a 1, el valor del pH es 6,45, consiguiéndose la total extracción del Cr(III); al seguir aumentando la relación de fases se consigue aumentar el pH de la fase acuosa y se obtienen valores del coeficiente de distribución anormales. Puesto que el coeficiente de distribución se ha determinado por la expresión:

$$D = \frac{c_0 - c_1}{\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{ac}}}} \quad [1]$$

TABLA I.– Efecto de la relación de fases O/A sobre el pH en la extracción de Cr(III) con Primene 81R

TABLE I.– Effect of phase ratio O/A on pH for the extraction of Cr(III) by Primene 81R

Relación O/A	Extracto acuoso		D
	pH	[Cr(III)], g/l	
10,00	7,26	0,01	74,30*
5,00	7,17	0,01	148,60*
2,50	7,05	0,01	297,20*
2,00	7,01	0,01	743,00*
1,00	6,45	0,01	23,86
0,67	5,30	0,44	23,86
0,50	4,52	1,20	10,40
0,40	4,40	1,50	9,90
0,20	4,11	2,72	8,68
0,10	3,13	4,75	5,66
0,00	1,54	7,44	0,00

* La extracción es completa, por lo que el valor de D pierde su significado.

donde:

c_0 = Concentración inicial de Cr(III) en la fase acuosa.

c_1 = Concentración de Cr(III) en el extracto acuoso.

V_{org} = Volumen final de la fase orgánica.

V_{ac} = Volumen final de la fase acuosa.

A partir de pH 6,45, el valor de c_0/c_1 permanece constante, mientras que aumenta el valor de $V_{\text{org}}/V_{\text{ac}}$, lo que origina un descenso de D.

3.3.2. Efecto de la variación del pH por la adición de un agente neutralizante

Se llevaron a cabo ensayos análogos a los realizados en el apartado 3.3.1. Alcanzado el equilibrio se adicionó NaOH 1 N ó H₂SO₄ 2 N con el fin de modificar el pH final de la fase acuosa. A continuación, se pusieron en contacto con agitación ambas fases y, restablecido el equilibrio, se separaron las mismas. Dado que en algunos casos se observó la formación de un precipitado de hidróxido de cromo(III), no se determinó la concentración de cromo en el extracto acuoso, procediéndose únicamente a la determinación del pH final y a la observación cualitativa del fenómeno producido. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla II. Si se comparan estos resultados con los que aparecen en la tabla I se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- El compuesto Cr(III)-Primene 81R formado en la extracción es muy estable, y no se descompone por la adición de un ácido.
- Cuando en el extracto acuoso existe Cr(III), el aumento artificial del pH mediante la adición de un agente de neutralización diferente al propio agente de extracción, la amina Primene 81R, produce la precipitación del Cr(III) presente en la fase acuosa y no su extracción. Por lo tanto, el aumento del pH necesario para alcanzar el valor que permite llevar a cabo la extracción se debe realizar mediante adición de la fase orgánica empleada como extractante.

Según lo indicado se puede concluir que es conveniente operar con un exceso de agente extractante, es decir, con valores elevados de la relación de fases O/A, y ajustar previamente el valor del pH de la disolución acuosa para evitar que el pH final sea excesivamente alto.

3.3.3. Isotermas de extracción

En la figura 7 se muestran las isotermas de extracción a 25 °C para diferentes valores del pH.

TABLA II.— Efecto de la adición de neutralizante sobre el pH en la extracción de Cr(III) con Primene 81R

TABLE II.— Effect of neutralizing agent addition on pH for the extraction of Cr(III) by Primene 81R

Relación O/A	Extracto acuoso pH	Adición de		pH corregido	Observaciones
		NaOH	H ₂ SO ₄		
10,00	7,26	—	Sí	6,70	Desaparición fase acuosa
5,00	7,17	—	Sí	4,04	No existe Cr(III) en fase acuosa
2,50	7,05	—	Sí	4,21	No existe Cr(III) en fase acuosa
2,00	7,01	—	Sí	4,90	No existe Cr(III) en fase acuosa
1,00	6,45	—	Sí	5,30	No existe Cr(III) en fase acuosa
0,50	4,52	Sí		5,08	No existe Cr(III) en fase acuosa
0,40	4,40	Sí		5,02	Cr(OH) ₃ precipitado
0,20	4,11	Sí		4,56	Cr(OH) ₃ precipitado
0,10	3,13	Sí		4,30	Cr(OH) ₃ precipitado

