



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

TRANSPORTE DE CROMO(VI) USANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS
SOPORTADAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. XOCHITL VITAL BARBOSA

TUTOR: DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio
VOCAL	Dra. Luz Elena Vera Ávila
VOCAL	Dr. Mario Ávila Rodríguez
VOCAL	Dra. María del Pilar Cañizares Macías
SECRETARIO	Dr. Julio César Aguilar Cordero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM, C.U.

TUTOR:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE:

Q. Xóchitl Vital Barbosa

CONGRESOS

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

XXV Congreso Nacional de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México del 25 al 29 de junio de 2012. Título del trabajo: "Optimización del Transporte de Cromo (VI) usando Membranas Líquidas Soportadas con Cyphos II 101 como Acarreador". Autores: Xóchitl Vital Barbosa, Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves Marciniak

QUIMIUNAM 2011. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México del 16 al 18 de noviembre de 2011. Título del trabajo: "Transporte de Cromo (VI) usando Membranas Líquidas Soportadas". Autores: Vital Barbosa, Xochitl; Rodríguez de San Miguel Guerrero, Eduardo.

Primer Congreso de Alumnos de Posgrado de la UNAM. Coordinación de Estudios de Posgrado, UNAM del 18 al 20 de mayo de 2011. Título del trabajo: "Preconcentración y transporte de Cr(VI) usando sistemas de membranas líquidas de fibra hueca" Autores: Xóchitl Vital Barbosa, Eduardo Rodríguez de San Miguel.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de maestría. No. Becario: 346951

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico del proyecto 80169.

Así mismo expreso mi agradecimiento a:

Los miembros del jurado por el tiempo dedicado a realizar sus observaciones al documento escrito.

La Dra. Josefina de Gyves Marciniak, Cordinadora del Posgrado en Ciencias Químicas.

El Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, jefe del Departamento de Química Analítica y asesor y director de esta tesis.

La Q. Nadia Marcela Munguía Acevedo por el apoyo proporcionado en la ejecución de la investigación.

La QFB. Josefina Tenopala Garcia, por sus atenciones.

Y a todo los que integran esta máxima casa de estudios.

“El hombre es el único ser que inventa futuros, que inventa sueños y esos sueños lo lanzan hacia otros sueños y así vive, luchando siempre por alcanzar el cielo”.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	iii
1 ANTECEDENTES	1
1.1 Breve descripción y caracterización del cromo.....	1
1.1.1 Historia, origen y significado	1
1.1.2 Propiedades.....	1
1.1.3 Producción de cromo	3
1.1.4 Compuestos de cromo	3
1.1.5 Usos y aplicaciones.....	4
1.1.6 Contaminación con cromo. Efectos sobre la salud humana y el medio ambiente.....	5
1.1.7 Legislación y Normatividad Nacional e Internacional	8
1.1.8 Eliminación y recuperación de cromo hexavalente de agua residual.....	9
1.2 Membranas. Principios y aplicaciones	11
1.2.1 Desarrollo histórico	14
1.2.2 Membranas Líquidas	15
1.2.2.1 Tipos de membranas líquidas.....	18
1.2.2.1.1 Membrana Líquida de Volumen (Bulk Liquid Membrane, BLM).....	19
1.2.2.1.2 Membrana Líquida de Emulsión (Emulsion Liquid Membrane, ELM).....	20
1.2.2.1.3 Membrana Líquida Soportada (Supported Liquid Membrane, SLM).....	21
1.2.2.2 Configuraciones de Membranas Líquidas Soportadas (Tipos)	24
1.2.2.2.1 Membranas Laminares.....	24
1.2.2.2.2 Membranas en módulo espiral.	25
1.2.2.2.3 Membranas de fibra hueca.	25
1.2.3 Mecanismos de transporte	26
1.2.3.1 Transporte simple	28
1.2.3.2 Transporte facilitado	29
1.2.3.3 Contra-transporte o co-transporte acoplado facilitado.....	30
1.2.3.4 Transporte activo	32
1.2.4 Ejemplos y Aplicaciones	33
1.2.5 Líquidos iónicos como fase membrana.....	34

