



Escola Politècnica Superior  
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

# PROJECTE FI DE CARRERA

**TÍTOL:** ELIMINACIÓN DE BORO POR EXTRACCIÓN Y MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS UTILIZANDO TMPD

**AUTOR:** Lluís Guisado Riesco

**TITULACIÓ:** Ingeniería Técnica Industrial, especialidad en Química Industrial

**DIRECTOR:** Agustí Fortuny Sanroma

**DEPARTAMENT:** Ingeniería Química

**DATA:** 29 de enero del 2010

Aquest Projecte té en compte aspectes mediambientals:  Sí  No

## PROJECTE FI DE CARRERA

### RESUM (màxim 50 línies)

Este proyecto en cuestión trata de la eliminación del boro a través de procesos de extracción los cuales son, extracción líquido-líquido y membranas líquidas soportadas.

En la realización del proceso de extracción líquido-líquido mediante una serie de experimentos, se han utilizado los siguientes extractantes, modificadores de fases y disolventes orgánicos: *2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanodiol (TMPD)*, *2-Ethyl-1,3-hexanodiol (EHD)*, *Fosfato de tributilo (TBP)*, *Decanol* y *Queroseno*.

La concentración o volumen de estos compuestos se ha ido variando, para obtener datos que aporten una base para la realización y mejora de la extracción del boro, mediante las membranas líquidas soportadas.

Una vez escogida la composición de la fase orgánica más optima, se ha procedido ha efectuar el proceso de membrana líquida soportada a través de, como el propio nombre indica, una membrana líquida soportada bañada en la fase orgánica, colocada entre dos celdas de extracción que contendrán las fases optimas de alimentación y de stripping.

A partir de datos obtenidos del proceso de membranas, se encuentra la permeabilidad de cada membrana, para observar si el sistema funciona en valores aceptables.

Finalmente, los datos extraídos de los experimentos de la extracción líquido-líquido, han servido como base para construir un modelo matemático del boro, que permita conocer las condiciones de trabajo de cualquier situación de extracción del boro, con los compuestos utilizados en este proyecto.

### Paraules clau (màxim 10)

Extracción líquido-líquido	Membrana líquida soportada	TMPD	Boro
Constante de extracción	Permeabilidad	Stripping	Decanol
Azomethine H			

# Indice

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. EL BORO</b> .....	<b>4</b>
2.1. Historia.....	4
2.2. Naturaleza .....	4
2.3. Obtención .....	4
2.4. Propiedades físicas y químicas .....	5
<b>2.4.1. Las propiedades físicas</b> .....	<b>5</b>
<b>2.4.2. Las propiedades químicas</b> .....	<b>5</b>
2.5. Compuestos.....	6
<b>2.5.1. Boruros</b> .....	<b>6</b>
<b>2.5.2. Trihaluros de boro</b> .....	<b>6</b>
<b>2.5.3. Nitruro de boro</b> .....	<b>6</b>
<b>2.5.4. Compuestos oxigenados de boro</b> .....	<b>7</b>
2.5.4.1. Óxidos del boro .....	7
2.5.4.2. Ácido bórico.....	7
<b>2.5.5. Compuestos de boro e hidrogeno</b> .....	<b>7</b>
2.6. Toxicidad .....	8
<b>2.6.1. En los seres humanos y en animales</b> .....	<b>8</b>
<b>2.6.2. En las plantas y en cultivos</b> .....	<b>8</b>
2.7. Aplicaciones.....	8
<b>3. PROCESOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO</b> .....	<b>9</b>
3.1. Introducción .....	9
3.2. Fase acuosa .....	10
3.3. Fase orgánica.....	10
3.4. Tipos de extracción .....	11
<b>3.4.1. Extracción simple</b> .....	<b>11</b>
<b>3.4.2. Extracción repetitiva</b> .....	<b>12</b>
<b>3.4.3. Extracción en contracorriente</b> .....	<b>12</b>
3.5. Aplicaciones de la extracción .....	12
<b>4. PROCESOS DE MEMBRANA</b> .....	<b>13</b>
4.1. La membrana.....	13
4.2. Las membranas líquidas.....	13
<b>4.2.1. Las membranas de volumen</b> .....	<b>14</b>
<b>4.2.2. Las membranas líquidas emulsionadas</b> .....	<b>14</b>
<b>4.2.3. Las membranas líquidas inmovilizadas o soportadas</b> .....	<b>14</b>
4.2.3.1. Configuraciones .....	14
4.2.3.1.1. Membranas líquidas soportadas en lámina fija .....	14
4.2.3.1.2. Membranas líquidas soportadas en un modulo de fibras huecas. ....	15
4.2.3.1.3. Membranas líquidas soportadas en dos módulos de fibras huecas .....	15
4.2.3.1.4. Otros.....	15
4.2.3.2. Aplicaciones.....	15
<b>5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>16</b>
5.1. Extracción Líquido-Líquido del Boro.....	16
<b>5.1.1. Material utilizado</b> .....	<b>16</b>
<b>5.1.2. Equipamiento</b> .....	<b>16</b>
<b>5.1.3. Reactivos</b> .....	<b>16</b>
<b>5.1.4. Procedimiento</b> .....	<b>17</b>
<b>5.1.5. Método de análisis del Azomethine H</b> .....	<b>18</b>
5.1.5.1. Preparación de las disoluciones.....	18
5.1.5.2. Elaboración de los patrones y de las muestras a analizar .....	19
<b>5.1.6. Experimentos realizados y resultados obtenidos.</b> .....	<b>19</b>
5.1.6.1. Extracción con TMPD y EHD.....	19
5.1.6.2. Extracción variando la concentración del TMPD.....	21
5.1.6.3. Isoterma de extracción.....	22

## Indice

---

5.1.6.4.	Efecto del Decanol.....	24
<b>5.1.7.</b>	<b>Modelización de la extracción liquido-liquido .....</b>	<b>25</b>
5.1.7.1.	Determinación de la estequiometria de la reacción y del coeficiente estequiometrico .....	25
5.1.7.2.	Determinación de las constantes de extracción.....	28
5.2.	Membranas Liquidas Soportadas.....	33
5.2.1.	Material utilizado .....	33
5.2.2.	Equipamiento.....	33
5.2.3.	Reactivos.....	34
5.2.4.	Procedimiento .....	34
5.2.5.	Método de análisis del Azomethine H.....	35
5.2.6.	Experimentos realizados y resultados obtenidos .....	35
5.2.7.	Modelización de las membranas liquidas soportadas .....	36
6.	CONCLUSIONES GENERALES.....	41
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	42
8.	ANEXOS.....	43

### **1. INTRODUCCIÓN**

En este proyecto, se ha estudiado la eliminación del boro de soluciones acuosas por medio de diferentes experimentos, para conocer un método eficaz que permita limpiar efluentes contaminadas con boro que puedan afectar al medio ambiente y a los seres humanos.

Por ello, se ha escogido dos métodos eficaces y útiles en la industria, la extracción líquido-líquido y las membranas líquidas soportadas, que consisten en encontrar las condiciones y los compuestos óptimos para la eliminación del boro en diferentes situaciones.

En primer lugar, el estudio de la extracción líquido-líquido ha sido realizado en base a una serie de ensayos, los cuales han aportado datos importantes sobre el comportamiento de los diferentes compuestos pertenecientes de la fase receptora en relación al boro. Estos compuestos han sido elegidos por sus resultados óptimos en el tratamiento del boro por medio de operaciones de extracción, stripping y lavado en diferentes experimentos.

Una vez conseguido los valores experimentales de la extracción líquido-líquido, se ha procedido a elaborar un modelo matemático del boro que permite conocer los valores de extracción en cualquier condición de trabajo, sin necesidad de realizar el experimento en cuestión.

En segundo lugar, el estudio de las membranas líquidas soportadas se ha ejecutado en base a los datos más óptimos obtenidos en la extracción líquido-líquido a través de, una serie de experimentos que consisten en poner en contacto la fase de alimentación con la fase del stripping, por medio de una membrana líquida soportada bañada en la fase orgánica escogida.

Acabado el proceso experimental de las membranas, se ha confeccionado un modelo del proceso que permite conocer la permeabilidad de cada ensayo realizado en las condiciones seleccionadas, para descubrir si las membranas líquidas soportadas son en definitiva, un sistema de extracción óptimo en la eliminación del boro.

## 2. EL BORO

### 2.1. Historia

Los compuestos del boro, B, como el ácido bórico,  $H_3BO_3$ , y el bórax,  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ , se conocen probablemente desde los tiempos de los egipcios y más tarde fueron sustancias familiares para los alquimistas árabes. Durante bastante tiempo la composición química de estos cuerpos permaneció ignorada. Hasta que en 1808, Gay-Lussac y Thenard consiguieron aislar el boro en forma de polvo y de escasa pureza, reduciendo el ácido bórico por acción del potasio.

En 1909, Weintraub obtuvo por primera vez boro fundido, al calentar una mezcla de  $BCl_3$  e  $H_2$  con un arco de corriente alterna.

El nombre de este elemento proviene, probablemente, del término árabe “buracq” que significa fundente.

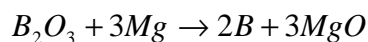
### 2.2. Naturaleza

La presencia del boro en la naturaleza como elemento es escasa, alrededor de 3g por tonelada de la corteza terrestre. Por consiguiente, el modo de encontrar boro en el ecosistema es por medio de sus compuestos. El compuesto más abundante del boro es la *turmalina*, que es un mineral aluminosilicato que contiene alrededor de un 10% de boro. Pero la fuente principal de obtención de boro es el bórax, que se logra por medio de la erosión de minerales silicados, como la *turmalina*, que acaban formando yacimientos de boratos en regiones áridas.

El ácido bórico, la kernita ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ), el boronatrocalcita ( $NaBO_2 \cdot CaB_4O_7 \cdot 8H_2O$ ) y la colemanita ( $2CaO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) son también compuestos importantes del boro en el medio ambiente.

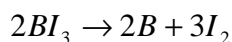
### 2.3. Obtención

El boro se puede obtener en forma amorfa e impura por medio de la reducción del tritóxido de diboro,  $B_2O_3$ , con magnesio,

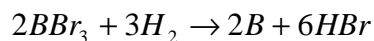


El producto resultante se lava varias veces con una base fuerte, HCl y HF, para separar los productos de partida que no han reaccionado y el MgO formado. El polvo amorfo marrón resultante contiene boro microcristalino y boruros metálicos.

Se puede obtener una forma macrocristalina de boro por descomposición térmica del  $BI_3$  a 800-1000°C.



O por reducción del  $BBr_3$  con hidrógeno a 1300°C



### 2.4. Propiedades físicas y químicas

#### 2.4.1. Las propiedades físicas

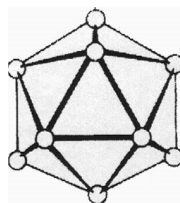
El boro como elemento, forma parte del grupo XIII junto al aluminio (Al), el galio (Ga), el indio (In) y el talio (Tl). Las propiedades físicas del boro difieren bastante a las de los otros elementos de este grupo (Tabla 1.1), en cuanto a, la dureza y al punto de fusión.

Elemento	P.f., °C	P.eb., °C	Dureza (Escala de Mohs)	Densidad g/cm <sup>3</sup>
B	2300	2550	9,3	2,4
Al	660	2500	2,9	2,7
Ga	29,8	2070	1,5	5,93
In	156	2100	1,2	7,29
Tl	449	1390	-	11,85

*Tabla 2.1. Propiedades físicas del grupo XIII.*

El boro metálico es de color negro con brillo metálico, pero es un mal conductor de la electricidad y se obtiene normalmente en forma de polvo.

El boro elemental existe en varias formas cristalinas, pero por medio de los estudios de rayos X se ha demostrado que la forma más usual del boro es la romboédrica. La forma romboédrica contiene agrupaciones de átomos de boro situados en los vértices de un icosaedro casi regular, pero forman una estructura compacta ligeramente distorsionada (Fig 1.1). La estructura del icosaedro se mantiene en muchos de los compuestos del boro.



*Figura 2.1. Estructura Icosaédrica*

Otras propiedades físicas importantes del boro se exponen a continuación en la Tabla 1.2.

Boro	
Electronegatividad	2,0
Radio Covalente (Å)	0,82
Radio Iónico (Å)	0,20
Radio Atómico (Å)	0,98
Primer Potencial de Ionización (eV)	8,30

*Tabla 2.2. Propiedades físicas*

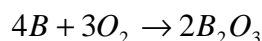
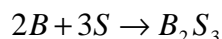
#### 2.4.2. Las propiedades químicas

El boro presenta un comportamiento de un no metal a diferencia de, los otros elementos de su mismo grupo que presentan propiedades marcadamente metálicas. Este comportamiento viene demostrado en las reacciones de estos elementos con las soluciones acuosas de ácidos y bases: el boro no reacciona con el ácido clorhídrico, pero los otros elementos de este grupo reaccionan desprendiendo hidrogeno; por otro lado, el boro es capaz de reaccionar con soluciones de álcalis a diferencia de, las sustancias más metálicas de su grupo (In y Tl).

El carácter no metálico del boro se manifiesta en la formación de boruros metálicos. Prácticamente todos los elementos metálicos forman compuestos con el boro en los que éste actúa formalmente como anión: el cinc, mercurio, talio, estaño y plomo son excepciones en cuanto a metales que no forman boruros.

## El Boro

El boro reacciona con el azufre, S, y el oxígeno a temperaturas elevadas con formación del correspondiente sulfuro y óxido.



El  $B_2Se_3$  se obtiene de la misma manera que el sulfuro.

Las otras propiedades químicas del boro se muestran en la Tabla 1.3.

Boro	
Número Atómico	5
Masa Atómica (g/mol)	10,811
Estado de Oxidación	+3
Configuración Electrónica	$ns^2 np^1$
Entalpía de fusión (kJ/mol)	22,18
Entalpía de vaporización(kJ/mol)	480
Volumen atómico (cm <sup>3</sup> /mol)	4,6

*Tabla 2.3. Propiedades químicas*

## 2.5. Compuestos

### 2.5.1. Boruros

Los boruros metálicos pueden obtenerse por combinación directa de los elementos alrededor de los 2000°C, por electrolisis de los boratos metálicos y por reducción del óxido metálico mediante una mezcla de carbono y carburo de boro ( $B_4C$ ).

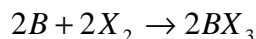
Ejemplo:



En general, los boruros son muy duros, poseen altos puntos de fusión, presentan propiedades eléctricas muy útiles y tienen una amplia variedad de estequiometrías ( $M_2B$ ,  $MB$ ,  $M_3B_4$ ,  $MB_2$ ,  $MB_6$ ...).

### 2.5.2. Trihaluros de boro

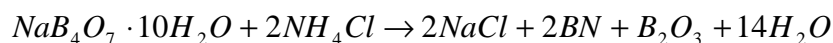
Los trihaluros de boro se forman gracias a la reacción del halógeno con el boro a unas temperaturas específicas: temperatura ambiente, 410°, 700° y 1250°C, según si X es  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  y  $I_2$ , respectivamente.



Los haluros de boro son unos de los ácidos de Lewis mas fuertes que se conocen y reaccionan con las bases de Lewis formando especies tetracoordinadas.

### 2.5.3. Nitruro de boro

El nitruro de boro,  $(BN)_x$ , se obtiene por acción del nitrógeno o el amoníaco sobre el boro elemental a 1000° o por calentamiento del bórax con cloruro amoníaco.





### 2.5.4. Compuestos oxigenados de boro

#### 2.5.4.1. Óxidos del boro

El óxido normal,  $B_2O_3$ , se obtiene al calentar en el aire boro amorfo, explicado anteriormente en el punto 1.4.2, o cuando se deshidrata el ácido bórico.

El tritóxido de diboro adquiere aspecto vítreo con facilidad, pero se puede obtener en forma cristalina por cuidadosa deshidratación del ácido bórico. La estructura cristalina del  $B_2O_3$  consiste en agrupaciones tetraédricas  $BO_4$ , pero se conocen pocos detalles acerca de la misma.