El pH final constante se consiguió por adición de NaOH 1 N ó H₂SO₄ 2 N; debido a la precipitación del hidróxido de cromo(III) no se han podido obtener resultados para valores de pH superiores a 6. Se aprecia claramente el marcado efecto que ejerce el pH sobre las isotermas de extracción; la isoterma de pH 5 posee la clásica forma en “S”, que se distorsiona rápidamente al aumentar el pH.

3.4. Reextracción en el sistema Cr(III)/Primene 81R

Tomando en consideración el conocimiento que se tiene sobre el uso de disoluciones alcalinas como agentes de reextracción del Fe(III) presente en disoluciones de Primene 81R, se ha utilizado el NaOH como agente de reextracción para el Cr(III).

La fase orgánica cargada con Cr(III) empleada se obtuvo poniendo en contacto en varias etapas volúmenes iguales de fase orgánica (Primene 81R + isodecanol + queroseno) y fase acuosa con 10,1 g/L de Cr(III) y pH 2,0 obtenido por adición de ácido sulfúrico. El pH final de los extractos acuosos en

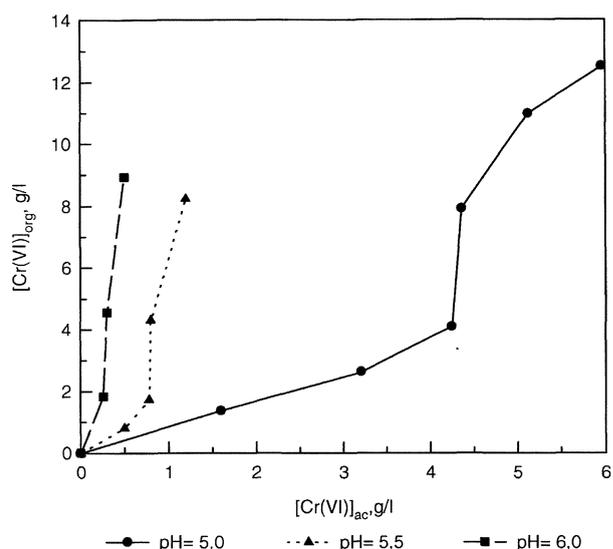


FIG. 7.— Isotermas de extracción del par Cr(VI)/Primene 81R en función del pH.

FIG. 7.— Extraction equilibrium isotherms of Cr(VI)/Primene 81R pair as a function of pH.

cada etapa fue de 4, conseguido por la adición cuidadosa de NaOH 2 N, para evitar la precipitación del hidróxido de cromo(III). La concentración de Cr(III) en la fase orgánica cargada se determinó por reextracción hasta agotamiento con ácido clorhídrico 5 N y posterior análisis del reextracto acuoso por espectrofotometría de absorción atómica.

3.4.1. Efecto del pH sobre la reextracción

Se pusieron en contacto volúmenes iguales de fase orgánica con 5,5 g/L de Cr(III) y disoluciones acuosas de ácido sulfúrico o de NaOH de concentración o pH conocidos. El proceso de reextracción se dio por finalizado cuando el pH del reextracto acuoso tomaba un valor prefijado, lo que se conseguía por adición de ácido sulfúrico o de NaOH. Concluido el proceso, se separaban las fases y se determinaba el pH de la fase acuosa y su concentración en Cr(III); si en la fase acuosa existía precipitado, se procedía a su redisolución por adición de ácido sulfúrico. El contenido residual de Cr(III) en la fase orgánica se determinó por balance. El tiempo de contacto entre fases fue de 15 min. Con el fin de minimizar la formación de *crud*s, los ensayos se realizaron de forma que la fase continua era la orgánica, tal y como recomiendan De Juan (7) y Perales (8).