2 ENCUADRE TEMÁTICO	36
2.1 Objetivo general.....	36
2.2 Objetivos específicos.....	36
2.3 Hipótesis.....	37
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
3.1 Reactivos	38
3.2 Materiales	38
3.3 Procedimiento.....	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1 Caracterización del transporte de Cromo. Funciones deseables o variables respuesta.....	42
4.2 Selección del sistema	45
4.3 Efecto de las concentraciones de extractante y de los iones citrato e hidroxilo.....	46
4.4 Efecto de la concentración de cromo.	53
4.5 Influencia de la presencia de citrato	54
4.6 Evolución del pH.....	55
4.7 Mecanismo de transporte.....	57
4.8 Efecto de los iones concomitantes.....	61
5 CONCLUSIONES	65
6 REFERENCIAS.....	67

INTRODUCCIÓN

El cromo(VI) es una especie química iónica altamente tóxica, considerada como un contaminante prioritario.

La relación de cromo(III) a cromo(VI) varía en aguas superficiales. Concentraciones elevadas de cromo(VI) a nivel local reflejan la presencia de actividad industrial.

Las fuentes industriales de Cr(VI) incluyen: curtidurías, purgas de torres de enfriamiento, chapado, galvanizado, baños de anodizado, aguas de lavado, industrias cementeras, de acero, fotografía, etc.

La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE UU) establece la concentración de 0.1mg/L de cromo total para agua potable como nivel de concentración máximo; mientras que la Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció un valor guía inferior de 0.05mg/L exclusivamente para Cr(VI).

Diferentes metodologías, para remover o eliminar Cr(VI) de medios acuosos se han aplicado, como: adsorción, filtración con membrana, intercambio iónico y tratamiento electroquímico. También técnicas de separación con membranas líquidas (de volumen, soportadas, de emulsión, de fibra hueca, pseudo-líquidas, electrostáticas, de micelas invertidas e híbridas) muestran excelentes capacidades de extracción para la separación/remoción de diferentes cationes metálicos en matrices diferentes.

El transporte de cromo(VI) de un medio de ácido clorhídrico se efectuó por la técnica de reextracción por dispersión de membrana basada en una pseudo-emulsión (pseudoemulsion membrane strip dispersión, PEMSD) usando Cyphos IL101, una sal de fosfonio como ionófero, en cumeno; el sistema fue comparado contra otras configuraciones de membrana (Alguacil et al., Environ. Sci. Technol., 2010).

Por lo anteriormente expuesto; es necesaria la investigación continua de los líquidos iónicos (LI's) como reactivos extractantes, evaluar su funcionamiento y comportamiento, comparado con otros sistemas de eliminación de iones metálicos.

En este trabajo se investiga el uso de Cyphos IL101 como extractante y acarreador para Cr(VI), a través de una membrana de configuración de hoja plana. La aplicación de diferentes diseños de experimentos permitió estudiar las principales variables que afectan el sistema y optimizar las condiciones experimentales, para lograr el agotamiento total de la especie iónica y su recuperación. El empleo de un agente reductor en la fase de reextracción se propone para incrementar el recobro y transformar simultáneamente el Cr(VI) en un residuo menos tóxico para su disposición y reuso.

1 ANTECEDENTES

1.1 Breve descripción y caracterización del cromo

El cromo es un elemento químico cuyo símbolo es Cr, su número atómico es 24 y su masa atómica es 51.996 uma. Es ubicuo, se encuentra distribuido ampliamente y de manera natural en la biosfera, atmósfera, hidrosfera y en la corteza terrestre (geosfera). La concentración promedio de cromo (independientemente de su forma química) en la corteza terrestre es de 100 ppm; mientras que en agua de mar su concentración es de 0.5 ppb, de 1 ppb en agua corriente, 0.23 ppm en plantas terrestres y 1 ppm en plantas marinas.¹

1.1.1 Historia, origen y significado

Fue descubierto en 1797 por el químico francés Louis Nicholas Vauquelin, quien lo aisló del mineral crocoíta, $PbCrO_4$, también llamado plomo rojo de Siberia. Su nombre proviene del vocablo griego “chroma”, que significa color, debido a la gran variedad de colores que caracteriza a sus compuestos.² Las piedras preciosas como la esmeralda y el rubí, deben su color a trazas de cromo.⁵

1.1.2 Propiedades

En su forma elemental, es de color blanco plateado, brillante, duro, quebradizo, muy resistente a la acción del aire y del agua, debido a que se recubre de una delgada capa de óxido que lo protege de un ataque químico posterior. Es considerado un metal pesado por su densidad elevada ($> 5 \text{ g/mL}$). De acuerdo a su configuración electrónica, pertenece a la serie química de los metales de transición, a lo que debe sus principales propiedades; entre ellas destacan: que tiene varios estados de oxidación, algunos de sus compuestos son paramagnéticos, muchos de ellos son coloridos y tiende a formar iones complejos.

