

Annex B – Separació de crom hexavalent

ÍNDIX

B.1. EXTRACCIÓ LÍQUID-LÍQUID	3
B.1.1. Extracció solvent en solucions àcides	3
B.2. EXTRACCIÓ CLOUD-POINT	5
BIBLIOGRAFIA	8



B.1. Extracció líquid-líquid

L'extracció líquid-líquid consisteix en posar una barreja líquida en contacte amb un segon líquid miscible, que selectivament extrau un o més dels components de la mescla. Aquest sistema es fa servir molt pel refinat d'olis lubricants i de dissolvents, a l'extracció de productes que contenen sofre i en l'obtenció de ceres parafíniques.

El líquid que es fa servir per a extraure part de la mescla ha de ser insoluble per als components primordials. Després de posar en contacte el dissolvent i la mescla s'obtenen dues fases líquides que reben els noms d'extracte i refinat.

Els llots i líquids residuals acumulats al fons del decantador o de la torre són els residus del procés.

Per a utilitzar l'extracció solvent per a la separació de metalls, és necessari tenir primer els metalls dissolts en una solució aquosa. Començant amb un material de rebuig sòlid, el tractament inicial és per tant un procediment que lixivia per proporcionar una solució aquosa de la que els metalls es poden recuperar. Els ions metàl·lics dissolts, junts amb d'altres ions en dissolució, interactuen entre ells de diverses formes. En general, les diferents associacions tenen lloc entre ions de signe contrari, i el mètode més comú utilitzat per a descriure les reaccions és la formació de complexos.

La interacció entre els ions es considera com un equilibri iònic. El producte resultant d'aquesta associació entre dos ions individuals s'anomena espècie complexa, i l'extensió en què aquestes espècies complexes tenen lloc s'expliquen en termes de constants d'equilibri.

És important assenyalar la importància de la velocitat de reacció en una operació de lixiviació, ja que la temperatura feta servir és relativament baixa i molts factors es convinen per a mantenir la velocitat baixa. Les variables més importants en els sistemes aquosos són el pH i el potencial redox, juntament amb la concentració del metall. La oxidació es fa servir moltes vegades per a fer que el sòlid estigui lixiviat inestable respecte a la dissolució, i així es promou la dissolució.

B.1.1. Extracció solvent en solucions àcides

La extracció de molts metalls amb un extractant àcid (H^+R) és dependent del pH, de forma que, en general, com més baix sigui el pH, més baixa és l'extracció del metall. En altres paraules, el % d'extracció decreix amb la baixada del pH. A més, l'extracció de cada ió



metàl·lic (M^{n+}) allibera n ions d'hidrògen (H^+), de l'extractant H^+R . Això significa que el pH decreix amb l'extracció, de forma que decreix la transferència del metall al solvent orgànic. Així doncs, quant més metall hi hagi a la solució i quanta més àcida hi hagi, l'extracció és menor, independentment del número de passos realitzats.

Per tal d'obtenir una capacitat d'extracció major (transferència neta) i evitar així la influència dels ions H^+ alliberats, es realitza una neutralització simultànea amb NaOH directament en el mesclador. A vegades controlar el pH inclou la utilització d'extractants àcids en forma alcalina (NH_4^+R) o neutra (Na^+R).

EXTRACCIÓ DE Cr (VI) DEL PROCÉS DE TRACTAMENT DE SUPERFÍCIES

El cromat hexavalent encara es fa servir dins de la indústria per tal de tenir un control de les condicions de corrosió i per a altres requeriments en l'acabat de superfícies. Cr (VI) és tòxic i el seu control comporta un cost molt dur i car.

Recentment, un procés d'extracció solvent per a la recuperació de crom hexavalent d'un procés d'acabament de superfícies, el sistema A-LLX, ha estat demostrat exitosament. La concentració de Cr (VI) en el refinat és suficientment baixa ($\approx 0.1 \text{ mg.dm}^{-3}$) per a descarregar-lo en les aigües superficials.

L'extractant selectiu utilitzat per a separar el Cr (VI) és una amina terciària (Alamine 336). El mecanisme d'extracció comporta aparellament d'ions entre l'amina i l'ió dicromat, $HCrO_4^-$. Després de l'extracció, l'extractant del Cr (VI)-loaded és rentat amb un àlcali per a produir un strip liquor, amb un contingut del 2% de Cr (VI). Aquesta solució es pot reciclar.

Els inconvenients a assenyalar a l'hora de plantejar-se fer servir aquest mètode per a l'extracció de crom hexavalent en el present projecte són, bàsicament, l'alt cost i un temps de preparació excessiu, entre d'altres.



B.2. Extracció cloud-point

La tècnica d'extracció cloud point (CPE) es basa en el fenomen de fase que mostren alguns sistemes micel·lars organitzats: mitjançant una alteració apropiada de les condicions experimentals (canvi de pressió o de temperatura, addició d'una sal o un altre additiu, etc.), s'aconsegueix la separació d'una solució micel·lar aquosa d'un agent a separar en una fase concentrada contenint la majoria d'aquest agent (fase del coacervato), i una solució aquosa diluïda contenint monòmers de l'agent a una concentració molt propera a la cmc (concentració micel·lar crítica).

L'extracció de ions de metalls de transició es realitza mitjançant la utilització de surfactants no iònics. En concret, es tracta del polioxietilè(7.5)nonilpentil èter (PONPE-7.5). Els principals avantatges de l'extracció cloud-point de metalls iònics inclouen la simplicitat del procediment d'extracció i la possibilitat d'obtenir factors de preconcentració alts amb un rang des de 10 a 100, possibilitant així el desenvolupament de mètodes analítics per a la determinació d'ions metàl·lics amb concentracions molt baixes.