#### 2.5.4.2. Ácido bórico

El ácido bórico,  $H_3BO_3$ , se forma cuando el óxido de boro reacciona con el agua o por hidrólisis de compuestos trivalentes de boro, tales como haluros, hidruros, ésteres, etc. El ácido bórico es soluble en agua y ligeramente volátil por arrastre con vapor. En solución acuosa se comporta como ácido monobásico muy débil ( $pK=9,00$ ). Este comportamiento se describe mejor considerándolo como un ácido de Lewis que acepta iones  $OH^-$  del disolvente:



Las especies indicadas en la ecuación anterior sólo están presentes en las disoluciones diluidas de ácido bórico ( $< 0,025M$ ). A mayores concentraciones existen especies polímeras más complejas.

Calentando el ácido bórico a  $100^\circ C$  se deshidrata parcialmente dando el ácido metabórico,  $HBO_2$ , y la deshidratación total conduce al  $B_2O_3$ .

La estructura del ácido bórico como la del metabórico está formada por unidades de  $BO_3$  unidas por enlaces por puente de hidrógeno. Cada grupo  $OH$  se une mediante un puente de hidrógeno con un átomo de oxígeno de un grupo  $BO_3$  contiguo, de modo que cada átomo de oxígeno está enlazado a dos hidrógenos.

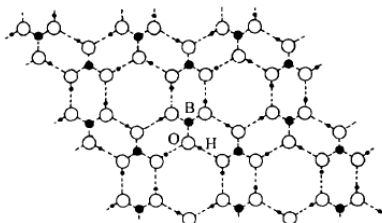
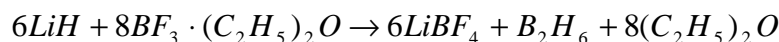


Figura 2.2. Estructura del ácido bórico

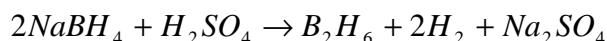
### 2.5.5. Compuestos de boro e hidrógeno

El hidruro de boro más simple conocido corresponde a la fórmula de  $B_2H_6$ . La mayor parte de los boranos o hidruros de boro tiene fórmulas moleculares correspondientes a  $B_nH_{n+4}$  o  $B_nH_{n+6}$  y estructura tipo jaula. Los boranos más ligeros (hasta  $B_5$ ) reaccionan espontáneamente con el aire, mientras que los restantes compuestos permanecen estables.

Los boranos se preparaban inicialmente por hidrólisis del boruro de magnesio con ácido clorhídrico diluido. El diborano se prepara más fácilmente por reacción del complejo  $BF_3(C_2H_5)_2O$  con hidruro de litio.



También se puede obtener por reacción del ácido sulfúrico con el tetrahidruro borato sodico:



### 2.6. Toxicidad

#### 2.6.1. En los seres humanos y en animales

Existe poca información acerca de los efectos de la exposición prolongada al boro sobre la salud. La mayoría de los estudios son de exposiciones breves.

Respirar niveles moderados de boro puede producir irritación de la nariz, la garganta y los ojos. En hombres expuestos al boro por largo tiempo se observó una disminución del número de espermatozoides. Los estudios en animales han demostrado que respirar altos niveles de boro produce efectos sobre los pulmones.

Ingerir grandes cantidades de boro durante un período breve puede dañar el estómago, los intestinos, el hígado, los riñones y el cerebro. Algunos estudios en animales han demostrado que ingerir boro produce alteraciones de los testículos. También se observaron defectos de nacimiento en las crías de hembras expuestas al boro durante la preñez.

Los efectos del contacto de boro con la piel en seres humanos no se conocen. En estudios en animales, la aplicación de boro directamente sobre la piel produce irritación.

#### 2.6.2. En las plantas y en cultivos

El boro es un micronutriente cuyo intervalo de concentraciones entre los límites de carencia y de toxicidad es muy reducido. Las deficiencias limitan los rendimientos y la calidad de las cosechas, pero su exceso crea igualmente problemas graves.

Las carencias en boro se presentan en suelos con pH ácidos, mientras que las toxicidades van asociadas a suelos de climas semiáridos y áridos.

En relación con el agua de riego, puede haber riesgo de toxicidad por boro en aquellos casos en que las concentraciones de boro en el agua sean superiores a 0,3mg/L de boro. Cuando eso suceda habrá que tomar en consideración la tolerancia de la planta a regar. En los cítricos, por ejemplo, el rendimiento puede verse afectado si el agua de riego contiene más de 0,75mg/L de B y por lo general, un agua con más de 4mg/L resulta inadecuada para todos los cultivos.

### 2.7. Aplicaciones

- Tiene importantes aplicaciones en el campo de la energía nuclear. Se utiliza en los detectores de partículas, y debido a su alta absorción de neutrones se utiliza como absorbente de control en los reactores nucleares y como material constituyente de los escudos contra neutrones.
- Sus compuestos se usan también en objetos de vidrio pyrex, fibra de vidrio, herramientas de corte, esmaltes para porcelana y retardantes de fuego.
- El borax, se emplea como suavizante de agua y agentes de limpieza.
- El ácido bórico es el antiséptico más usado en los lavados oculares.
- Tiene muchas aplicaciones en diversos campos, aunque el boro elemental se emplea principalmente en la industria metalúrgica. El boro elemental se emplea en reactores atómicos y en tecnologías de alta temperatura. Las propiedades físicas que lo hacen atractivo en la construcción de misiles y tecnología de cohetes son su densidad baja, extrema dureza, alto punto de fusión y notable fuerza tensora en forma de filamentos.

### 3. PROCESOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

#### 3.1. Introducción

La extracción líquido-líquido es una técnica de separación basada en procesos de distribución, que permiten la transferencia de una o varias sustancias desde una fase líquida a otra también líquida inmiscible con la primera. Estas fases líquidas pueden ser combinaciones de dos o más disolventes orgánicos inmiscibles, pero generalmente una fase es acuosa y otra orgánica. Más adelante se explicará con más detalle cada una de las fases.

En la preparación de la extracción líquido-líquido se tiene que tener en consideración, la selección adecuada de las condiciones técnicas de operación, para que el proceso extractivo sea satisfactorio.

#### Condiciones técnicas

Existe una variedad de condiciones técnicas para llevar a cabo el proceso extractivo, siendo necesario seleccionar las más adecuadas para conseguir la separación más completa posible del soluto libre de impurezas. Estas condiciones técnicas son: relación de fases, agitación, separación de fases y temperatura.

La relación de fases es el cociente entre los volúmenes de fase orgánica y fase acuosa. Generalmente esta relación es la unidad pero puede oscilar entre 0,2 y 5.

La duración y la intensidad de la agitación suelen ser normalmente factores menos importantes que están relacionados con la cinética de la extracción. En la mayoría de los procesos extractivos son suficientes unos treinta segundos de agitación para alcanzar el equilibrio de distribución, pero existen procesos de cinética lenta que necesitan un tiempo de agitación mayor. Aunque la agitación es necesaria para que se produzca la extracción, hay que tener en cuenta también que una agitación prolongada puede favorecer ciertas reacciones de oxidación o hidrólisis de componentes inestables del sistema.

Otro aspecto técnico a considerar es conseguir la separación completa de las fases en el menor tiempo posible con objeto de agilizar el proceso extractivo. Para ello hay que evitar la formación de emulsiones estables variando si es necesario, algún componente de las fases acuosa y orgánica, o bien la concentración de alguno de ellos.

En lo referente a la temperatura, normalmente la extracción se realiza a temperatura ambiente ya que, aunque cualquier proceso de distribución está afectado por esta variable, en las distintas técnicas de extracción resulta complicado utilizar un sistema de termostatación. En general, no se producen modificaciones sustanciales en el proceso extractivo en un rango de temperatura comprendido entre 18 y 30°C, que es el normal en el laboratorio.

En este caso, la relación de fases es de 1, la agitación de los experimentos es de 20 minutos con un agitador mecánico a 140rpm y la temperatura aplicada es la del ambiente.

Una vez realizada la extracción, se denominan, extracto a la fase orgánica que contiene la sustancia extraída desde la otra fase, y refinado, a la fase de donde se ha extraído el soluto. Si posteriormente se realiza otra extracción desde el extracto a una nueva fase acuosa para transferirle uno o varios solutos, al proceso se le denominan reextracción o stripping.

A veces se utiliza una disolución acuosa u orgánica para eliminar las impurezas que pueda contener la fase separada con la sustancia de interés, bien el extracto o el re- extracto: a este proceso se le denomina lavado (scrubbing).

### 3.2. Fase acuosa

La fase acuosa suele ser la que contiene el soluto o mezcla de solutos a separar, así como ácidos y sales inorgánicas e incluso, en ciertos casos, alguna sustancia orgánica. Estas sustancias que acompañan al soluto pueden ser debidas a: la matriz de la muestra, el tratamiento previo de la muestra y la adición intencionada, bien para mejorar la extracción de un soluto determinado, o bien para impedir la extracción de otros componentes. Para lograr buenos resultados en el proceso extractivo es necesario conocer el tipo de muestra y el tratamiento previo a que ha sido sometida.

Otro aspecto a tener en cuenta es el pH de la fase acuosa ya que, en muchos casos, de él depende que el soluto a separar se encuentre en forma adecuada para que se transfiera a la fase orgánica. Esta variable se controla normalmente utilizando una disolución reguladora apropiada.

Frecuentemente, para favorecer el paso del soluto a la fase orgánica se utilizan agentes salinos como el  $\text{NaClO}_4$ , el  $\text{HNO}_3$  o el  $\text{KCl}$  que disminuyen la actividad de agua y favorecen la solvatación.

En nuestro caso, los extractantes no modifican el pH de la fase acuosa, ya que, son neutros y en la extracción no se produce liberación de protones. En el caso de la extracción de soluto la fase acuosa tiene que estar en condiciones ácidas o neutras ya que a pH básicos se forman boratos y los extractantes no pueden extraer boro en esta forma.

Como agente salino se ha utilizado el  $\text{NaCl}$  que actúa aumentando la densidad de la fase acuosa y así se separan más rápidas y mejor las dos fases, debido a la diferencia de densidades de ambas y se evita la formación de emulsiones que dificultan la separación.

### 3.3. Fase orgánica

La fase orgánica es la que permite la separación de los solutos mediante contacto directo con la fase acuosa que inicialmente los contiene. A esta fase inmisible con el agua se le denomina extractante, el cual puede ser un único disolvente orgánico, mezcla de disolventes o la disolución de una sustancia en un disolvente o en una mezcla de disolventes. En este caso, a dicha sustancia se denomina agente extractivo y es el responsable principal de la transferencia del soluto desde la fase acuosa debido a procesos de solvatación, formación de complejos o formación de aductos previos a la extracción. La concentración de agente extractivo debe fijarse perfectamente ya que, aunque es conveniente un exceso del mismo para favorecer el proceso, éste no debe ser excesivamente grande ya que podría ocasionar reacciones secundaria indeseables.

El disolvente que contiene el agente extractivo se denomina diluyente; aunque éste normalmente no interviene directamente en la extracción, mejora las propiedades físicas, tales como densidad o viscosidad, o las propiedades extractivas, tal como la selectividad del extractante.

La fase orgánica puede contener también una sustancia disuelta, denominada modificador de fase, cuya misión es mejorar algún aspecto del proceso extractivo: por ejemplo, mejorar la solubilidad del agente extractivo.

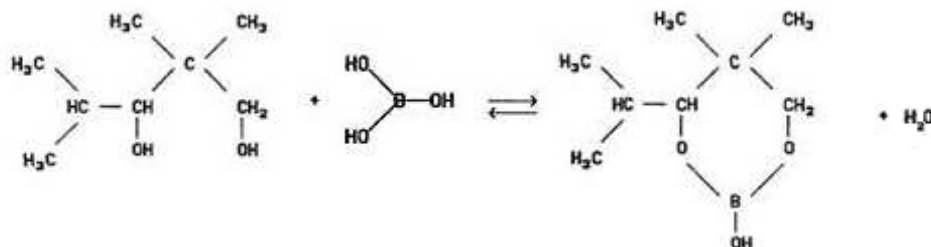
El disolvente y el modificador de fase utilizados como fase orgánica deben ser muy poco solubles en agua y no reaccionar con ella. También deben poseer otras características, tales como punto de ebullición alto, presión de vapor y viscosidad moderados, no deben formar emulsiones, buenas estabilidades químicas y no presentar carácter tóxico.

En este proyecto, los extractantes utilizados son: *2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanodiol (TMPD)* y *el 2-Ethyl-1,3-hezanodiol (EHD)*, los modificadores de fase son: el decanol y el fosfato de tributilo (TBP) y el disolvente es el queroseno.

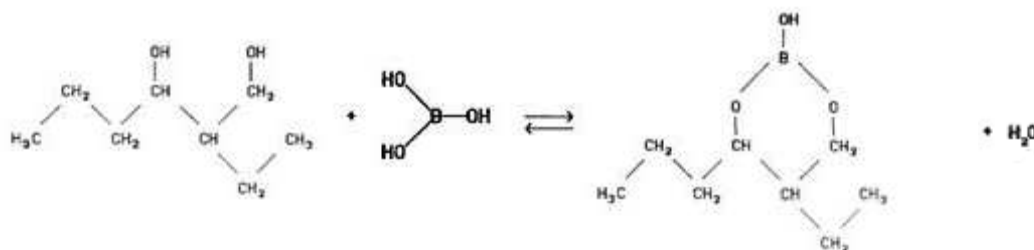
## Procesos de Extracción L-L

Los extractantes son dioles y neutros, y sus reacciones con el ácido bórico son las siguientes:

### Reacción del extractante TMPD



### Reacción del extractante EHD



Los dos extractantes son muy selectivos para la extracción de ácido bórico ya que, la distancia entre los dioles es la idónea para que la molécula de ácido bórico se pueda colocar y reaccionar.

## 3.4. Tipos de extracción

### 3.4.1. Extracción simple

Esta técnica consiste en realizar una única equilibración entre ambas fases y se utiliza cuando el valor de la relación de distribución del componente a separar es elevado mientras que el de los restantes es próximo a cero, de forma que el factor de separación tiene también un valor alto.

$$\text{Relación de distribución: } D_{H_3BO_3} = \frac{[H_3BO_3]_{org}}{[H_3BO_3]_{aq}}$$

En ciertos casos, los resultados obtenidos con esta técnica pueden mejorarse modificando la relación de volúmenes de las fases, ya que esta variable actúa como un factor multiplicativo de la relación de distribución.

Para realizar la extracción simple se utiliza un embudo de decantación que es generalmente de vidrio y en forma de pera o cilíndrico, como aparece en la Fig 2.1. Se cierra el exterior mediante un tapón de vidrio o teflón situado en su parte superior, y con una llave, también de vidrio o teflón, en la inferior. En el comercio existen embudos de decantación cuyos volúmenes oscilan entre 20mL y 2L, aunque los mas utilizados suelen ser los de 100 y 250mL.



Figura 3.1. Embudo de decantación cilíndrico

La mezcla de sustancias y los disolventes que forman el sistema extractivo se introducen por la parte superior del embudo y, una vez cerrado se agita vigorosamente para conseguir el mayor contacto posible entre las fases y favorecer la transferencia de los solutos. El tiempo que dura la agitación es una variable que debe optimizarse empíricamente en cada caso concreto ya que depende del tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio de distribución.

Si uno de los disolventes es volátil es necesario durante la agitación dejar escapar el exceso de presión invirtiendo el embudo y abriendo la llave. Cuando se alcanza el equilibrio, el sistema se deja en reposo hasta que se separan las fases lo cual a veces es lento ya que pueden formarse emulsiones. El procedimiento de recoger las fases una vez separadas dependerá de la densidad relativa de los disolventes que las forman.

### 3.4.2. Extracción repetitiva

Cuando la relación de distribución no tiene un valor elevado, de forma que mediante la extracción simple no se consigue la separación deseada, es necesario recurrir a la extracción repetitiva que consiste en poner en contacto repetidas veces la fase que contiene la mezcla a separar, generalmente la acuosa, con porciones frescas de la segunda fase, alcanzándose en cada caso el equilibrio.

Los tipos de extracción repetitiva son:

- Extracción repetitiva por etapas
- Extracción repetitiva por circulación.

### 3.4.3. Extracción en contracorriente

Una técnica de separación en contracorriente es aquella en la que ambas fases se mueven en direcciones opuestas y están en contacto continuo, tal como ocurre en la destilación fraccionada. En extracción, debido a las dificultades experimentales y a los problemas que supone el tratamiento teórico del proceso, no suele usarse esta técnica. Sin embargo, se utiliza una técnica de extracción en multietapas, que se denomina extracción en contracorriente, y que consiste en poner, después de cada equilibración, cada fase en contacto con porciones nuevas de los dos disolventes. A lo largo del proceso, que en la práctica consta de numerosas etapas, una de las fases queda estacionaria mientras que la otra es móvil, siendo en realidad un sistema en pseudocontracorriente.