Se halla dentro de la tabla periódica en el periodo 4, encabezando el grupo 6. Algunas propiedades más se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del cromo.^{2, 4}

Nombre	Cromo
Símbolo	Cr
Número atómico	24
Masa Atómica	51.9961 g/mol
Punto de fusión	1857 °C
Punto de ebullición	2672 °C
Densidad	7.19 g/mL (20°C)
Configuración electrónica	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
Estados de oxidación	-2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6
Radio atómico	124.9 pm
Electronegatividad	1.66 (Pauling)
Dureza	8.5 (escala de Mohs)

Las formas químicas más comunes del cromo en el medio ambiente son el cromo(III) y el cromo(VI).⁶ El cromo(II) es un agente reductor muy fuerte, es lábil y rápidamente se oxida a cromo(III) por el aire. Los estados de oxidación +5 y +4 son intermediarios inestables en la reducción del cromo.^{1, 5} El cromo metálico o cromo(0) y los derivados del cromo(VI) son de origen antropogénico.⁷

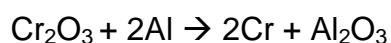
Las formas iónicas trivalente y hexavalente son fácilmente interconvertibles, dependiendo fundamentalmente del pH del medio, de las condiciones aerobias o anaerobias (oxidantes o reductoras) predominantes y de la temperatura. En un medio alcalino y en condiciones aerobias, puede ocurrir la oxidación del Cr(III) a Cr(VI). Esta oxidación es más intensa a temperaturas más altas.

El estado de oxidación trivalente o hexavalente, determina la solubilidad del cromo y la peligrosidad del mismo. El Cr(VI) presente en cromatos y dicromatos es muy soluble y reactivo, es un oxidante fuerte y el más tóxico de todas las formas de cromo; mientras que el Cr(III) es el más estable de los estados de oxidación del cromo y es poco soluble. Por ello el conocimiento de la forma química del cromo en el medio ambiente es de gran importancia.

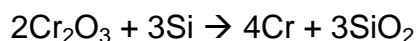
1.1.3 Producción de cromo

El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita (FeCr_2O_4).^{1, 6} Las principales reservas de cromita se encuentran en Sudáfrica y Rusia. La producción mundial de cromita en 1980 fue aproximadamente de 9.5 millones de toneladas.⁵

El procedimiento para la refinación del cromo consiste en reducir el metal de su óxido por calentamiento en presencia de aluminio o silicio. El resultado es óxido de aluminio u óxido de silicio y cromo metálico.²



Ecuación 1



Ecuación 2

El metal puede además ser purificado por un procedimiento de electrólisis.

Otras fuentes naturales de cromo en menor proporción son la crocoita, PbCrO_4 , y el Cr_2O_3 .⁵

1.1.4 Compuestos de cromo

El cromo forma óxidos como: óxido de cromo(II) u óxido cromoso (CrO), óxido de cromo(III) u óxido crómico (Cr_2O_3) y óxido de cromo(VI) o anhídrido del ácido crómico (CrO_3).⁸ Los haluros forman compuestos con el cromo (floruros, cloruros,

yoduros y bromuros), por ejemplo: cloruro de cromo(II), CrCl_2 y fluoruro de cromo(III), CrF_3 .²

El cromo(VI) existe sólo en especies oxigenadas como cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), clorocromato (CrO_3Cl^-), cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Por su parte, el cromo(III) forma miles de complejos hexacordinados y octahédricos con los átomos donadores: O, N, S, C y haluros, de diferentes ligandos.¹