En la figura 8 se representa el porcentaje de Cr(III) reextraído en función del pH. Se observa que la reextracción del Cr(III) es claramente efectiva cuando el pH final es básico, y el rendimiento de reextracción aumenta considerablemente al aumentar el pH; en el reextracto acuoso, el cromo

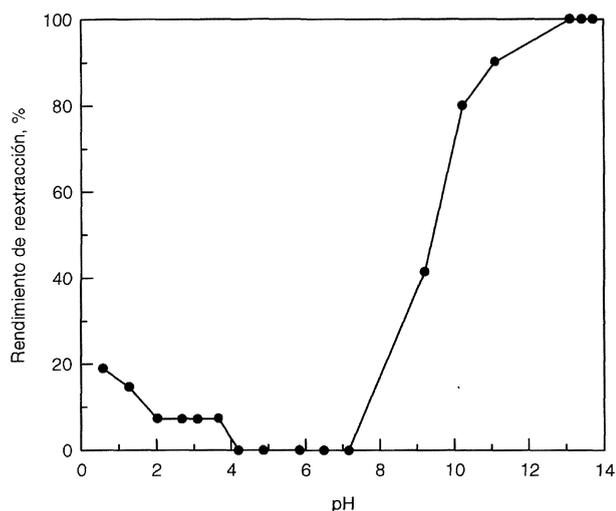


FIG. 8.— Efecto del pH sobre el rendimiento de reextracción del par Cr(III)/Primene 81R.

FIG. 8.— *Effect of pH on stripping yield of Cr(III)/Primene 81R pair.*

se encuentra precipitado como hidróxido de cromo(III). Para que se produzca la reextracción total del Cr(III) es necesario que exista álcali libre en la disolución acuosa, tal como ocurre en el caso del sistema Fe(III)-Primene 81R.

3.5. Extracción en el sistema Cr(VI)/Primene 81R

3.5.1. Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución

Se operó siguiendo dos metodologías diferentes:

- Empleando disoluciones acuosas con diferentes valores del pH. Puesto que en todos los ensayos la relación de fases fue 1, el pH final de equilibrio dependía del pH inicial de la fase acuosa.
- Empleando una disolución acuosa de pH constante y ajustando el pH final de equilibrio por adición de ácido sulfúrico 4 N. La relación de fases empleada fue 1.

La concentración de Cr(VI) en la fase acuosa se determinó por valoración iodométrica con tiosulfato sódico, y su concentración en la fase orgánica se calculó mediante balance.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 9. Se aprecia que la extracción del Cr(VI) se debe realizar en medio ácido, aumentando el coeficiente de distribución al disminuir el pH final de equilibrio entre fases; a partir de pH 8,5 prácticamente no existe extracción. La pendiente de la curva obtenida entre pH = 2 y pH = 5 es menor que la observada para los restantes valores de pH ácido; este hecho se puede deber a que el ion realmente

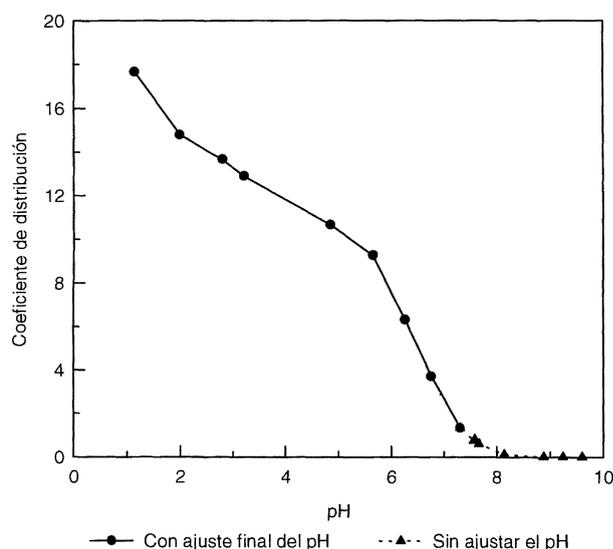


FIG. 9.— Efecto del pH sobre el coeficiente de distribución del Cr(VI) con Primene 81R en medio sulfato.