La eficacia de la extracción aumenta notablemente con esta técnica por lo que es adecuada para separar mezclas cuyos componentes presentan valores bajos de la relación de distribución.

## 3.5. Aplicaciones de la extracción

La técnica de extracción líquido-líquido se utiliza ampliamente en Química Analítica con los fines siguientes:

- Como técnica de separación, siendo este, quizás su principal campo de aplicación.
- Para la concentración de trazas. Siempre que la relación de distribución para la especie que se desea concentrar sea suficientemente elevada, puede tratarse un volumen de disolución acuosa que contiene la especie de interés con un volumen mucho menor de la fase orgánica, consiguiendo su transferencia y, por tanto, aumentar su concentración.
- Para realizar estudios teóricos de equilibrios en disolución. La utilización correcta de esta técnica permite determinar constantes de equilibrio tales como constantes de acidez, de estabilidad de complejos y de productos de solubilidad.

## **4. PROCESOS DE MEMBRANA**

### **4.1. La membrana**

La membrana es un sistema cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie, que separa dos fases, sobre las que ejerce un control selectivo de las transferencias de materia y energía.

Por lo tanto, la elección de la membrana para un proceso en cuestión, tiene que tener en cuenta varios parámetros importantes como la resistencia, el espesor y la porosidad de la membrana. Otro parámetro muy importante de la membrana es la selectividad en la separación de sustancias, que puede depender del tamaño del poro (membrana porosa), de las diferencias de solubilidad (membrana densa) o de las interacciones químicas o electrostáticas entre solutos y membrana (membrana de intercambio iónico).

Las membranas también presentan una gran variedad en lo referente a su origen, natural o artificial.

Las membranas sintéticas se pueden clasificar en distintos tipos, tal y como muestra la Tabla 4.1.

Atendiendo a	Tipo	
Espesor	Gruesas (>1µm) Delgadas (<1µm)	
Estructura	Porosas Densas	Simétricas Asimétricas
Composición	Homogéneas Heterogéneas	
Carga	Intercambiadoras de aniones (+) Intercambiadoras de cationes (-)	

*Tabla 4.1. Clasificación de las membranas sintéticas*

A continuación, se explicara las membranas líquidas y más en concreto, las membranas líquidas soportadas ya que, el proyecto trata de éstas membranas.

### **4.2. Las membranas líquidas**

Una membrana líquida no es más que una película líquida que separa dos fases, sobre las que ejerce un control selectivo de la transferencia de materia y energía.

Los procesos de separación usando membranas líquidas pueden asemejarse a las técnicas de extracción y recuperación con disolventes convencionales, con la particularidad de que en este caso una delgada película líquida es usada para transportar el soluto desde la fase de alimentación a la fase de los productos (en este caso, a la fase de stripping). La fuerza conductora generalmente es un gradiente de potencial químico, que puede ser expresado también en términos de concentración. La separación, por su parte, ocurre debido a diferencias no solo de difusividad, sino también de solubilidad en la película líquida.

El uso de películas o membranas líquidas ofrece la posibilidad de obtener porcentajes de separación mucho más altos que con las membranas poliméricas, debido a que presentan coeficientes de difusión más altos que estas últimas. El valor del coeficiente de difusión en líquidos es al menos tres o cuatro órdenes de magnitud mayor que el que presentan las membranas inorgánicas o poliméricas.

Además de ellos, uno de los beneficios de utilizar una membrana líquida es el hecho de que pueden llegar a ser altamente selectivas con el uso de extractantes que tengan alta afinidad por uno de los solutos de la fase inicial de alimentación.

Hay tres tipos genéricos de membranas líquidas: membranas de volumen, membranas líquidas emulsionadas y membranas líquidas soportadas.

### 4.2.1. Las membranas de volumen

Consiste en una célula de tubo en U en la que se vierte en la parte baja del tubo algún tipo de extractante disuelto en una fase orgánica. Esa es la fase de membrana orgánica. En los brazos del tubo en U se depositan dos fases acuosas, flotando sobre la membrana orgánica y se agita ligeramente la fase orgánica. Este tipo de sistema ha sido utilizado para el transporte de especies aniónicas y neutras.

### 4.2.2. Las membranas líquidas emulsionadas

Otro tipo de membranas líquida es la llamada membranas líquida emulsionada (ELM) y consiste en dispersar un líquido, de manera que se generan minúsculas gotas discontinuas de una emulsión. Así los solutos son transportados hacia el interior de dichas gotículas.

Este sistema consta de una membrana de espesor muy delgado y gran área superficial por unidad de volumen de la fase de alimentación, lo cual permite una elevada velocidad de transporte a través de la misma. El problema es la necesidad de formar la emulsión antes de llevar a cabo el proceso de transporte. Estas membranas emulsionadas deben ser, por un lado, lo suficientemente estables para reducir las pérdidas al mínimo, y por otro, no serlo en exceso, de modo que se pueda romper la emulsión después del proceso de separación, permitiendo así la recuperación de las especies transportadas y la reutilización de la fase receptora. Por lo tanto, el proceso consta de varias unidades de operación y, tecnológicamente, no llega a ser muy atractivo.

### 4.2.3. Las membranas líquidas inmovilizadas o soportadas

Recibe el nombre de membrana líquida inmovilizada (ILM) o membrana líquida soportada (SLM).

El principio de operación de las SLMs es relativamente sencillo. Consta de dos fases homogéneas, una de ellas es la fase fuente y la otra es la fase receptora, ambas separadas por una tercera fase, que es la membrana. Esta consiste en un disolvente, que puede contener o no un extractante, inmovilizado en un soporte sólido poroso (polimérico o cerámico). Los poros de la delgada membrana sólida se encuentran completamente rellenos de la fase orgánica, de modo que esta impregnación produce una membrana heterogénea sólido/líquido relativamente estable. La fase orgánica tiene como propiedad indispensable ser inmisible y prácticamente insoluble en las otras dos fases (alimentación y receptora). Las características diferenciales de las membranas líquidas soportadas que las hacen atractivas en los procesos de separación son:

- Mayor rapidez de difusión molecular a su través, que la existente a través de membranas sólidas estándares.
- Pueden diseñarse con una alta selectividad de la fase orgánica hacia un componente en particular.
- No se necesitan procesos multietapa, pues las fuerzas impulsoras son máximas.

Como contrapartida, cabe destacar la complejidad de fijación del líquido en los poros, así como la dificultad de mantener su estabilidad.

#### 4.2.3.1. Configuraciones

Se han descrito varias configuraciones para este tipo de membranas:

##### 4.2.3.1.1. Membranas líquidas soportadas en lámina fija

Son las más simples en diseño. Esencialmente consisten en una membrana polimérica porosa, cuyos poros están rellenos con el líquido orgánico, dispuesta entre la fase de alimentación y la fase receptora, las cuales se encuentran agitadas.

En este proyecto, se han utilizado las membranas líquidas soportadas en lámina fija.



### 4.2.3.1.2. Membranas líquidas soportadas en un modulo de fibras huecas.

El diseño de este tipo de membranas es semejante al de un largo cable eléctrico. Constan de una carcasa externa, hecha de un material no poroso, a través de la cual no hay transporte. En el interior hay una multitud de fibras delgadas recorriendo la longitud de la carcasa. La fase de alimentación es transportada por el interior de las fibras, cuyos poros han sido rellenados inicialmente con la fase que contiene el extractante. La fase receptora se hace circular por el exterior de las fibras huecas produciéndose el transporte de ciertos compuestos desde la fase de alimentación a la fase receptora a través de los poros de dichas fibras huecas. La fase receptora es forzada a salir por los laterales de la carcasa mientras que la alimentación sale por el otro extremo de la carcasa.

### 4.2.3.1.3. Membranas líquidas soportadas en dos módulos de fibras huecas

En un esfuerzo para eliminar los problemas debidos a una baja estabilidad de la fase orgánica en los poros de las fibras, se diseñó este otro tipo de sistemas, en los que la fase de alimentación es transportada a través de un canal de fibras huecas y la fase receptora por otro, con un fase de membrana agitada en contacto con ambas, permaneciendo constante el disolvente orgánico contenido en los huecos de ambos juegos de fibras huecas microporosas.

### 4.2.3.1.4. Otros

Hay otros muchos tipos de membranas, pero el más empleado es el de membrana de modulo en espiral. Básicamente se trata de una membrana plana tipo *sándwich* enrollada en un tubo perforado, a través del cual la corriente de efluente sale de la membrana. Este *sándwich* consta de cuatro capas: una membrana, un canal de alimentación, otra membrana y un canal permeable que fuerza a todos los compuesto separados hacia el tubo central perforado.

### 4.2.3.2. Aplicaciones

- La extracción de cromo de aguas residuales.
- Bioseparaciones.
- El transporte selectivo de ácidos orgánicos de interés biológico.
- El transporte selectivo del ion plata a través de membranas líquidas soportadas basadas en azo-tioéteres corona.
- La separación de estroncio e itrio.
- La separación de intermedios quirales.
- El estudio de la recuperación de fenoles de disoluciones acuosas.

### **5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

El procedimiento experimental se basa en el estudio de dos técnicas de eliminación de boro de disoluciones acuosas, las cuales son: *Extracción Líquido-Líquido* y *Membranas Líquidas Soportadas*. El estudio de cada una de ellas, se realiza a partir de una serie de ensayos diferentes entre sí, que tienen como objetivo final la determinación y elaboración de un modelo matemático del comportamiento del boro con el TMPD y de conocer la permeabilidad del boro en cada ensayo de las membranas líquidas soportadas.

A continuación, se explicara con más detalle las dos técnicas utilizadas y los experimentos realizados en el laboratorio.

#### **5.1. Extracción Líquido-Líquido del Boro**

En este apartado se describen el material, el equipo y los reactivos utilizados para realizar los ensayos. También están descritos el procedimiento a seguir, los ensayos y los resultados y conclusiones a las que se han llegado después de realizar los experimentos.

##### 5.1.1. Material utilizado

El material utilizado en los ensayos de extracción es presente en cualquier experimento de laboratorio menos, el embudo de extracción que es específico de los ensayos de extracción.

##### 5.1.2. Equipamiento

- *pH-metro*: Marca CRISON. Tiene un electrodo de vidrio y también mide la temperatura de la muestra a analizar. Se utiliza para medir el pH de las muestras después del contacto.
- *Balanza*: Marca COBOS. Su capacidad máxima es de 300 g, y tiene una precisión de 0,001 g. Es necesaria para pesar los reactivos cuando se hacen las disoluciones.
- *Agitador-calefactor magnético*: Marca AGIMATIC-N. Calienta y mezcla los compuestos cuando se preparan las disoluciones.
- *Agitador mecánico de vaivén*: Marca SBS. La velocidad de agitación es de 140 rpm. Se utiliza para agitar los embudos de extracción para producir realmente el transporte del boro de la fase acuosa a la orgánica.

##### 5.1.3. Reactivos

###### Disolución de extracción

Los reactivos de la disolución de extracción son:

- Acido Bórico ( $H_3BO_3$ )
- Cloruro de Sodio (NaCl)
- Agua Destilada

## Procedimiento Experimental

---

### Solución orgánica

Los reactivos de la solución orgánica son:

- *Extractante:*
  - 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanodiol (TMPD) 97 % (sólido)
  - 2-Ethyl-1,3-hexanodio (EHD) 98% (líquido)
- *Modificador de fase:* Decanol y TBP
- *Disolvente orgánico:* Queroseno

### Disolución Stripping

Los reactivos de la disolución de stripping son:

- 0,2M de Hidróxido de Sodio (NaOH)
- 0,3M de Cloruro de Sodio (NaCl)
- Agua Bidestilada

### Disolución Lavado

Los reactivos de la disolución de lavado son:

- 0,5M de Cloruro de Sodio (NaCl)
- Unas gotas de Acido Clorhídrico concentrado (HCl)
- Agua Bidestilada

#### 5.1.4. Procedimiento

La extracción líquido-líquido del boro consiste principalmente en 3 etapas, con sus respectivos pasos, que son los siguientes:

- 1) Preparación de las disoluciones.
- 2) Montaje de los embudos.
- 3) Etiquetar los embudos según la composición de las fases.

### Extracción

- 4) Adición de 10 mL de disolución de extracción al embudo (Se hace primero la adición de la fase acuosa, ya que, si hay alguna pérdida por el embudo, el derrame será más fácil de limpiar que el de la fase acuosa).
- 5) Adición de 10mL de solución orgánica al embudo.
- 6) Agitación del embudo.
- 7) Anotación del estado y de la rapidez de la separación de las fases.
- 8) Agitación mecánica con el agitador de vaivén durante 20 min a 140 rpm.
- 9) Dejar reposar los embudos y anotar el estado y rapidez de la separación de las fases.
- 10) Recogida de las muestras acuosas en recipientes de vidrio.
- 11) Limpiar con papel los restos de fase acuosa que puedan haber quedado en el tubo de descarga de los embudos.

## Procedimiento Experimental

---

### Stripping

- 12) Adición de 10mL de disolución stripping en el embudo que contiene la solución orgánica de la extracción.
- 13) Repetir los pasos de la etapa de extracción del 4 al 11.

### Lavado

- 14) Adición de 10mL de disolución de lavado en el embudo que contiene la solución orgánica del stripping.
- 15) Repetir los pasos de la etapa de extracción del 4 al 11.

Una vez efectuadas todas las etapas de la extracción líquido-líquido y recogidas todas las muestras de las series del experimento, se llevara a cabo el análisis de las muestras por medio de la técnica de espectrofotometría con el método del Azomethine H.

### 5.1.5. Método de análisis del Azomethine H

El método de análisis del Azomethine H se basa básicamente en los siguientes puntos:

- Preparación de las disoluciones.
- Elaboración de los patrones y de las muestras a analizar.

A continuación desarrollaré con más detalle los puntos anteriores.

#### **5.1.5.1. Preparación de las disoluciones**

El método de análisis del Azomethine H se basa en la preparación de las siguientes disoluciones:

##### Solución Tampon de pH-4,5

- 1) Poner 100g de acetato de amonio en un vaso de precipitados.
- 2) Añadir 160mL de ácido acético glacial.
- 3) Añadir 40mL de agua bidestilada.
- 4) Ajustar pH a 4,5 con ácido acético glacial.

##### Solución de Azomethine H (10,00 g/L)

- 1) Poner 1g de Azomethine H y 2g de ácido ascórbico en un vaso de precipitados.
- 2) Añadir 50mL de agua bidestilada.
- 3) Calentar suavemente para disolver completamente (La temperatura no ha de sobrepasar los 70°C).
- 4) Enrasar la solución con agua bidestilada a 100mL.

Esta solución solo se puede conservar durante 4 días en la nevera.

##### Solución Patrón de Boro (10.0mg/L de B)

- 1) Pipetear 1mL de la solución de 1000mg/L de B (la solución de alimentación de los ensayos) en un matraz de 100 mL.
- 2) Enrasar el matraz con agua bidestilada.

Finalizada la preparación de las disoluciones, realizare la elaboración de los patrones y de las muestras necesarias para el análisis.

## Procedimiento Experimental

---

### 5.1.5.2. Elaboración de los patrones y de las muestras a analizar

#### Patrones

- 1) Añadir 5mL de solución tampón a 4 matraces aforados de 25mL.
- 2) Añadir 0, 1, 2, 3 y 4mL de solución patrón de 10 mg/L a los matraces.
- 3) Añadir 5mL de la solución de Azomethine H en cada matraz.
- 4) Enrasar los matraces con agua bidestilada.

Remover los matraces después de cada adición.

#### Muestras

- 1) Añadir 5mL de solución tampón en matraces aforados de 25mL.
- 2) Añadir la cantidad necesaria de muestra (entre 0 i 30µg) a los matraces.
- 3) Añadir 5mL de la solución de Azomethine H en cada matraz.
- 4) Enrasar los matraces con agua bidestilada.

Una vez acabada la elaboración de los patrones y las muestras a analizar, se tendrá que esperar unas 2 horas para que se desarrolle el color.

Pasada las 2 horas, se procederá a analizar los patrones y las muestras por medio de un espectrofotómetro de absorción molecular, a una longitud de onda de 415nm y se realizara 3 lecturas de cada muestra.