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos de cromo.¹⁵

PROPIEDAD	Cr	CrCl_3	K_2CrO_4	Cr_2O_3	CrO_3
Punto de fusión (°C)	1857	1152	968.3	2266	196
Punto de ebullición (°C)	2672	-	-	4000	
Solubilidad (g/L)	Insoluble	Ligeramente soluble	790	Insoluble	624
Densidad (g/mL)	7.14	2.76	2.73	5.21	2.70

1.1.5 Usos y aplicaciones

El cromo es ampliamente usado en industrias tales como metalúrgicas, de galvanoplastia, químicas, curtidurías, de colorantes y pigmentos.¹⁴

El cromo metálico (Cr^0) se utiliza principalmente en la industria metalúrgica en la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor, por ejemplo: el acero inoxidable y en procesos de recubrimiento de metales para su protección y acabado brillante, denominados cromado, que consisten en depositar una capa de Cr mediante electrodeposición.⁷

Compuestos de cromo(III) o cromo(VI), se usan para el cromado de piezas metálicas, fabricación de colorantes y pigmentos, la preservación de piel y madera y el tratamiento del agua de las torres de enfriamiento. Pequeñas cantidades son usadas en lodos de perforación, textiles y máquinas copadoras.⁷

Los cromatos y óxidos de cromo se emplean como mordientes en colorantes y pinturas por sus variados colores. En el curtido del cuero se emplea hidroxisulfato de cromo(III) ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$), llamado comercialmente: sulfato básico de cromo. Para preservar la madera se emplea óxido de cromo(VI) (CrO_3). El dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es un reactivo químico que se emplea en la limpieza de material de vidrio de laboratorio y, en análisis volumétricos, como agente valorante. El cromato de plomo (PbCrO_4) es la base para el pigmento "amarillo de cromo", obtenido del mineral crocoita. El óxido de cromo(III), Cr_2O_3 , mejor conocido como "verde de cromo", es un pigmento que se emplea, por ejemplo, en pinturas esmaltadas y en la coloración de vidrios. El trióxido de cromo, CrO_3 , se emplea como uno de los componentes del proceso de los baños de cromado.⁸

Los cromatos y dicromatos constituyen la materia prima para la producción de todos los demás compuestos de cromo, incluso del cromo metálico. Los principales usos del dicromato de sodio son en la producción de sales de cromo para: pigmentos, curtido de cuero, conservadores de madera, anticorrosivos, etc.⁹

Las soluciones crómicas ácidas se usan en el cromado, la re-extracción electrolítica de cobre, la pasivación de cadmio, magnesio y zinc.¹⁰

1.1.6 Contaminación con cromo. Efectos sobre la salud humana y el medio ambiente.

El nivel de cromo en el aire y el agua es generalmente bajo. Concentraciones altas de cromo son consecuencia de emisiones, efluentes y vertidos industriales. Las

principales fuentes de contaminación antropogénicas por cromo son las descargas de residuos tanto a la atmósfera como al suelo y al agua provenientes de: procesos de cromado, la industria textil, el curtido de pieles, la producción de cemento, fábricas de acero y celulosa, entre otras y la principal fuente de contaminación natural es la erosión de depósitos naturales de Cr(III).⁶

La presencia de cromo en las redes de agua potable puede producirse por desechos de industrias que agregan cromatos a las aguas de refrigeración para el control de la corrosión de los equipos.¹¹ Además una gran cantidad de aguas residuales que contienen Cr(VI) generadas durante las etapas de enjuague de los procesos de terminado de metales, fugas, malas condiciones de almacenamiento o prácticas de eliminación inadecuadas, pueden llevar a la filtración y transporte del contaminante a las aguas subterráneas.¹⁰

El cromo en estado elemental no implica un riesgo para la salud humana. Las formas químicas: Cr(III) y Cr(VI) difieren en sus efectos sobre los organismos.¹²

El cromo(III) es mucho menos tóxico que el cromo(VI), se encuentra naturalmente en vegetales, frutas, carnes, granos y levadura. Es considerado un nutriente esencial (a niveles traza, de ppm) para el metabolismo de la glucosa, las proteínas y los lípidos, con una ingesta diaria recomendada para humanos de 50 a 200 µg/día⁷

La población en general está expuesta al cromo en sus diferentes formas, principalmente cromo(III), por comer comida, beber agua y respirar aire que contiene este elemento.¹³