FIG. 9.— *Effect of pH on the distribution coefficient of Cr(VI) by Primene 81R in sulphate medium.*

extraído por el Primene 81R es el anión dicromato, tal como indica Amer (9), y en la zona de pH reseñada dicho anión se encuentra en equilibrio con el anión cromato, por lo que existe una competencia entre ambos por el reactivo de extracción.

3.5.2. Cinética de extracción

La cinética de extracción se estudió agitando volúmenes iguales de fases orgánica y acuosa a temperatura ambiente. Como fase acuosa se empleó una disolución de ácido sulfúrico de pH 3,76 con 20,55 g/L de Cr(VI) como dicromato potásico. En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos. Se comprueba que el proceso de extracción del Cr(VI) por el Primene 81R transcurre rápidamente, de forma que el equilibrio de extracción se alcanza a los 60 s.

3.5.3. Isotermas de extracción

Se han determinado las isotermas de extracción sin llevar a cabo el ajuste final del pH, así como ajustando el pH final de la fase acuosa en los valores 5,0 y 3,0. Como fase acuosa se empleó una disolución de ácido sulfúrico de pH 3,74 y 20,55 g/L de Cr(VI) en forma de dicromato potásico. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 11; se observa que la saturación de la fase orgánica es independiente del pH, y se alcanza cuando la concentración de Cr(VI) en dicha fase es 18-19 g/L.

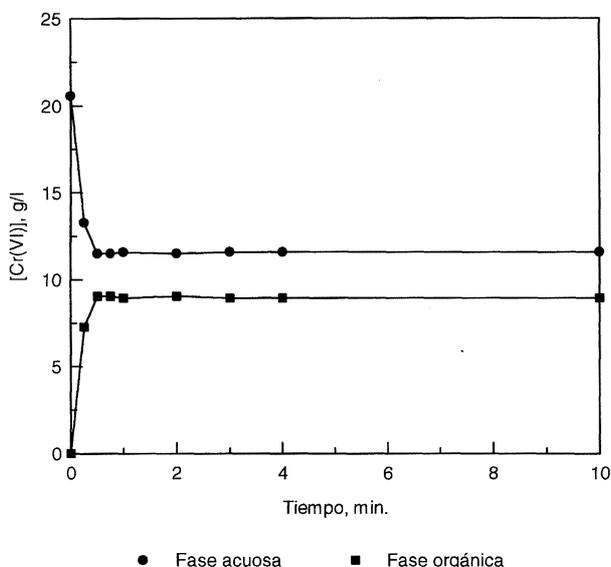


FIG. 10.— Cinética de extracción del Cr(VI) con Primene 81R en medio sulfato.

FIG. 10.— Extraction kinetics of Cr(VI) by Primene 81R in sulphate medium.

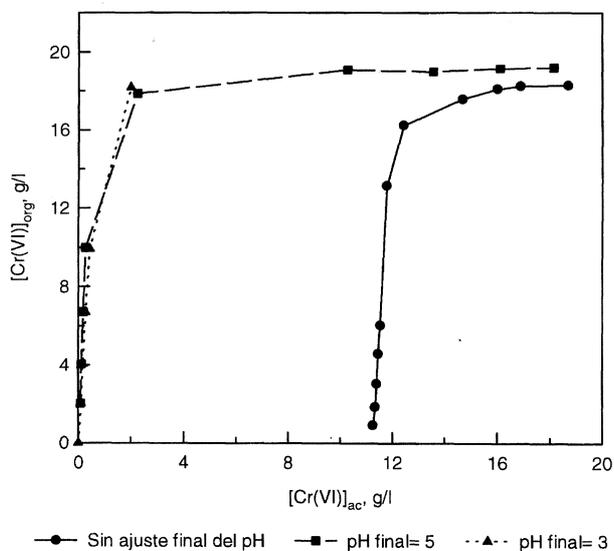


FIG. 11.— Isothermas de extracción del par Cr(VI)/Primene 81R en medio sulfato.

FIG. 11.— Extraction equilibrium isotherms of Cr(VI)/Primene 81R pair in sulphate medium.