### 5.1.6. Experimentos realizados y resultados obtenidos.

La realización de una serie de ensayos de extracción líquido-líquido tiene como propósito, el estudio del comportamiento del boro y de los agentes extractantes, para llegar a conseguir la separación de éste.

El número de series de experimentos realizados han sido un total de 4, y se citan a continuación:

- o Extracción con TMPD y EHD
- o Extracción variando la concentración del TMPD
- o Isoterma del Boro
- o Efecto del Decanol

Las series de ensayos se pueden diferenciar gracias a sus características y/o composiciones distintas de los componentes utilizados (anteriormente comentados en el punto 5.1.3) en cada una de las extracciones.

Seguidamente, los explicaré con sus resultados y conclusiones alcanzados.

En el *Anexo A* se muestra un ejemplo del aspecto de las fases, en la realización de una serie de experimentos de extracción.

#### 5.1.6.1. Extracción con TMPD y EHD

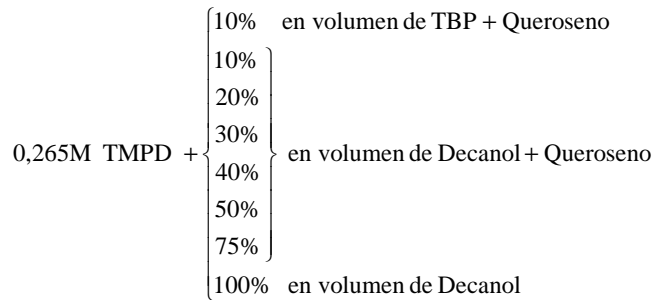
La extracción con TMPD y EHD consiste en conocer cual de los extractantes y modificadores de fase dan los mejores resultados en la extracción del boro, en base a una serie de pruebas.

Estas pruebas se componen de una fase acuosa de 1000mg/L de Boro y 0,5M de NaCl (cloruro de sodio), y de una fase orgánica formada por el extractante (TMPD o EHD), el modificador de fase (Decanol o TBP) y el queroseno, pero variando la cantidad de decanol, TBP y queroseno en cada prueba, como se muestra a continuación:

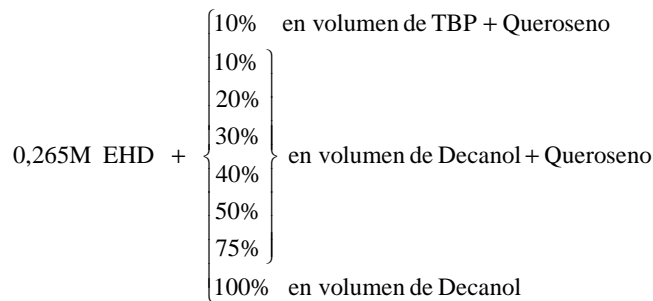
## Procedimiento Experimental

### Fase orgánica

#### TMPD



#### EHD



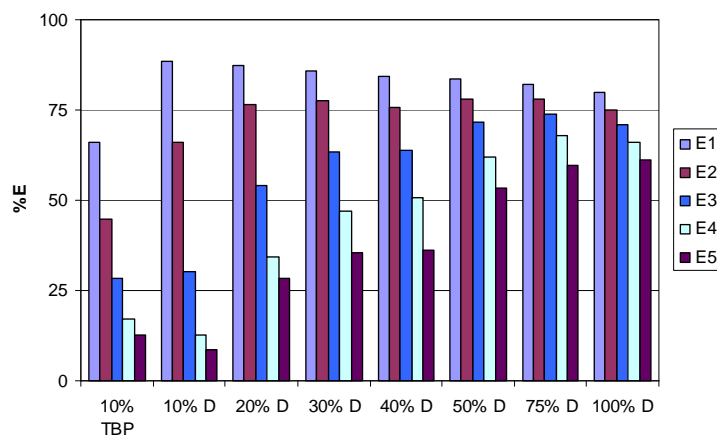
Como se puede apreciar, se ha escogido una molaridad de 0,265M del extractante, ya que, viene dada por la máxima solubilidad del TMPD con queroseno.

Por lo tanto, se procederá a hacer las 8 pruebas correspondientes, a lo anteriormente explicado, de cada extractante, según el punto 5.1.4.

Cabe destacar que, el experimento está constituido por 5 repeticiones del procedimiento de la *Extracción* (5.1.4), en el cual, la etapa del *Lavado* es utilizada únicamente en este experimento, a consecuencia de que, en los demás experimentos, no se estudia la evolución del poder extractante de la fase orgánica por el boro y por ello, no es necesaria la etapa del *Lavado*.

### Resultados Obtenidos

Acabado el experimento y efectuado el análisis de las muestras (5.1.5), se exponen los resultados obtenidos:



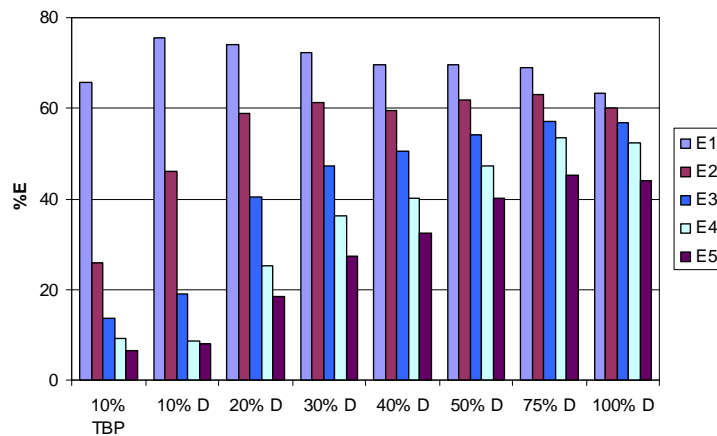
**Figura 5.1. Extracción con 0,265M TMPD**

## Procedimiento Experimental

En el grafico anterior se puede apreciar que, la capacidad de extracción de las fases orgánicas va disminuyendo contra más extracciones se realizan, es decir, que las fases orgánicas extraen cada vez menos boro de las fases acuosas. Por otro lado, se observa que en la extracción E1, contra menos tanto por ciento de decanol contenga la fase orgánica, mayor será el porcentaje de extracción del boro. Por el contrario, si la fase orgánica tiene más tanto por ciento de decanol, la disminución de la capacidad de extracción a lo largo de todas las extracciones es menos pronunciada.

Entre las fases orgánicas del 10% de TBP y del 10% de decanol hay unas diferencias considerables, en cuanto al porcentaje de extracción del boro en las extracciones E1 y E2 y en cuanto a la pendiente de la capacidad de extracción en las cinco extracciones. Por lo tanto, se excluirá el uso del TBP como modificador de fase porque el decanol tiene mayor porcentaje de extracción en las extracciones.

Las fases orgánicas que han dado mejor resultado son las del 75 y 100% de decanol a causa de que, la disminución de la capacidad de extracción, en los dos casos, es menos pronunciada que la del resto de fases orgánicas.



**Figura 5.2. Extracción con 0,265M EHD**

En la figura 5.2, se muestran los resultados de la extracción con EHD similares a los del anterior grafico (Fig.4.1), pero con menor porcentaje de extracción de todas sus fases orgánicas. Por este motivo, el EHD será descartado como extractante y nos centraremos en utilizar solamente el TMPD en las extracciones siguientes.

### 5.1.6.2. Extracción variando la concentración del TMPD

La finalidad de la extracción variando la concentración del TMPD es encontrar la fase orgánica más idónea para la extracción del boro, teniendo en cuenta la molaridad del TMPD.

Las pruebas del ensayo se prepararan a partir de una fase acuosa de 1000mg/L de boro y 0,5M de NaCl y de unas fases orgánicas de molaridades entre 0 y 0,6M con un 75% de decanol en todas ellas, a consecuencia de, los resultados anteriormente mostrados. Las fases orgánicas de las 8 pruebas son las siguientes:

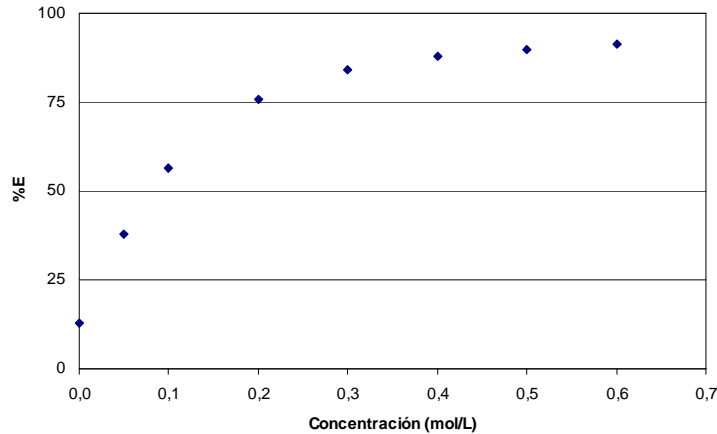
#### Fase orgánica

0M	}	TMPD + 75% en volumen de Decanol + Queroseno
0,05M		
0,1M		
0,2M		
0,3M		
0,4M		
0,5M		
0,6M		

## Procedimiento Experimental

El procedimiento a seguir para la realización de las pruebas sigue el guión del punto 5.1.4 pero, solamente se efectuará una sola vez las etapas de extracción y stripping ya que, no es necesaria la etapa de lavado porque no reutilizaremos la fase orgánica de cada prueba.

### Resultados Obtenidos



*Figura 5.3. Extracción de TMPD con 75% de decanol*

La figura 5.3 muestra los porcentajes de extracción de cada prueba que se ha realizado. Como se aprecia en el gráfico, hay una tendencia de aumento del tanto por ciento de extracción del boro contra más concentración de TMPD exista en la prueba. En consecuencia, la prueba con una molaridad de 0,6M es la que extrae más cantidad de boro de la fase acuosa alcanzando 91,2%, aunque no difiere mucho de la prueba de 0,5M de TMPD que tiene un 89,9%.

La prueba de 0M de TMPD es muy significativa en el experimento, ya que, en principio tendría que dar un porcentaje igual a 0% de extracción, que querría decir que solamente el TMPD extrae boro, pero en el ensayo que he elaborado da un valor de 12,9% de extracción. Por lo tanto, el TMPD no es el único elemento de la fase orgánica que extrae boro, sino que el decanol y/o el queroseno también son capaces de extraerlo.

En conclusión, se puede decir que la prueba de 0,6M de TMPD es la mejor para la extracción del boro y que el decanol y/o el queroseno extraen también boro de la fase acuosa.

### **5.1.6.3. Isoterma de extracción**

En este ensayo, el objetivo principal es conocer la distribución del boro entre la fase acuosa y la orgánica una vez ejecutado el método de extracción. Esto se logrará gracias a la preparación de una serie de pruebas que consisten en:

#### Fase acuosa

500 mg/L  
1000 mg/L  
2000 mg/L  
3000 mg/L  
4000 mg/L  
6000 mg/L  
8000 mg/L

} de B + 0,5M NaCl + Agua destilada



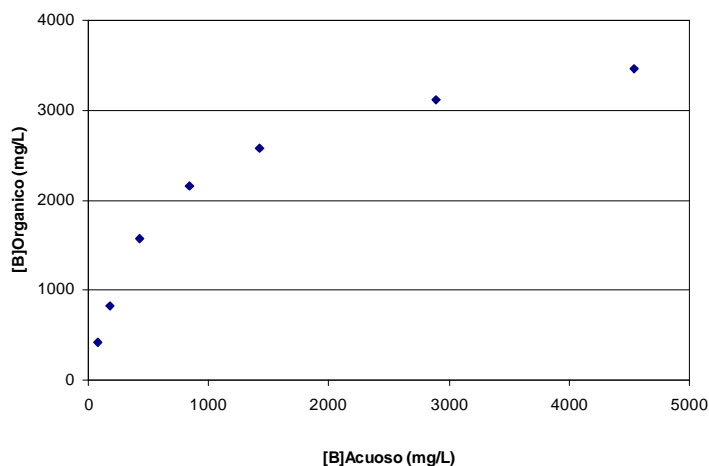
## Procedimiento Experimental

### Fase orgánica

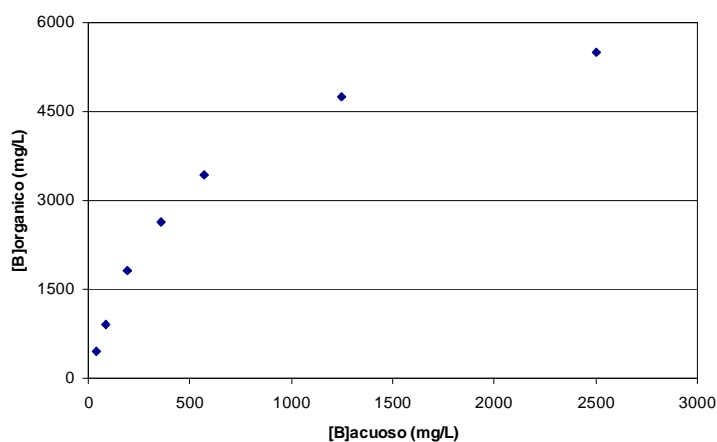
0,3M } TMPD + 75% en volumen de Decanol + Queroseno  
0,6M }

El experimento se dividirá en dos partes según la fase orgánica a utilizar que será 0,3M o 0,6M de TMPD, en cada una de ellas se llevaran a cabo 7 pruebas, con respecto a las fases acuosas anteriormente comentadas.

### Resultados Obtenidos



*Figura 5.4. Isoterma de extracción al 0,3M de TMPD*



*Figura 5.5. Isoterma de extracción al 0,6M de TMPD*

En las figuras 5.4 y 5.5 se representan la concentración de boro de la fase acuosa y de la fase orgánica de cada prueba de la extracción cuando se encuentran en equilibrio.

Los gráficos muestran una tendencia a estabilizarse con referencia a la concentración de boro de la fase orgánica, es decir que, llegaría un punto en el que la concentración de boro de la fase orgánica no variaría, aunque la fase acuosa inicial tuviera más concentración de boro de la que se ha realizado en las pruebas. Esta tendencia sería causada por la incapacidad de la fase orgánica por extraer más cantidad de boro de la fase acuosa y por consiguiente, la fase orgánica se encontraría en su límite de extracción.

Otro aspecto a destacar es la diferencia que hay entre los dos gráficos en cuanto a la capacidad de extracción de la fase orgánica. Comparando los dos gráficos, la figura 5.5 supera claramente a la figura 5.4 en cada una de las pruebas en la extracción del boro, es decir, que la fase orgánica del 0,6M de TMPD en el equilibrio contiene mayor concentración de boro que la del 0,3M de TMPD en cada prueba. Finalmente se puede indicar que, el experimento con 0,6M de TMPD da mejores resultados que el 0,3M de TMPD.

## Procedimiento Experimental

### 5.1.6.4. Efecto del Decanol

El cometido de este ensayo es averiguar y confirmar la capacidad de extracción del decanol y/o el queroseno, anteriormente expuesta en el punto 5.1.6.2, por medio de dos experimentos. Los dos experimentos se basan en una fase acuosa única compuesta por 1000mg/L de boro y 0,5M de NaCl para todas las pruebas y en fases orgánicas que varían su composición dependiendo del experimento.

#### Experimento 1

##### Fase orgánica

$$0M \text{ TMPD} + \left\{ \begin{array}{l} 0\% \\ 20\% \\ 40\% \\ 60\% \\ 80\% \\ 100\% \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{en volumen de Decanol + Queroseno} \\ \\ \\ \\ \\ \text{en volumen de Decanol} \end{array}$$

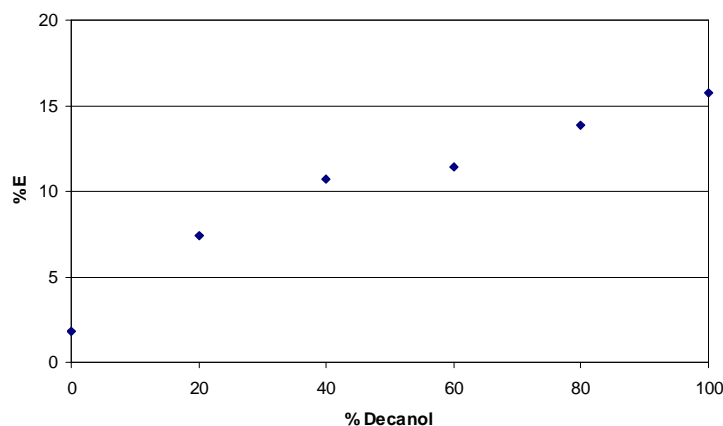
#### Experimento 2

##### Fase orgánica

$$0,6M \text{ TMPD} + \left\{ \begin{array}{l} 20\% \\ 40\% \\ 60\% \\ 80\% \end{array} \right\} \text{ en volumen de Decanol + Queroseno}$$

Por lo tanto, el ensayo estará formado por un experimento sin extractante en la fase orgánica y por un experimento con 0,6M de TMPD.