El cromo(VI) es tóxico para los organismos vivos y representa un peligro para la salud de los humanos, principalmente para aquellos expuestos a concentraciones elevadas (exposición aguda) o por tiempos prolongados (exposición crónica).⁷

El aumento de la concentración de cromo(VI) en el ambiente provoca a su vez el aumento de este elemento en los seres vivos con efectos negativos.¹²

Respirar niveles altos de cromo(VI) puede causar irritación de la nariz, hemorragias nasales, úlceras y perforaciones en el tabique nasal, asma, bronquitis y neumonía. Ingerir grandes cantidades de cromo(VI) puede producir malestar estomacal, dolor, vómito y úlceras, anemia, convulsiones, daño del hígado y del riñón y la muerte. El contacto de la piel con compuestos de cromo(VI) puede causar reacciones alérgicas, sensibilidad, enrojecimiento, hinchazón y úlceras. También se han observado, en animales de laboratorio expuestos al cromo(VI): complicaciones durante la gestación y el alumbramiento, problemas de desarrollo, disminución de la talla, malformaciones y alteración del material genético, así como daños en el sistema reproductivo masculino y disminución del número de espermatozoides.^{7, 11} Está demostrado que compuestos de Cr(VI) inducen mutaciones y daños del DNA.⁹

En trabajadores expuestos al cromo(VI) por inhalación se ha demostrado que causa cáncer de pulmón; además, un incremento de tumores en el estómago fue observado en humanos y animales expuestos a cromo(VI) en el agua potable.¹¹

La Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, entre otros organismos e instituciones internacionales, han determinado que el cromo(VI) es carcinógeno en seres humanos.¹³

El cromo puede ser fácilmente transformado de una forma a otra, dependiendo de las condiciones presentes.^{1.6} El Cr(VI) puede reducirse a Cr(III) por efecto de la materia orgánica del suelo, por la acción de carbón activado o bien, por procesos biológicos de ciertos microorganismos.⁶ El mismo cuerpo humano puede transformar cierta cantidad de cromo(VI) a cromo(III).⁷

Las propiedades tóxicas de los cromatos surgen de su libre difusión a través de las membranas celulares y su fuerte potencial oxidativo. Una de las posibles explicaciones de por qué el cromo(VI) causa cáncer es la formación de radicales libres e intermediarios reactivos (Cr^{+5} y Cr^{+4}) al reducirse de Cr(VI) a Cr(III) dentro de la célula.⁹ El Cr(III) así formado en concentraciones significativas puede provocar efectos adversos, debido a su alta capacidad para coordinar diversos compuestos orgánicos, provocando la inhibición de algunos sistemas de metaloenzimas.¹⁴

No sólo la toxicidad, sino también la movilidad y la biodisponibilidad de Cr, dependen fundamentalmente de su forma química. Los compuestos de Cr(VI) son, por lo general, altamente solubles, móviles y biodisponibles (tanto en el agua como en el suelo) en comparación con las especies de cromo trivalente poco solubles. Por lo tanto, se requiere un conocimiento detallado de cada especie más que del nivel total de Cr, para evaluar adecuadamente los efectos fisiológicos y tóxicos del Cr, sus transformaciones químicas en el agua, el suelo y atmósfera, así como su distribución y transporte en el medio ambiente.¹⁴

1.1.7 Legislación y Normatividad Nacional e Internacional

La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) establece como nivel de contaminante máximo 0.1 (mg/L) o 100 ppb, para cromo total, que incluye Cromo(VI), en agua potable;¹¹ mientras la Organización Mundial de la salud (OMS) estableció un valor guía inferior de 0.05 mg/L exclusivamente para Cr(VI).¹⁵

El límite máximo permisible de cromo contenido en descargas de aguas residuales es de 5 mg/L (miligramos/litro) o ppm (partes por millón), de acuerdo con la EPA.¹⁶ De acuerdo con la Norma Técnica Ecológica **NTE-CCA-017/88**, los límites máximos permisibles de cromo total y de cromo hexavalente en las descargas de aguas residuales, provenientes de la industria de acabados metálicos, son de 0.5 a 1.0 mg/L y de 0.1 a 0.2 mg/L, respectivamente.¹⁷ Según la **NOM-002-ECOL-1996**

el límite máximo permisible para cromo hexavalente en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no debe ser superior a 0.5 mg/L (promedio mensual) y 0.75 mg/L (promedio diario).¹⁸