Aquesta tècnica (CPE) de separació i preconcentració està esdevenint una aplicació molt important i pràctica en la utilització de surfactants a l'àmbit de la química analítica. La CPE ofereix molts avantatges com a mètode de preconcentració, tals com cost baix, seguretat, i una alta capacitat de concentrar una gran varietat d'analits de naturalesa molt variada amb recuperacions grans i factors de concentració alts. Les solucions aquoses de la majoria de surfactants no iònics esdevenen tèrboles quan són escalfades fins a una temperatura coneguda com a cloud point. Per sobre d'aquesta temperatura, la solució micel·lar isotròpica es separa en dos fases líquides i transparents: una fase de volum molt petit i molt rica en surfactant, composta majoritàriament del surfactant més una petita quantitat d'aigua, i una fase aquosa, en equilibri amb l'anterior, que conté una concentració de surfactant propera a la seva concentració micel·lar crítica. El volum petit de la fase obtinguda amb aquest mètode rica en surfactant permet el disseny d'esquemes d'extracció que són simples, barats, d'una eficiència alta, ràpids i de toxicitat més baixa pel medi ambient que no pas aquelles extraccions que fan servir solvents orgànics. La CPE s'ha fet servir per a l'extracció i preconcentració de compostos orgànics i cations metàl·lics després de la formació de complexos solubles en aigua. Està constatat que la CPE és una tècnica efectiva de preconcentració de mostres per tal d'augmentar la



sensibilitat i selectivitat en l'espectroscopia atòmica, cromatografia líquida (HPLC) i flow injection analysis. Pel que fa a la HPLC, aquesta tècnica s'ha fet servir per a compostos orgànics (hidrocarbons aromàtics policíclics).

L'especiació de traces d'elements ha esdevingut important en la dècada passada a causa de l'impacte a la química ambiental, ecotoxicologia, toxicologia clínica i menjar industrial. L'element crom es manifesta en mostres d'origen natural en dos estats de valència relativament estables; Cr(III) i Cr(VI), que exerceixen efectes bastant diferents sobre els sistemes biològics. El Cr(III) és un component essencial amb un paper molt important al metabolisme de la glucosa, lípids i proteïnes, mentre que el Cr(VI) té un efecte totalment advers a la vida dels organismes. El Cr(VI) pot penetrar fàcilment la paret de la cel·la i exercir la seva influència negativa a la cel·la mateixa, essent també la causa de moltes malalties de càncer. El crom és molt utilitzat a la indústria, i com a inhibidors de la corrosió utilitzats a les canonades d'aigua que constitueixen una font potencial de Cr(VI) i Cr(III) en el sistema de distribució d'aigua potable. Les fonts de Cr(VI) i Cr(III) s'han de controlar per tant, i això exigeix tècniques d'especiació amb selectivitat suficient i sensibilitat alta. Els mètodes d'especiació de Cr implicaven un pas de separació amb la cromatografia d'ions abans de la detecció o coprecipitació, l'extracció solvent utilitzant diferents reactius, extracció sòlida amb sorbents, electrodeposició de Cr(VI) en un forn de grafit, etc. Alguns mètodes electroquímics i fotomètrics utilitzats patien tant de límits de detecció alts i interferència nombrosa o reproduïbilitat baixa. La CPE va ser descrita com un pas de preconcentració per a l'especiació de Cr abans de la detecció per flama d'espectrometria d'absorció atòmica i espectrofluorimetria. Fins ara, el plasma inductivament associat (ICP) és la tècnica més sensible. Tanmateix, aquesta instrumentació és molt cara. HPLC per a l'especiació de Cr(III) i Cr(VI) ha estat documentada. Tot i així, la utilització de CPE com un pas de preconcentració per a l'especiació HPLC de traces de Cr(III) i Cr(VI) no ha estat probada abans.

Els dos mètodes escollits per a portar a terme l'extracció de crom hexavalent d'una forma experimental són la precipitació, per una banda, i la separació selectiva mitjançant resines d'intercanvi iònic. Els dos mètodes escollits són els que presenten menys dificultat tecnològicament parlant, cosa que influeix directament en el cost final del projecte. En el cas d'extracció líquid-líquid i d'extracció cloud-point, el equip a fer servir són molt més cars.

Per una banda, la precipitació és un mètode molt senzill en el que a utilització d'equipament es refereix. I per l'altra, i tal i com s'exposa més endavant, és un mètode que presenta la possibilitat de fer servir com a agents precipitant subproductes d'altres processos industrials, cosa que afavoreix clarament l'objectiu d'incloure de la millor manera possible el present projecte dins del marc de l'ecologia industrial.



Pel que fa a les resines d'intercanvi iònic, la seva utilització, tal i com ja s'ha assenyalat a l'apartat 7.3, és molt extensa en el que a extracció de crom d'aigües residuals de processos industrials es refereix. És bàsicament aquest motiu el que ha impulsat a escollir aquesta com la millor segona opció per a portar-la a terme d'una forma experimental. A més a més, la dificultat tecnològica que suposa realitzar els altres dos mètodes ha acabat per influir d'una manera determinant.



Bibliografia

- [1] AN-NA TANG, DONG-QING JIANG, SHAN-WEI WANG, XIU-PING YAN, *Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(IV) in aqueous solutions*. febrer 2004, p. 183-188.
- [2] ENCYCLOPEDIA OF ANALYTICAL SCIENCE, *Solvent Extraction Principles*. Vol 2, 2005.