#### Resultados Obtenidos



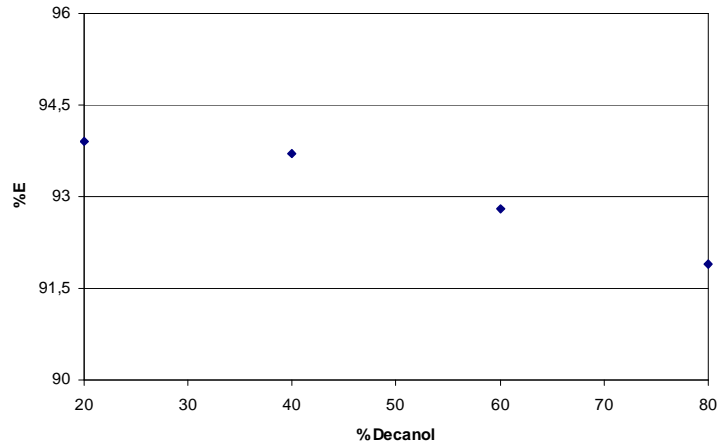
**Figura 5.6. Efecto del decanol con 0M de TMPD**

Analizando el gráfico, se observa que el tanto por ciento de extracción del boro aumenta con cada prueba a causa del aumento de la cantidad de decanol en la fase orgánica. A consecuencia de este hecho, se indica y se confirma que el decanol es capaz de extraer el boro de la fase acuosa.

## Procedimiento Experimental

Otro dato importante a recalcar es la prueba de 0% de decanol ya que, la fase orgánica sin modificador de fase y sin extractante tiene un valor de 1,84% de extracción. Esto lleva a la conclusión de que el queroseno también extrae boro de la fase acuosa.

Una vez aclarado que el decanol y el queroseno extraen boro, se puede distinguir entre ellos el porcentaje de extracción de cada uno, según las pruebas del 0% y del 100% de decanol. Entonces, como se muestra en el gráfico, el decanol extrae más cantidad de boro que el queroseno con una diferencia considerable de 13,9% de extracción.



**Figura 5.7. Efecto del decanol con 0,6M de TMPD**

En la Fig. 5.7 se expone que contra más cantidad de decanol haya en las pruebas, el porcentaje de extracción será cada vez menor. Este suceso parece contradecir lo expresado en el anterior gráfico, con referencia a la adición de decanol. Por este motivo, se puede llegar a la conclusión de que, el decanol reacciona con el TMPD haciendo que el tanto por ciento de extracción vaya disminuyendo, a causa de que, el decanol consume parte del TMPD y por lo tanto, contra más decanol haya en la fase orgánica, menos cantidad de TMPD habrá para que reaccione con el boro de la fase acuosa.

Finalmente, la diferencia entre los dos gráficos es clara en cuanto al tanto por ciento de extracción del boro ya que, un experimento no lleva extractante y el otro sí y por ello, la Fig. 5.7 tiene un porcentaje de extracción en cada prueba mucho mayor a las pruebas de la Fig. 5.6.

Una vez analizados todos los ensayos de la extracción líquido-líquido y conseguido sus resultados y conclusiones, todo estos datos aportaran una base esencial para la construcción del modelo matemático del boro y una guía para la realización de los experimentos de la membrana líquida soportada.

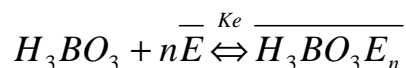
En el *Anexo B* se pueden observar los resultados numéricos de cada serie de experimentos realizada.

### 5.1.7. Modelización de la extracción líquido-líquido

La modelización de la extracción líquido-líquido tiene como objetivo la descripción del proceso de eliminación del boro mediante el TMPD y la predicción de los valores de extracción en diferentes condiciones de trabajo.

#### 5.1.7.1. Determinación de la estequiometría de la reacción y del coeficiente estequiométrico

El ácido bórico puede estar presente en varias formas en medio acuoso:  $H_3BO_3$ ,  $HBO_4^-$ ,  $H_2BO_3^-$ ,  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_3O_3(OH)_5^-$ . Pero durante el proceso de extracción y, dadas las condiciones del medio acuoso (NaCl, pH...), la especie predominante se extrae en forma de ácido bórico sin disociar. Por lo tanto, la reacción de extracción en el equilibrio se puede escribir como:



## Procedimiento Experimental

---

La constante de equilibrio de la extracción correspondiente a esta reacción es la siguiente:

$$Ke = \frac{[H_3BO_3E_n]}{[H_3BO_3] \cdot [E]^n}$$

Donde:

- $[H_3BO_3]$  es la concentración de ácido bórico en la fase acuosa cuando la reacción está en el equilibrio.
- $[H_3BO_3E_n]$  es la concentración de ácido bórico en la fase orgánica cuando la reacción está en el equilibrio.
- $[E]$  es la concentración de TMPD libre que no ha reaccionado con el ácido bórico en el equilibrio.
- Las especies con barra superior representan especies de la fase orgánica.

Se aplica "ln" a la ecuación de la constante de extracción:

$$\ln Ke = \frac{\ln [H_3BO_3E_n]}{[H_3BO_3]} - n \ln [E]$$

$$\ln \left( \frac{[H_3BO_3E_n]}{[H_3BO_3]} \right) = \ln Ke + n \ln [E]$$

Mediante la ecuación anterior, representaremos los valores experimentales de las pruebas realizadas, obteniendo una recta, cuya pendiente será el valor del coeficiente estequiométrico y cuya ordenada al origen o "ln Ke" permitirá hallar la "Ke".

El propósito de este fin será el de conseguir en primer lugar, una aproximación de la "n" y en segundo lugar, encontrar verdaderamente el coeficiente estequiométrico del extractante (n).

La aproximación de la "n" consistirá en utilizar la ecuación anterior y una serie de balances de materia que se muestran a continuación:

$$[H_3BO_3]_{in} = [H_3BO_3] + [H_3BO_3E_n]$$

$$[E]_{inicial} \cong [E]_{libre}$$

Utilizaremos la prueba de la *extracción variando la concentración de TMPD* para calcular la aproximación de la "n" ya que, es la prueba donde el extractante es la variable independiente de la ecuación, mientras que los otros valores son constantes.

## Procedimiento Experimental

### Resultados obtenidos

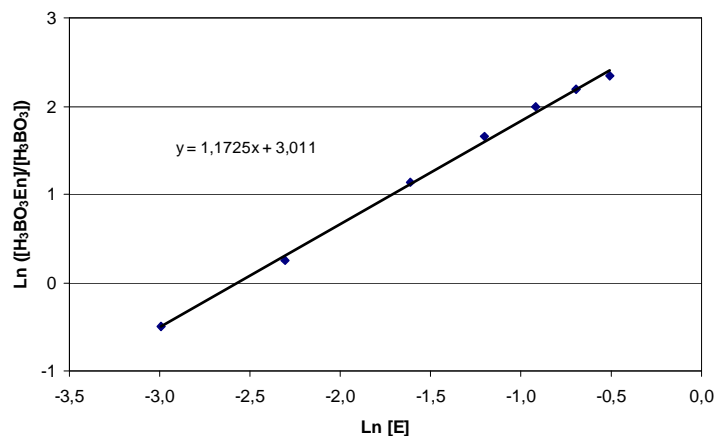


Figura 5.8. Aproximación del coeficiente estequiométrico

Finalmente, la aproximación de la “n” nos da un valor de “n” igual a 1,1725 y un “ln Ke” igual a 3,011, es decir, “Ke” es igual a 20,31.

Seguidamente se probara con “n”=1 para encontrar verdaderamente el coeficiente estequiométrico a consecuencia de que, el valor de 1,1725 es más cercano a 1 que a 2.

En este paso, se recurrirán a las mismas ecuaciones utilizadas en la aproximación de la “n”, a excepción de, el balance de materia del extractante, que será el siguiente:

$$[E]_{inicial} = [E]_{libre} + [H_3BO_3E_n]$$

### Resultados Obtenidos

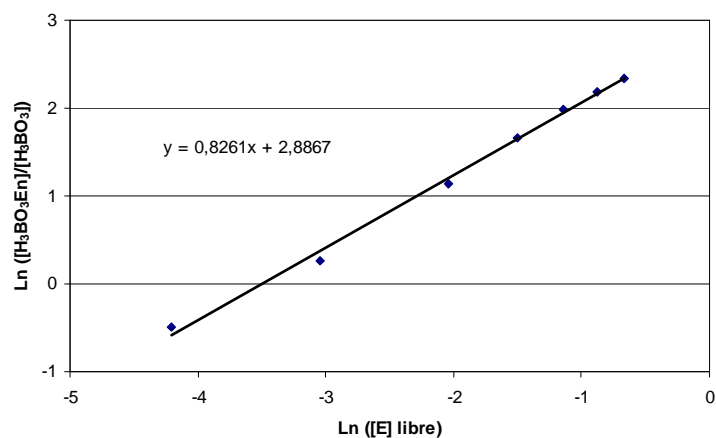


Figura 5.9. Coeficiente estequiométrico n=1

Se consigue de la figura 5.9 la siguiente ecuación:

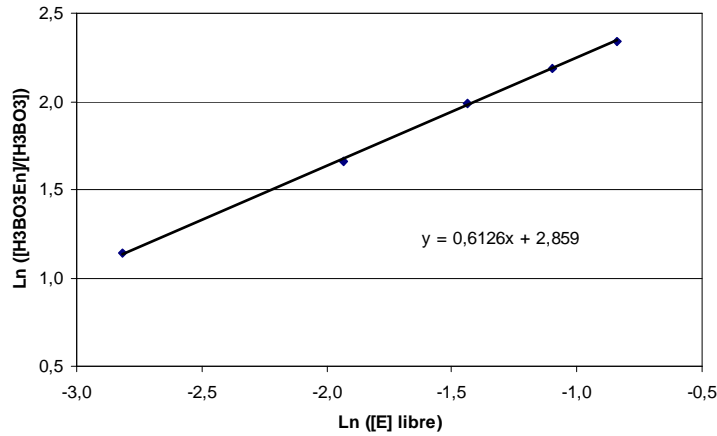
$$y = 0,8261 \cdot x + 2,8867$$

Donde 0,83 será la “n” y 2,89 será “ln Ke” y por lo tanto, “Ke” será 17,93.

## Procedimiento Experimental

La diferencia entre el valor del coeficiente estequiometrico propuesto y el valor obtenido “n” del grafico, puede ser causada por la implicación del decanol y el queroseno en la extracción del boro, como sea visto anteriormente en el punto 5.1.6.4.

Obtenidos estos datos, se puede observar que la “n” no es exactamente el valor entero y por ello, se probara con “n” igual a 2 para concretar el coeficiente estequiometrico.

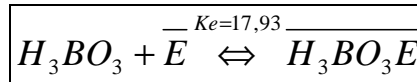


**Figura 5.10. Coeficiente estequiometrico n=2**

Una vez lograda la ecuación de la recta, se consigue “n” igual a 0,61 y “Ke” igual a 17,44.

El valor de “n” obtenido del grafico esta muy lejos del valor de “n” igual a 2 y por consiguiente, se determina que el valor del coeficiente estequiometrico sea igual a 1 ya que, se acerca más el valor hallado en la figura 5.9. Por lo tanto, la estequiometria de la reacción será 1 a 1.

En conclusión, la constante de equilibrio es de 17,93 y la reacción de extracción liquido-liquido en el equilibrio queda de la siguiente forma:

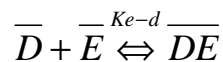
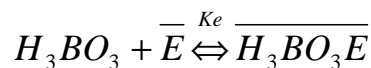


### 5.1.7.2. Determinación de las constantes de extracción

La constante de extracción hallada en el apartado anterior es errónea, a causa de, la influencia del decanol y el queroseno en la extracción del boro, como se había comentado anteriormente. Por este motivo, se procederá a elaborar un nuevo modelo teniendo en cuenta el decanol y el queroseno.

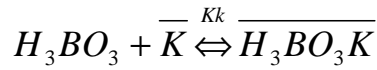
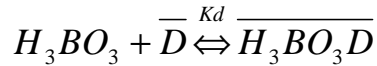
El nuevo modelo consistirá en la utilización de los datos experimentales obtenidos de cada ensayo de la extracción y de una serie de ecuaciones, que servirán para lograr y representar unos datos teóricos de cada experimento y para hallar las constantes de extracción más idóneas, para que los datos teóricos y los datos experimentales sean lo más semejantes posibles, mediante una aplicación del Excel llamada Solver.

Por lo tanto, las reacciones en el equilibrio de la extracción del boro para este capítulo serán las siguientes:



## Procedimiento Experimental

---



Las reacciones nuevas impuestas en este apartado son nada más que, las reacciones entre el decanol y el extractante, entre el decanol y el ácido bórico y entre el queroseno y el ácido bórico.

Las ecuaciones de las constantes de extracción se encuentran a partir de las reacciones de equilibrio y son las siguientes:

$$Ke = \frac{[H_3BO_3E]}{[H_3BO_3] \cdot [E]}$$

$$Ke-d = \frac{[DE]}{[D] \cdot [E]}$$

$$Kd = \frac{[H_3BO_3D]}{[H_3BO_3] \cdot [D]}$$

$$Kk = \frac{[H_3BO_3K]}{[H_3BO_3] \cdot [K]}$$

Donde:

- $[H_3BO_3D]$  es la concentración de ácido bórico en la fase orgánica cuando se ha reaccionado con el decanol.
- $[H_3BO_3K]$  es la concentración de ácido bórico en la fase orgánica cuando se ha reaccionado con el queroseno.
- $[D]$  es la concentración de decanol libre en el equilibrio.
- $[K]$  es la concentración de queroseno libre en el equilibrio.
- $[DE]$  es la concentración del compuesto formado por la reacción del decanol con el extractante en el equilibrio.
- Ke es la constante de equilibrio del extractante con el boro.
- Ke-d es la constante de equilibrio de la reacción entre el extractante y el decanol.
- Kd es la constante de equilibrio del decanol con el boro.
- Kk es la constante de equilibrio del queroseno con el boro.

Por otro lado, se aplican balances de materia y otras ecuaciones al proceso de extracción, haciendo la simplificación de que el decanol y el queroseno son constantes, es decir, que la cantidad inicial de decanol y queroseno no varía durante el proceso de extracción.

Los balances de materia y las otras ecuaciones son los siguientes:

$$[H_3BO_3]_{in} = [H_3BO_3]_{aq} + [H_3BO_3]_{org}$$

$$[H_3BO_3]_{in} = [H_3BO_3] + [H_3BO_3E] + [H_3BO_3D] + [H_3BO_3K]$$

$$[E]_{in} = [E] + [H_3BO_3E] + [DE]$$

## Procedimiento Experimental

---

$$[D]_{in} = [D]$$

$$[K]_{in} = [K]$$

$$\% E = \frac{[H_3BO_3]_{org}}{[H_3BO_3]_{in}} \cdot 100$$

$$\% S = \frac{[H_3BO_3]_{aq}}{[H_3BO_3]_{org}} \cdot 100$$

Donde:

- $[H_3BO_3]_{aq}$  es la concentración de ácido bórico en la fase acuosa.
- $[H_3BO_3]_{org}$  es la concentración de ácido bórico en la fase orgánica.
- $[H_3BO_3]_{in}$  es la concentración de ácido bórico inicial en medio acuoso.
- $[E]_{in}$  es la concentración de TMPD inicial en la fase orgánica.
- $[D]_{in}$  es la concentración de decanol inicial en la fase orgánica.
- $[K]_{in}$  es la concentración de queroseno inicial en la fase orgánica.
- %E es el porcentaje de extracción.
- %S es el porcentaje de stripping.