También se pudo apreciar que cuando la concentración de Cr(VI) en la disolución acuosa era baja, del orden de 10-11 g/L, no se producía extracción si el pH de equilibrio era 7 o ligeramente básico; sin embargo, si el pH de operación era ácido, se podía extraer totalmente el Cr(VI) aun partiendo de disoluciones acuosas diluídas. Por ello, como era de esperar, la extracción del Cr(VI) por el Primene 81R debe llevarse a cabo a pH ácido.

3.6. Reextracción en el sistema Cr(VI)-Primene 81R

3.6.1. Influencia de la concentración de NaOH

Los ensayos necesarios para estudiar la influencia de la concentración de NaOH en el proceso de reextracción se realizaron equilibrando a temperatura ambiente volúmenes iguales de ambas fases; la fase orgánica contenía 21,15 g/L de Cr(VI), y las fases acuosas estaban compuestas por disoluciones de hidróxido sódico de concentración variable.

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos así como algunas observaciones realizadas. Cuando se utilizan disoluciones de NaOH de concentración igual o menor a 0,6 N, se obtienen disoluciones acuosas limpias de color anaranjado debido a la presencia de Cr(VI); la cantidad de cromo reextraído aumenta al aumentar la concentración de la disolución de NaOH empleada. Para disoluciones de NaOH de concentración comprendida entre 0,8 y 3,0 N se forman emulsiones estables motivadas por la presencia de un precipitado de color verde, posiblemente de hidróxido de cromo(III). Si la concentración de la disolución de hidróxido de sodio es mayor o igual a 4,0 N, se recupera una disolución limpia de color verde en la que coexisten Cr(VI) y

TABLA III.— Efecto de la concentración de NaOH en la reextracción de Cr(VI) con Primene 81R

TABLE III.— Effect of the concentration of NaOH on the stripping of Cr(VI) by Primene 81R

Disolución de reextracción		Reextracto acuoso		Observaciones
pH	[NaOH], moles/l	pH	[Cr], g/L	
7,0		5,41	0,74	Naranja
10,0		5,32	0,64	Naranja
11,0		5,26	0,86	Naranja
12,0		5,45	0,86	Naranja
13,2		6,52	2,56	Naranja
—	0,2	7,13	5,54	Naranja
—	0,5	7,87	11,56	Naranja
—	0,6	8,11	14,04	Naranja
—	0,8	12,86		Coagulación-Verde
—	1,0	13,33		Coagulación-Verde
—	2,0	—		Coagulación-Verde
—	3,0	—		Ligero precipitado verde
—	4,0	>14,0	[Cr(VI)]=13,21 [Cr] _{total} =18,00	Verde

Cr(III). De esta forma, se ha considerado conveniente estudiar la reextracción empleando una disolución de NaOH 4 N.

3.6.2. Curva de equilibrio de reextracción de Cr(VI) con NaOH 4 N

La curva de equilibrio de reextracción de Cr(VI) con NaOH 4 N se determinó a temperatura ambiente agitando distintas relaciones de fases orgánicas, con 21,15 g/L de Cr(VI), y acuosa. Una vez alcanzado el equilibrio se determinó el pH y la concentración de Cr(VI) y de cromo total en la fase acuosa; por balance se calculó el cromo residual en la fase orgánica. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 12; no se han empleado relaciones de fases O/A mayores a 1 debido a que se produce la gelificación del reextracto acuoso, lo que impide la separación de fases.

Como se puede observar, una parte del cromo se reextrae como Cr(III), lo que explica la formación de geles cuando su concentración aumenta en la fase acuosa. La proporción de Cr(VI) que se reduce a Cr(III) es prácticamente constante y se sitúa en torno al 30 % del cromo total reextraído. Se entiende que este fenómeno es totalmente negativo para la aplicación industrial de la extracción con Primene 81R a la recuperación del Cr(VI), ya que supondría la pérdida correspondiente de fase orgánica y de reactivo.