Desarrollando las ecuaciones anteriormente expuestas, se logra lo siguiente:

$$[H_3BO_3] = \frac{[H_3BO_3]_{in}}{1 + K_e[E] + K_d[D] + K_k[K]}$$

$$[E] = \frac{[E]_{in}}{1 + K_e[H_3BO_3] + K_{e-d}[D]}$$

$$\% E = \left( 1 - \frac{1}{1 + K_e[E] + K_d[D] + K_k[K]} \right) \cdot 100$$

A partir de estas tres ecuaciones, se hallan los datos teóricos de cada prueba de la extracción y se representan estos datos enfrente a los datos experimentales. Una vez representado todos los datos, se concreta el valor de las constantes de equilibrio, relacionando todos los gráficos de cada ensayo para que den un error lo más pequeño posible entre los datos teóricos y los experimentales de cada experimento.



## Procedimiento Experimental

### Resultados Obtenidos

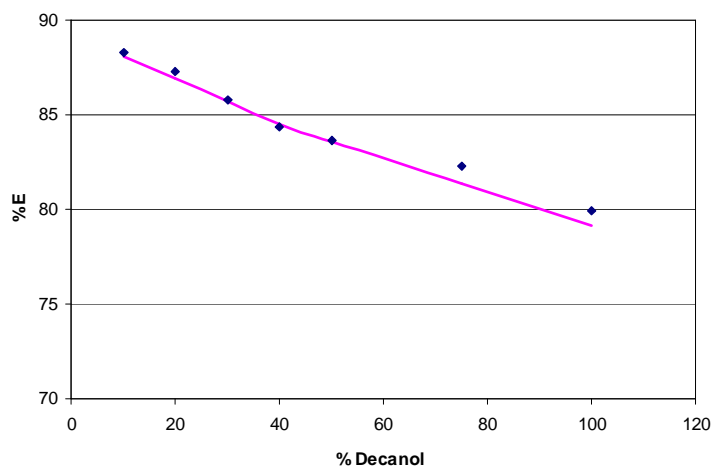


Figura 5.11. Modelo de la extracción con 0,265M TMPD

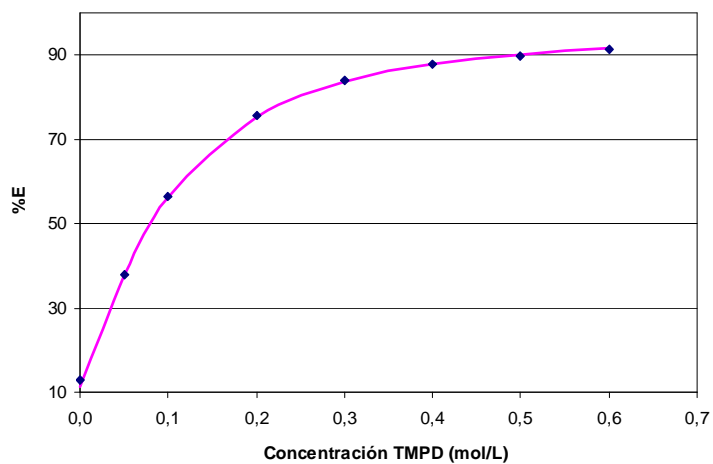


Figura 5.12. Modelo de la extracción de TMPD con 75% de decanol

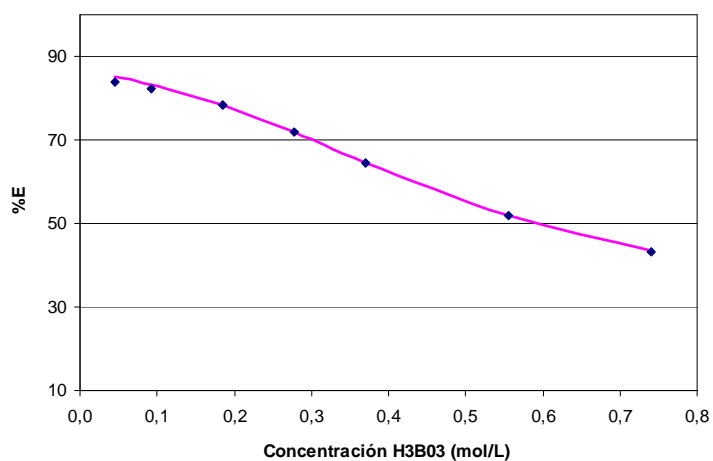
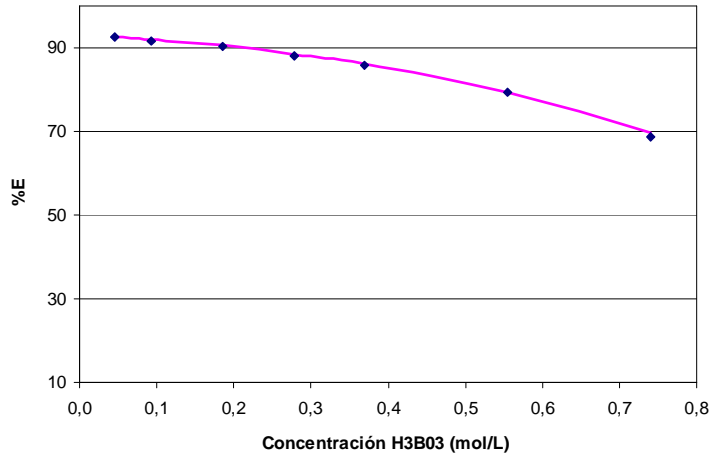
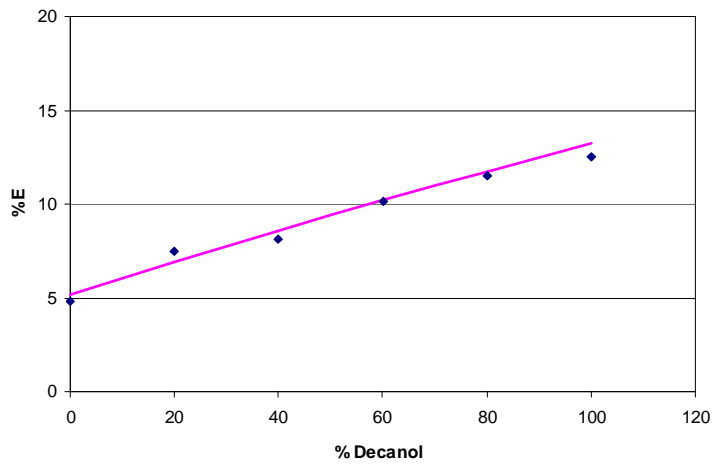


Figura 5.13. Modelo de la isoterma de extracción al 0,3M de TMPD

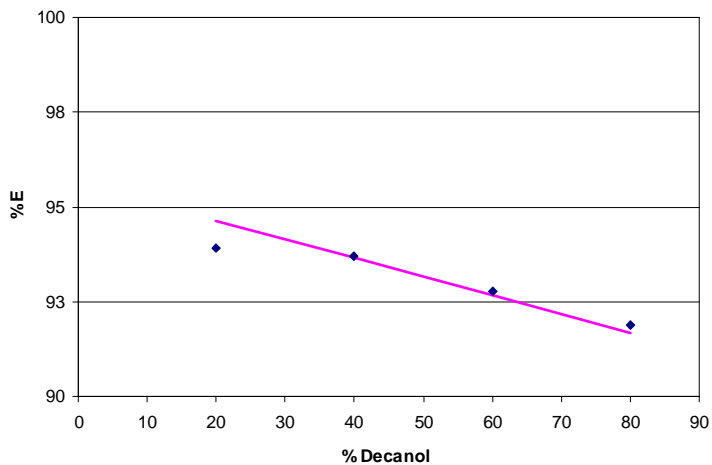
## Procedimiento Experimental



**Figura 5.14. Modelo de la isoterma de extracción al 0,6M de TMPD**



**Figura 5.15. Modelo del efecto del decanol con 0M de TMPD**



**Figura 5.16. Modelo del efecto del decanol con 0,6M de TMPD**

En todos los gráficos anteriores, los puntos azules representan los datos experimentales anteriormente mostrados en el punto 5.1.6 y la línea rosa representa los datos teóricos obtenidos.

## Procedimiento Experimental

---

El modelo teórico se ajusta relativamente bien a los datos experimentales extraídos de los experimentos de la extracción, exponiendo un error total y unas constantes de equilibrio según la tabla siguiente:

Modelo Teórico	
$K_e$	45,10
$K_{e-d}$	0,274
$K_d$	0,029
$K_k$	0,012
Error Total	10,42

El error total ha sido calculado por medio de la suma de todos los errores de la serie de ensayos, que han sido calculados por la siguiente ecuación:

$$Error = (\% E_{calc} - \% E_{exp})^2$$

Los valores hallados del modelo teórico no son correctos a consecuencia de que, se sabe que la concentración del decanol y del queroseno no son constantes, y por ello, se debería hacer otro nuevo modelo teniendo en cuenta el consumo de decanol y de queroseno.

En el *Anexo C* se puede observar los resultados del modelo matemático que han servido para encontrar la relación estequiométrica y las constantes de equilibrio.

### 5.2. Membranas Líquidas Soportadas

La ejecución del experimento de las membranas líquidas soportadas tiene como finalidad la extracción del boro para hallar y representar la permeabilidad de cada ensayo propuesto. La redacción del proceso de las membranas será descrita con la misma metodología que en el proceso de extracción líquido-líquido.

#### 5.2.1. Material utilizado

El material utilizado en los ensayos de membrana es presente en cualquier experimento de laboratorio menos, la membrana líquida soportada.

La membrana líquida soportada es una membrana plana, con un tamaño de poro de 0,45 $\mu$ m, un diámetro de 45mm y hecha de un material hidrofóbico (PVDF).

#### 5.2.2. Equipamiento

- o Balanza: Marca COBOS
- o Agitador-calefactor magnético: Marca AGIMATIC-N.
- o Cronómetro
- o Celdas de extracción con una abertura circular de 38mm para la membrana SLM plana y un volumen de 220cm<sup>3</sup>.
- o Palas de agitación conectadas a un motor.

## Procedimiento Experimental

---

### 5.2.3. Reactivos

#### Disolución de alimentación

Los reactivos de la disolución de alimentación son:

- Acido Bórico ( $H_3BO_3$ )
- Cloruro de Sodio (NaCl)
- Agua Destilada

#### Solución orgánica

Los reactivos de la solución orgánica son:

- *Extractante:* TMPD
- *Modificador de fase:* Decanol
- *Disolvente orgánico:* Queroseno

#### Disolución Stripping

Los reactivos de la disolución de stripping son:

- Hidróxido de Sodio (NaOH)
- Cloruro de Sodio (NaCl)
- Agua Bidestilada

### 5.2.4. Procedimiento

El procedimiento a seguir para la realización del experimento de las membranas es el siguiente:

- 1) Preparar las disoluciones
- 2) Sumergir la membrana con solución orgánica en la capsula de petri durante una noche.
- 3) Sacar la membrana con unas pinzas con mucho cuidado
- 4) Secar las gotas de solución orgánica que sobren de la membrana con papel
- 5) Limpiar con agua bidestilada la membrana
- 6) Secar las gotas de agua de la membrana con papel
- 7) Colocar la membrana en la obertura de la celda de extracción
- 8) Unir las dos celdas mediante tornillos
- 9) Introducir 210 mL de la disolución de alimentación en una de las celdas
- 10) Observar si hay perdidas de liquido de las celdas
- 11) Introducir 210 mL de la disolución de stripping en la otra celda
- 12) Tapar las celdas con las palas de agitación
- 13) Encender las palas de agitación y ponerlas a 1400 rpm
- 14) Encender el cronometro
- 15) Coger una muestra de 14mL pasado 1h 15 min de la celda donde se había introducido la disolución stripping
- 16) Guardar la muestra en un tubo para su análisis posterior
- 17) Introducir 14mL de disolución de stripping en la celda de donde se ha extraído la muestra
- 18) Esperar 1h 15 min para la próxima obtención de una muestra
- 19) Apagar las palas agitadoras y limpiar todos los utensilios utilizados

## Procedimiento Experimental

En caso de que haya pérdidas de líquido en las celdas, apretar los tornillos para impedir que vuelvan a perder líquido o si la pérdida de líquido es considerable, repetir la prueba.

Los pasos del 15 hasta el 18 se repetirán hasta conseguir 10h de experimento y por lo tanto, con un total de 8 muestras del ensayo.

### 5.2.5. Método de análisis del Azomethine H

El método de análisis del Azomethine H para las membranas líquidas soportadas estará constituido y se llevara a cabo de la misma forma que en la extracción líquido-líquido. Mirar 5.1.5 para ver la metodología del análisis de las muestras.

### 5.2.6. Experimentos realizados y resultados obtenidos

La realización de los ensayos de la membrana líquida soportada tiene como propósito, el estudio del transporte del boro entre la celda de alimentación y la celda del stripping mediante la membrana líquida soportada, para conseguir finalmente la separación de éste.

Las pruebas que se han efectuado para este fin son de un total de 5 pruebas, en las cuales, se utilizara una disolución de alimentación de 1000mg/L de boro y 0,5M de NaCl, una disolución de stripping de 0,1M de NaOH y 0,2M de NaCl y una solución orgánica con un 75% en volumen de decanol, un 25% en volumen de queroseno y con una concentración de TMPD que variara dependiendo de la prueba.

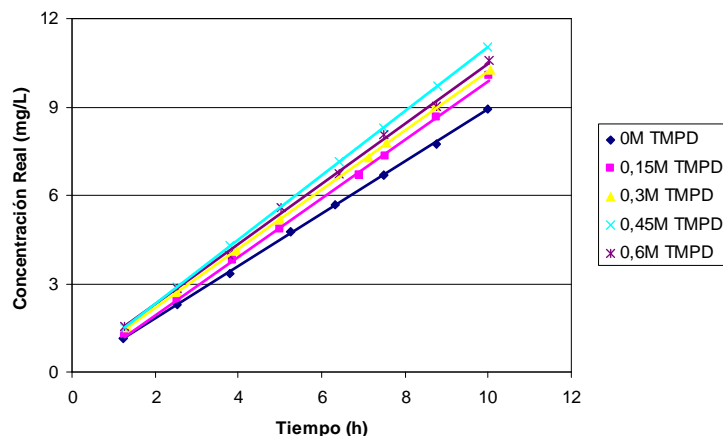
A continuación se comentan las pruebas que se han desarrollado:

- o Membrana de 0M de TMPD
- o Membrana de 0,15M de TMPD
- o Membrana de 0,3M de TMPD
- o Membrana de 0,45M de TMPD
- o Membrana de 0,6M de TMPD

Cada prueba se ha realizado con tres repeticiones, es decir, se ha preparado tres membranas y tres conjuntos de celdas de extracción para obtener una media de los resultados de cada prueba.

### Resultados Obtenidos

Los cálculos elaborados para conseguir la corrección de la concentración de boro en la solución de stripping y los resultados requeridos se exponen en el *Anexo D*.



**Figura 5.17. Membranas líquidas soportadas con diferentes concentraciones de TMPD**

## Procedimiento Experimental

---

En el gráfico se observa un aumento de concentración de boro, contra más tiempo pasa en el transcurso de todas las pruebas.

También se puede apreciar que hay un aumento de la concentración real de la celda de extracción debido al aumento de concentración de TMPD en la solución orgánica de cada prueba. A excepción de la prueba del 0,6M de TMPD que da unos valores de concentración inferiores a los del 0,45M de TMPD.

En el *Anexo D* se pueden encontrar los datos obtenidos que han sido de ayuda en la construcción de la figura 5.17.

### 5.2.7. Modelización de las membranas líquidas soportadas

La modelización de las membranas líquidas soportadas se comenzará aplicando un balance de materia de ácido bórico en estado no estacionario a la fase de alimentación del proceso, que consiste en:

$$A = E + P - S - C$$

Donde:

- **A**= Acumulación
- **E**= Entrada
- **P**= Producción
- **S**= Salida
- **C**= Consumo

En el cual, solamente existe acumulación y salida, ya que ni la entrada, ni la producción, ni el consumo son aplicables a la fase de alimentación. Por lo tanto, el balance de materia será el siguiente:

$$A = -S$$

La ecuación de velocidad para el transporte del ácido bórico es:

$$\frac{dn}{dt} = v$$

Donde:

- **n** es los moles de ácido bórico
- **t** es el tiempo expresado en horas
- **v** es la velocidad de transporte del ácido bórico mol/h

Se aplica la ley de Fick (trata de la difusión de un flujo que atraviesa una superficie, proporcional al gradiente de concentración) y la ecuación de velocidad.

$$\frac{dn}{dt} = -A \cdot J$$

$$\frac{d(cV)}{dt} = -A \cdot J$$

$$J = P \cdot (c_F - c_S)$$

## Procedimiento Experimental

---

Donde:

- **A** es el área del espacio en  $m^2$  por donde se transporta el ácido bórico
- **c** es la concentración en  $mol/m^3$  de ácido bórico
- **V** es el volumen en  $m^3$
- **J** es el flujo del proceso expresado en  $mol/(h \cdot m^2)$
- **P** es la permeabilidad expresada en  $m/h$
- **c<sub>F</sub>** es la concentración en  $mol/m^3$  de ácido bórico de la solución de alimentación
- **c<sub>S</sub>** es la concentración en  $mol/m^3$  de ácido bórico de la solución de stripping

Se desarrolla la ecuación:

$$\frac{d(V \cdot c)}{dt} = -A \cdot P \cdot (c_F - c_S)$$

$c_S$  dará un valor igual a 0, a causa de que, el ácido bórico se encontrará en forma de  $H_2BO_3^-$  como consecuencia del pH de la solución stripping.

Se desarrolla la ecuación:

$$\frac{dc}{c_F} = -\frac{A \cdot P}{V} dt$$

$$\frac{dc}{c_{OF} - c_S} = -\frac{A \cdot P}{V} dt$$

Donde:

- **c<sub>OF</sub>** es la concentración inicial en  $mol/m^3$  de ácido bórico en la celda de alimentación

Se integra la ecuación:

$$\int_0^{c_S} \frac{dc}{c_{OF} - c_S} = \int_0^t -\frac{A \cdot P}{V} dt$$

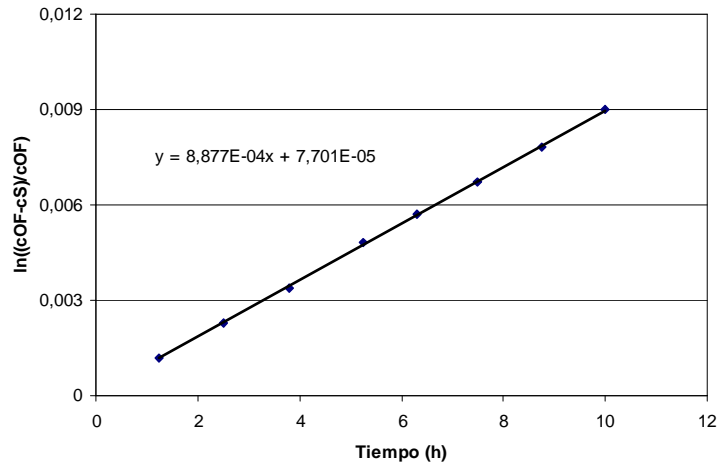
Finalmente se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{c_{OF} - c_S}{c_{OF}}\right) = \frac{A \cdot P}{V} t$$

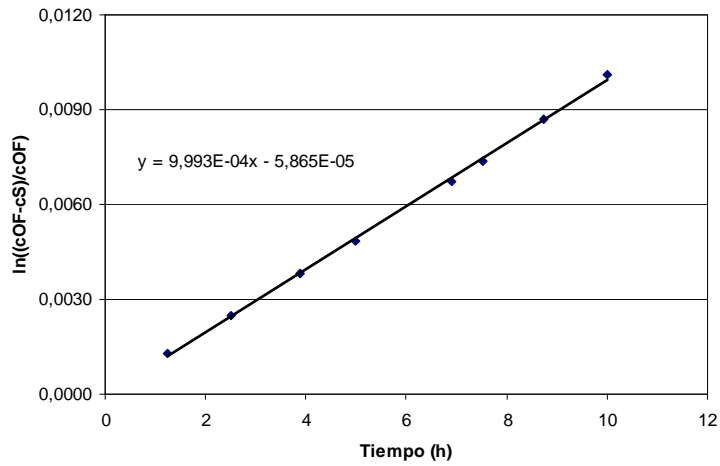
La representación gráfica de los datos experimentales según la ecuación, permite obtener la permeabilidad de cada prueba mediante la pendiente de la recta.

## Procedimiento Experimental

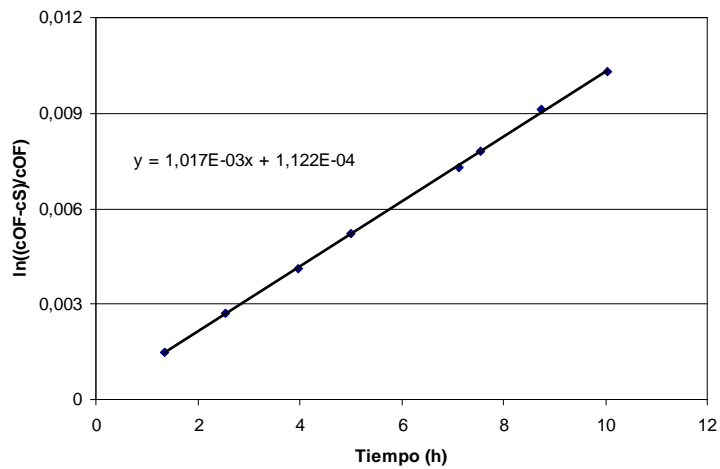
### Resultados Obtenidos



*Figura 5.18. Extractante 0M de TMPD*



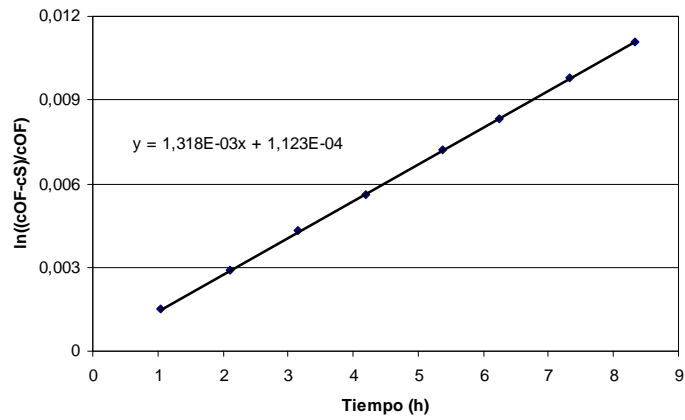
*Figura 5.19. Extractante 0,15M de TMPD*



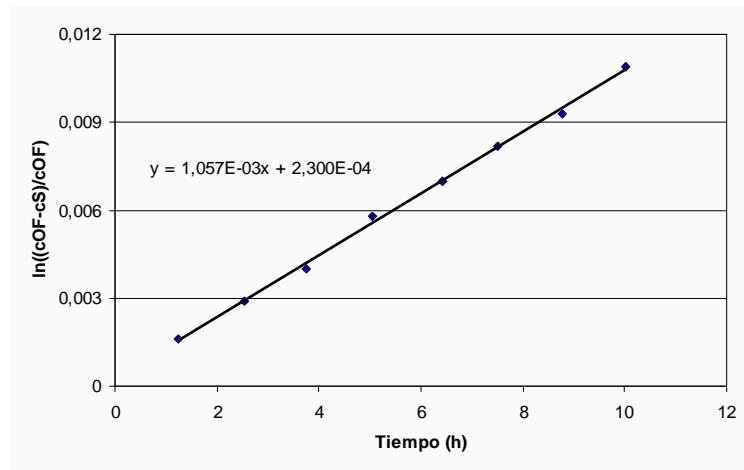
*Figura 5.20. Extractante 0,3M de TMPD*



## Procedimiento Experimental



**Figura 5.21. Extractante 0,45M de TMPD**

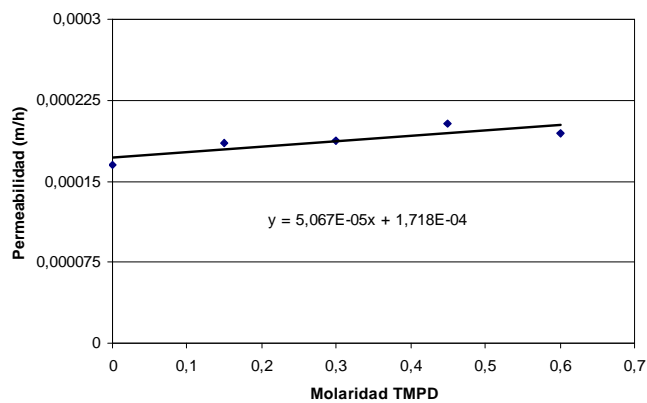


**Figura 5.22. Extractante 0,6M de TMPD**

Las pendientes de las ecuaciones logradas por la representación de los datos experimentales han dado lugar a los siguientes valores de permeabilidad:

Concentración del TMPD (mol/L)	Permeabilidad (m/h)
0	0,000165
0,15	0,000185
0,3	0,000188
0,45	0,000203
0,6	0,000194

A continuación se representara los datos anteriores:



**Figura 5.23. Permeabilidad global**

## Procedimiento Experimental

---

La figura 5.23 muestra un aumento de permeabilidad contra mas concentración de TMPD haya en la membrana liquida soportada a excepción de, la prueba del 0,6M de TMPD que da un valor menor a la prueba del 0,45M de TMPD. Los resultados analizados en este grafico concuerdan con lo expresado en la figura 5.17.

La causa del aumento de la permeabilidad de la prueba del 0,45M de TMPD o de la disminución de la permeabilidad de la prueba del 0,6M de TMPD puede que haya surgido de un error experimental o a un aumento de la viscosidad del extractante. Por este motivo, se tendrá que estudiar más a fondo la causa del problema en cuestión.

La ecuación lograda del grafico, que representa la permeabilidad frente al extractante es:

$$y = 5,067E - 05x + 1,718E - 04$$

En el *Anexo D* se muestran los resultados de la modelización de las membranas.

### **6. CONCLUSIONES GENERALES**

Acabado el estudio de la extracción del boro en medio cloruro, se puede decir que se han logrado cumplir todos los objetivos marcados y se han llegado a las siguientes conclusiones:

- El TMPD al 75% de decanol con queroseno es la fase orgánica que da los mejores resultados en la serie de experimentos realizados ya que, en cuanto a la eficacia de extracción, su porcentaje de extracción es de un 82,27% y es la fase orgánica más estable durante las cinco extracciones ejecutadas.
- El decanol y el queroseno también son capaces de extraer el boro de la fase acuosa ya que, en los experimentos donde se variaba la concentración del extractante y se estudiaba el efecto decanol, el resultado del 0M de TMPD daba un valor de 11,59% de extracción para un 75% de decanol más queroseno, un valor de 1,84% de extracción para un 100% de queroseno y un valor de 15,74 para un 100% de decanol, y por lo tanto, se confirmaba la extracción del boro por el decanol y el queroseno, teniendo en consideración la diferencia de extracción entre estos compuestos.
- La interacción entre el TMPD y el decanol es evidente como puede observarse en el experimento del efecto decanol al 0,6M de TMPD ya que, al añadir más decanol, la eficacia de la extracción va disminuyendo, a diferencia de lo que ocurre en el experimento del efecto de decanol al 0M de TMPD.
- La modelización de la extracción para obtener los datos de cualquier condición de trabajo ha sido un éxito, dando una relación estequiométrica 1:1 entre el extractante y el boro y una constantes de extracción iguales a 45,095 (Ke), 0,274 (Ke-d), 0,029 (Kd) y 0,012 (Kk).
- La modelización de las membranas líquidas soportadas ha dado unos valores de permeabilidad aceptables que aumentan a medida que se aumenta la concentración de extractante, a excepción del caso del 0,6M de TMPD, y por lo tanto, las membranas líquidas soportadas son un método viable para la eliminación del boro en efluentes.

### 7. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Gonzalez Muñoz, Enrique. *Química para técnicas, Volumen II*. Editorial Paraninfo, 1973.
- 2) Areal Guerra, Rogelio. *Química Orgánica Aplicada I*. Ediciones UPD, 1995.
- 3) Geankoplis, C.J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitaria, 3ª Edición*. Editorial Continental S.A., 1998.
- 4) J.Porta, M. López Acevedo, C.Roquero, *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente, 3ª Edición*. Editorial Mundi-Prensa, 2003.
- 5) M.Valcárcel Cases, A.Gómez Hens, *Técnicas Analíticas de Separación*. Editorial Reverte, S.A., 1988.
- 6) H. Scott Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3ª Edición*. Editorial Perron Education, 2001.
- 7) Hernández Fernández, Francisco José, *Desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos basados en el uso de líquidos iónicos, fluidos supercríticos y tecnología de membranas*. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia ([www.tdr.cesca.es](http://www.tdr.cesca.es))
- 8) <http://www.chimdocet.it>
- 9) <http://www.estrucplan.com.ar>
- 10) <http://www.ucm.es>

8. **ANEXOS**

8.1. Anexo A: Aspecto físico del proceso de extracción

Extracción

*Tabla A.1. Aspecto de la extracción con TMPD y EHD*

	Modificador de fase	Fase	Agitación Manual	Agitación Mecánica
TMPD	10% TBP	Aq.	Turbio	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Turbio
	10% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Un poco turbio
	20% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Turbio	Turbio
	30% Decanol	Aq.	Transparente	Transparente
		Org.	Turbio	Un poco turbio
	40% Decanol	Aq.	Transparente	Transparente
		Org.	Blanco	Turbio
	50% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Turbio
	75% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Blanco
	100% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio
		Org.	Turbio	Blanco
EHD	10% TBP	Aq.	Transparente	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Un poco turbio
	10% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Turbio
	20% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	30% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	40% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	50% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	75% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Blanco
	100% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio
		Org.	Turbio	Blanco

Stripping

*Tabla A.1. Aspecto de la extracción con TMPD y EHD*

	Modificador de fase	Fase	Agitación Manual	Agitación Mecánica	
TMPD	10% TBP	Aq.	Turbio	Un poco turbio	
		Org.	Blanco	Un poco turbio	
	10% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio	
		Org.	Blanco	Turbio	
	20% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio	
		Org.	Blanco	Turbio	
	30% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio	
		Org.	Blanco	Turbio	
	40% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio	
		Org.	Blanco	Blanco	
	50% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio	
		Org.	Blanco	Blanco	
	75% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio	
		Org.	Blanco	Blanco	
	100% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio	
		Org.	Blanco	Blanco	
	EHD	10% TBP	Aq.	Turbio	Un poco turbio
			Org.	Blanco	Un poco turbio
10% Decanol		Aq.	Turbio	Un poco turbio	
		Org.	Blanco	Turbio	
20% Decanol		Aq.	Turbio	Transparente	
		Org.	Blanco	Turbio	
30% Decanol		Aq.	Turbio	Transparente	
		Org.	Blanco	Turbio	
40% Decanol		Aq.	Turbio	Transparente	
		Org.	Blanco	Turbio	
50% Decanol		Aq.	Turbio	Transparente	
		Org.	Blanco	Turbio	
75% Decanol		Aq.	Transparente	Transparente	
		Org.	Blanco	Blanco	
100% Decanol		Aq.	Blanco	Turbio	
		Org.	Blanco	Blanco	

Lavado

Tabla A.1. Aspecto de la extracción con TMPD y EHD

	Modificador de fase	Fase	Agitación Manual	Agitación Mecánica
TMPD	10% TBP	Aq.	Un poco turbio	Transparente
		Org.	Un poco turbio	Un poco turbio
	10% Decanol	Aq.	Un poco turbio	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Un poco turbio
	20% Decanol	Aq.	Turbio	Un poco turbio
		Org.	Turbio	Turbio
	30% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio
		Org.	Blanco	Turbio
	40% Decanol	Aq.	Turbio	Turbio
		Org.	Blanco	Turbio
	50% Decanol	Aq.	Turbio	Un poco turbio
		Org.	Blanco	Turbio
	75% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Blanco
	100% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio
		Org.	Blanco	Blanco
EHD	10% TBP	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	10% Decanol	Aq.	Turbio	Un poco turbio
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	20% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	30% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	40% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	50% Decanol	Aq.	Turbio	Transparente
		Org.	Blanco	Un poco turbio
	75% Decanol	Aq.	Turbio	Un poco turbio
		Org.	Blanco	Blanco
	100% Decanol	Aq.	Blanco	Turbio
		Org.	Blanco	Blanco