4. CONCLUSIONES

Se han estudiado los procesos de extracción y reextracción en los sistemas Cr(VI)/TBP, Cr(III)/

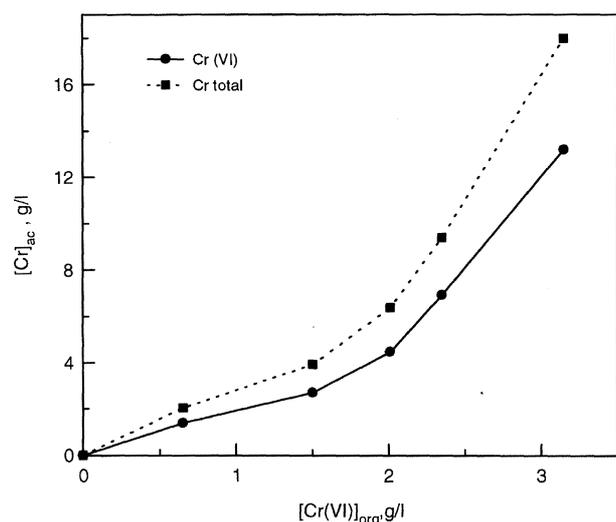


FIG. 12.— Isoterma de reextracción del par Cr(VI)/Primene 81R con NaOH 4 N.

FIG. 12.— Stripping equilibrium isotherm of Cr(VI)/Primene 81R pair with NaOH 4 N.

Primene 81R y Cr(VI)/Primene 81R. Para que el rendimiento de extracción del Cr(VI) sea aceptable cuando se emplea TBP como agente de extracción, la fase orgánica debe estar formada prácticamente por TBP puro, y la fase acuosa debe poseer una acidez libre en ácido sulfúrico entre 0,5 y 2 N. La velocidad del proceso es rápida y el cromo se reparte entre ambas fases. La reextracción del cromo se puede realizar con disoluciones de NaOH, y el rendimiento de reextracción depende de la concentración en NaOH de la disolución empleada. El máximo rendimiento se alcanza con una disolución 1 N en NaOH y la fase acuosa posee una gran capacidad de carga de Cr(VI).

El Primene 81R se puede utilizar para extraer el Cr(III) de disoluciones acuosas. El empleo de esta amina produce la neutralización del ácido presente en la fase acuosa y la extracción del Cr(III). El proceso se ve favorecido cuando el pH final se sitúa alrededor de 6. Este pH se debe alcanzar por adición de fase orgánica, ya que la adición de un agente neutralizante externo (NaOH, NH₃, etc.) produce la precipitación de hidróxido de cromo(III) en la fase acuosa. La reextracción se puede llevar a cabo con disoluciones de NaOH; el rendimiento de reextracción aumenta considerablemente al aumentar el pH, y si el pH final es básico, el Cr(III) se encuentra precipitado como hidróxido.

El Cr(VI) también es extraído por el Primene 81R. En este caso la extracción se debe realizar a pH ácido, aumentando el rendimiento del proceso al disminuir el pH. Al igual que con el Cr(III), la cinética del proceso es rápida. Como en el caso del Cr(III), el NaOH se puede emplear como agente de reextracción del Cr(VI). Para que el rendimiento de reextracción sea considerable se deben emplear disoluciones de NaOH de concentración igual o mayor a 4 N; en este caso, se obtiene una disolución donde el 30 % del cromo reextraído se encuentra como Cr(III).

REFERENCIAS

- (1) RITCEY, G.M. y ASHBROOK, A.W. Solvent extraction (Tomo II). Elsevier. Londres, 1979: 190.
- (2) SEKINE, T. y HASEGAWA, Y. Solvent extraction chemistry. Dekker. Nueva York, 1977: 571.
- (3) AREND, K.H. y SPECKER, H. Z. Anorg. Allgem. Chem., 333 (1-3), 1964: 18-24.
- (4) General Mills, Chemical Division. Hoja de datos Vademecum, CDS 1960: 3-60.
- (5) ALGUACIL, F.J., AMER, S. y LUIS, A. Rev. Metal. Madrid, 22 (4), 1986: 253-260.
- (6) ALGUACIL, F.J., AMER, S. y LUIS, A. Rev. Metal. Madrid 22 (5), 1986: 296-301.
- (7) DE JUAN, D., DE JUAN, J. y LOZANO, L.J. Rev. Metal. Madrid 28 (2), 1992: 98-111.
- (8) PERALES, A. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Murcia, 1993.
- (9) AMER, S. Rev. Metal. Madrid, 16 (5), 1980: 291-303.