8.2. Anexo B: Resultados obtenidos de las series de ensayos

Tabla A.2. Extracción con TMPD y EHD

Modificador de fase	Extractante	Extracción	[B] Extracción (mg/L)	% E	Stripping	[B] Stripping (mg/L)	% S
10% TBP	TMPD	1	340,45	65,95	1	670,57	101,67
		2	553,17	44,68	2	493,72	110,49
		3	717,88	28,21	3	345,77	122,56
		4	827,86	17,21	4	205,92	119,62
		5	872,55	12,74	5	129,82	101,86
	EHD	1	341,90	65,81	1	635,14	83,48
		2	742,30	25,77	2	366,27	120,04
		3	864,59	13,54	3	185,76	127,24
		4	908,40	9,16	4	102,46	103,83
		5	935,29	6,47	5	46,38	65,80
10% Decanol	TMPD	1	116,92	88,31	1	917,57	103,91
		2	341,00	65,90	2	721,13	109,43
		3	699,20	30,08	3	355,46	118,17
		4	873,52	12,65	4	158,18	125,07
		5	913,47	8,65	5	88,53	102,31
	EHD	1	245,83	75,42	1	799,87	106,98
		2	539,71	46,03	2	514,72	104,31
		3	810,36	18,96	3	282,48	112,34
		4	912,65	8,74	4	170,20	133,48
		5	918,74	8,13	5	95,62	66,25
20% Decanol	TMPD	1	127,43	87,26	1	890,05	102,00
		2	235,64	76,44	2	807,70	105,67
		3	458,67	54,13	3	569,18	105,15
		4	656,96	34,30	4	365,54	106,56
		5	717,90	28,21	5	246,40	87,35
	EHD	1	258,06	74,19	1	769,02	105,80
		2	412,26	58,77	2	605,24	99,22
		3	595,07	40,49	3	450,80	104,10
		4	747,02	25,30	4	310,61	109,43
		5	814,20	18,58	5	211,10	96,38
30% Decanol	TMPD	1	142,14	85,79	1	928,86	108,28
		2	224,93	77,51	2	817,28	105,45
		3	367,07	63,29	3	677,98	107,12
		4	531,70	46,83	4	507,36	108,34
		5	644,83	35,52	5	369,21	103,95
	EHD	1	277,33	72,27	1	736,50	102,19
		2	387,69	61,23	2	650,90	106,26
		3	526,71	47,33	3	516,29	107,54
		4	637,68	36,23	4	390,91	104,56
		5	725,29	27,47	5	295,89	100,24



## Anexos

**Tabla A.2. Extracción con TMPD y EHD**

Modificador de fase	Extractante	Extracción	[B] Extracción (mg/L)	% E	Stripping	[B] Stripping (mg/L)	% S
40% Decanol	TMPD	1	156,64	84,34	1	647,58	76,79
		2	241,58	75,84	2	802,59	105,82
		3	361,95	63,81	3	662,14	103,77
		4	491,10	50,89	4	525,01	103,17
		5	638,48	36,15	5	426,92	118,09
	EHD	1	304,00	69,60	1	736,50	105,32
		2	403,89	59,61	2	656,01	109,05
		3	494,47	50,55	3	545,25	105,04
		4	599,91	40,01	4	439,96	103,64
		5	676,81	32,32	5	370,99	104,05
50% Decanol	TMPD	1	163,38	83,66	1	857,53	102,50
		2	219,74	78,03	2	767,85	98,41
		3	283,08	71,69	3	725,64	101,22
		4	379,65	62,04	4	652,89	105,25
		5	467,01	53,30	5	591,15	110,91
	EHD	1	303,97	69,60	1	596,54	106,45
		2	382,22	61,78	2	503,43	108,25
		3	457,95	54,21	3	413,93	105,84
		4	526,73	47,33	4	341,55	103,76
		5	597,41	40,26	5	449,89	109,61
75% Decanol	TMPD	1	177,29	82,27	1	796,71	96,84
		2	221,55	77,84	2	771,98	99,17
		3	260,87	73,91	3	727,72	98,46
		4	321,95	67,81	4	538,31	79,39
		5	402,06	59,79	5	580,35	97,06
	EHD	1	311,07	68,89	1	672,33	97,59
		2	369,67	63,03	2	613,23	97,29
		3	429,76	57,02	3	571,20	100,17
		4	465,86	53,41	4	506,91	94,90
		5	546,96	45,30	5	449,29	99,17
100% Decanol	TMPD	1	201,03	79,90	1	761,84	95,35
		2	249,00	75,10	2	785,09	104,54
		3	289,31	71,07	3	683,95	96,24
		4	340,74	65,93	4	664,42	100,78
		5	386,48	61,35	5	594,69	96,93
	EHD	1	365,47	63,45	1	622,63	98,12
		2	400,33	59,97	2	570,95	95,21
		3	431,98	56,80	3	539,30	94,94
		4	476,00	52,40	4	493,80	94,24
		5	558,83	44,12	5	468,58	106,21

## Anexos

*Tabla A.3. Extracción variando la concentración del TMPD*

% Decanol	TMPD	[B] Extracción (mg/L)	% E	[B] Stripping (mg/L)	% S
75	0M	884,13	11,59	158,28	136,60
	0M (2ª)	870,75	12,92	136,04	105,26
	0,05M	621,02	37,90	399,86	105,51
	0,1M	436,02	56,40	600,71	106,51
	0,2M	242,69	75,73	788,92	104,17
	0,3M	159,30	84,07	862,04	102,54
	0,4M	120,70	87,93	867,29	98,63
	0,5M	101,01	89,90	933,00	103,78
	0,6M	87,61	91,24	898,45	98,47

*Tabla A.4. Isoterma de extracción al 0,3 M TMPD*

[B] inicial	% Decanol	TMPD	[B] acuoso (mg/L)	[B] orgánico (mg/L)	% E
8000	75	0,3M	4541,90	3458,10	43,23
6000			2887,80	3112,20	51,87
4000			1421,03	2578,97	64,47
3000			843,74	2156,26	71,88
2000			430,14	1569,86	78,49
1000			176,04	823,96	82,40
500			80,49	419,51	83,90

*Tabla A.5. Isoterma de extracción al 0,6 M TMPD*

[B] inicial	% Decanol	TMPD	[B] acuoso (mg/L)	[B] orgánico (mg/L)	% E
8000	75	0,6M	2500,15	5499,85	68,75
6000			1246,10	4753,90	79,23
4000			573,15	3426,85	85,67
3000			358,22	2641,78	88,06
2000			190,84	1809,16	90,46
1000			84,95	915,05	91,50
500			36,77	463,23	92,65

*Tabla A.6. Efecto del decanol al 0 M TMPD*

% Decanol	TMPD	[B] Extracción (mg/L)	% E	[B] Stripping (mg/L)
0	0M	981,57	1,84	18,43
20		925,68	7,43	74,32
40		893,04	10,70	106,96
60		886,17	11,38	113,83
80		861,38	13,86	138,62
100		842,63	15,74	157,37

*Tabla A.6. Efecto del decanol al 0,6 M TMPD*

% Decanol	TMPD	[B] Extracción (mg/L)	% E	[B] Stripping (mg/L)	% S
20	0,6M	60,85	93,92	926,28	98,63
40		62,88	93,71	891,71	95,15
60		72,07	92,79	927,47	99,95
80		81,06	91,89	888,92	96,73

8.3. Anexo C: Modelización de la extracción líquido-líquido

Tabla A.7. Aproximación del coeficiente estequiométrico

[E]inicial	ln([E]inicial)	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	ln([H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ])
0	Error	0,081	0,012	0,15	-1,91
0,1	-3,00	0,057	0,035	0,61	-0,49
0,1	-2,30	0,040	0,052	1,29	0,26
0,2	-1,61	0,022	0,070	3,12	1,14
0,3	-1,20	0,015	0,078	5,28	1,66
0,4	-0,92	0,011	0,081	7,29	1,99
0,5	-0,69	0,009	0,083	8,90	2,19
0,6	-0,51	0,008	0,084	10,42	2,34

Tabla A.8. Coeficiente estequiométrico n=1

[E]inicial	[E]libre	ln([E]libre)	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	ln([H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ])
0	0	Error	0,081	0,012	0,15	-1,91
0,05	0,015	-4,20	0,057	0,035	0,61	-0,49
0,1	0,048	-3,04	0,040	0,052	1,29	0,26
0,2	0,130	-2,04	0,022	0,070	3,12	1,14
0,3	0,222	-1,50	0,015	0,078	5,28	1,66
0,4	0,319	-1,14	0,011	0,081	7,29	1,99
0,5	0,417	-0,88	0,009	0,083	8,90	2,19
0,6	0,516	-0,66	0,008	0,084	10,42	2,34

Tabla A.9. Coeficiente estequiométrico n=2

[E]inicial	[E]libre	ln([E]libre)	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]	[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	ln([H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> E <sub>n</sub> ]/[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ])
0	0	Error	0,081	0,012	0,15	-1,91
0,05	-0,020	Error	0,057	0,035	0,61	-0,49
0,1	-0,004	Error	0,040	0,052	1,29	0,26
0,2	0,060	-2,82	0,022	0,070	3,12	1,14
0,3	0,144	-1,93	0,015	0,078	5,28	1,66
0,4	0,237	-1,44	0,011	0,081	7,29	1,99
0,5	0,334	-1,10	0,009	0,083	8,90	2,19
0,6	0,431	-0,84	0,008	0,084	10,42	2,34

Tabla A.10. Modelo de la extracción con 0,265 M TMPD

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error	[D] pur
10	90	0,093	0,265	0,52	4,12	88,08	0,011	0,081	0,162	88,31	0,051	5,24
20	80			1,05	3,66	86,92	0,012	0,080	0,146	87,26	0,113	
30	70			1,57	3,21	85,69	0,013	0,079	0,131	85,79	0,009	[K] pur
40	60			2,09	2,75	84,52	0,014	0,078	0,119	84,34	0,033	4,58
50	50			2,62	2,29	83,56	0,015	0,077	0,110	83,66	0,009	
75	25			3,93	1,14	81,38	0,017	0,075	0,094	82,27	0,787	
100	0			5,24	0,00	79,18	0,019	0,073	0,081	79,90	0,517	

## Anexos

**Tabla A.11. Modelo de la extracción de TMPD con 75% de decanol**

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error
75	25	0,093	0	3,928	1,145	11,37	0,082	0,011	0,000	12,92	2,422
			0,1			37,94	0,057	0,035	0,011	37,90	0,002
			0,1			56,25	0,040	0,052	0,026	56,40	0,021
			0,2			75,30	0,023	0,070	0,065	75,73	0,189
			0,3			83,51	0,015	0,077	0,109	84,07	0,316
			0,4			87,68	0,011	0,081	0,155	87,93	0,061
			0,5			90,15	0,009	0,083	0,200	89,90	0,064
			0,6			91,81	0,008	0,085	0,246	91,24	0,324

**Tabla A.12. Modelo de la isoterma de extracción al 0,3 M de TMPD**

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error
75	25	0,740	0,3	3,928	1,145	43,56	0,418	0,322	0,014	43,23	0,112
		0,555	0,3			52,07	0,266	0,289	0,021	51,87	0,039
		0,370	0,3			64,52	0,131	0,239	0,037	64,47	0,002
		0,277	0,3			71,80	0,078	0,199	0,054	71,88	0,006
		0,185	0,3			78,37	0,040	0,145	0,078	78,49	0,015
		0,092	0,3			83,17	0,016	0,077	0,107	82,40	0,596
		0,046	0,3			85,15	0,007	0,039	0,124	83,90	1,571

**Tabla A.13. Modelo de la isoterma de extracción al 0,6 M de TMPD**

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error
75	25	0,740	0,6	3,928	1,145	69,62	0,225	0,515	0,048	68,75	0,764
		0,555				79,37	0,114	0,441	0,082	79,23	0,020
		0,370				86,08	0,051	0,318	0,134	85,67	0,168
		0,277				88,51	0,032	0,246	0,168	88,06	0,206
		0,185				90,52	0,018	0,167	0,209	90,46	0,004
		0,092				91,84	0,008	0,085	0,247	91,50	0,114
		0,046				92,46	0,003	0,043	0,269	92,65	0,035

**Tabla A.14. Modelo del efecto del decanol con 0 M de TMPD**

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error
0	100	0,093	0	0	4,579	5,205	0,088	0,005	0	4,82	0,151
20	80			1,047	3,663	6,931	0,086	0,006		7,49	0,313
40	60			2,095	2,747	8,595	0,085	0,008		8,12	0,224
60	40			3,142	1,832	10,201	0,083	0,009		10,13	0,005
80	20			4,190	0,916	11,751	0,082	0,011		11,52	0,055
100	0			5,237	0,000	13,249	0,080	0,012		12,52	0,526

**Tabla A.15. Modelo del efecto del decanol con 0,6 M de TMPD**

%D	% K	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>T</sub>	[E] <sub>T</sub>	[D]	[K]	%Ecalc	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ]	[H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>org</sub>	[E]	%Eexp	Error
20	80	0,093	0,6	1,047	3,663	94,63	0,0050	0,088	0,389	93,92	0,516
40	60			2,095	2,747	93,68	0,0058	0,087	0,327	93,71	0,001
60	40			3,142	1,832	92,66	0,0068	0,086	0,278	92,79	0,017
80	20			4,190	0,916	91,68	0,0077	0,085	0,241	91,89	0,047

8.4. Anexo D: Modelización de las membranas líquidas soportadas

*Tabla A.16. Extractante 0 M de TMPD*

Muestras	Tiempo (h)	[B] muestra (mg/L)	[B] real (Cs) (mg/L)	$\text{Ln}((\text{Cof}-\text{Cs})/\text{Cof})$
1	1,243	1,154	1,154	0,0012
2	2,517	2,231	2,308	0,0023
3	3,806	3,132	3,357	0,0034
4	5,241	4,335	4,770	0,0048
5	6,309	4,975	5,693	0,0057
6	7,497	5,792	6,688	0,0067
7	8,769	6,480	7,762	0,0078
8	9,996	7,223	8,937	0,0090

*Tabla A.17. Extractante 0,15 M de TMPD*

Muestras	Tiempo (h)	[B] muestra (mg/L)	[B] real (Cs) (mg/L)	$\text{Ln}((\text{Cof}-\text{Cs})/\text{Cof})$
1	1,25	1,279	1,279	0,0013
2	2,52	2,404	2,489	0,0025
3	3,872	3,543	3,789	0,0038
4	4,99	4,358	4,84	0,0049
5	6,91	5,935	6,707	0,0067
6	7,518	6,171	7,339	0,0074
7	8,741	7,074	8,654	0,0087
8	10,015	8,003	10,054	0,0101

*Tabla A.18. Extractante 0,3 M de TMPD*

Muestras	Tiempo (h)	[B] muestra (mg/L)	[B] real (Cs) (mg/L)	$\text{Ln}((\text{Cof}-\text{Cs})/\text{Cof})$
1	1,338	1,521	1,521	0,0015
2	2,530	2,588	2,690	0,0027
3	3,965	3,836	4,110	0,0041
4	5,005	4,650	5,180	0,0052
5	7,125	6,451	7,291	0,0073
6	7,561	6,506	7,776	0,0078
7	8,737	7,333	9,036	0,0091
8	10,046	8,057	10,250	0,0103

*Tabla A.19. Extractante 0,45 M de TMPD*

Muestras	Tiempo (h)	[B] muestra (mg/L)	[B] real (Cs) (mg/L)	$\text{Ln}((\text{Cof}-\text{Cs})/\text{Cof})$
1	1,043	1,532	1,532	0,0015
2	2,115	2,771	2,873	0,0029
3	3,157	4,010	4,297	0,0043
4	4,200	5,032	5,586	0,0056
5	5,373	6,244	7,134	0,0072
6	6,234	6,975	8,281	0,0083
7	7,323	7,938	9,709	0,0098
8	8,331	8,717	11,018	0,0111

*Tabla A.20. Extractante 0,6 M de TMPD*

Muestras	Tiempo (h)	[B] muestra (mg/L)	[B] real (Cs) (mg/L)	$\ln((Cof-Cs)/Cof)$
1	1,255	1,578	1,578	0,0016
2	2,543	2,738	2,843	0,0029
3	3,766	3,699	3,987	0,0040
4	5,037	5,058	5,593	0,0058
5	6,424	5,872	6,743	0,0070
6	7,494	6,788	8,047	0,0082
7	8,767	7,368	9,021	0,0093
8	10,006	8,416	10,561	0,0109