En la Norma Oficial Mexicana **NOM-052-SEMARNAT-2005**, se considera al cromo como un constituyente tóxico, término que corresponde a cualquier sustancia química contenida en un residuo y que hace a éste peligroso por su toxicidad ambiental, ya sea aguda o crónica.¹⁹ Por otra parte la **NOM-127-SSA1-1994** establece que el límite permisible o concentración máxima de cromo total en agua para uso y consumo humano no debe ser mayor a: 0.05 mg/L.²⁰

1.1.8 Eliminación y recuperación de cromo hexavalente de agua residual.

Los siguientes métodos de tratamiento han sido aprobados por la EPA para la remoción de cromo total por debajo de 0.1 mg/L: coagulación-filtración, intercambio iónico, ósmosis inversa y ablandamiento con cal.¹¹

Se han desarrollado distintas tecnologías para la eliminación de Cr(VI), incluyendo precipitación química, intercambio iónico, extracción con disolventes, ósmosis inversa, diálisis difusiva, adsorción, etc. El método más convencional y más comúnmente usado para la remoción de Cr(VI) es la precipitación química; donde el Cr(VI) es primero reducido a Cr(III), debido a que este último es menos tóxico, menos soluble, y menos móvil que el Cr(VI); entonces el Cr(III) se convierte a la forma de hidróxido y se remueve después de su precipitación. El inconveniente consiste en que el proceso pasa por varias etapas, ocupa un tiempo considerable y requiere una gran cantidad de reactivos químicos.²¹

Las tecnologías usadas para recuperar Cr(VI) en las industrias de cromado y terminado de metales son principalmente: el uso de evaporadores y resinas de intercambio iónico. Otras tecnologías como ósmosis inversa, técnicas electrolíticas y extracción líquido-líquido, entre otras, también han demostrado que funcionan.¹⁰

En décadas recientes, diferentes sistemas de membranas líquidas (membranas / agente extractante / agente re-extractante) han sido estudiadas para la separación, remoción y concentración de Cr(VI). Muchos trabajos han reportado el uso de aminas primarias y secundarias tales como Adogen 382 y Adogen 283; aminas terciarias, por ejemplo: trioctilamina y Alamina 336 y sales de amonio cuaternarias como Aliquat 221 y Aliquat 336 para la extracción de Cr(VI). El agente de re-extracción más ampliamente usado ha sido NaOH.²¹

Concerniente al uso de un tipo especial de agentes extractantes denominados líquidos iónicos (LI's), que se utilizarán en esta tesis, en estudios de preconcentración y remoción de cromo se puede enunciar lo siguiente:

La preconcentración de Cr(III) en aguas residuales ha sido llevada a cabo con pirrolidina ditiocarbamato de amonio (APDC) como agente quelante y el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [C₄MIM][PF₆] como el extractante.²⁶ El quelato hidrofóbico de cromo(VI) con pirrolidina ditiocarbamato de amonio (APDC) fue extraído dentro de finas gotas de 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([Hmim][PF₆]), el cual fue dispersado dentro de la solución de muestra acuosa por ultrasonificación usando una sonda ultrasónica, como una medida de lograr la determinación de especies de cromo(VI) en muestras de agua.²⁷ Una mezcla de material polimérico adsorbente, celulosa - cloruro de metiltrioctilamonio (MeTOACl), mostró una capacidad de absorción de cromo(VI) de 38.94 mg/g. El aspecto “verde” en la metodología fue llevado a cabo por la regeneración del adsorbente, donde Cr(VI) podría ser efectivamente reducido a Cr(III) menos tóxico usando ácido ascórbico.²⁸ En el mismo sentido, el ultrasonido en conjunción con un líquido iónico (Aliquat 336) impregnado en una resina Dowex 1 x 8, probó ser efectivo para la adsorción de cromo.²⁹ En cuanto a sistemas de membranas líquidas, la estabilización de emulsiones usando 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil) imida, [BMIM]⁺[NTf₂]⁻ ha sido estudiada en membranas líquidas de emulsión (MLE), usando un segundo líquido iónico: cloruro de tri-n-octilmetilamonio como acarreador.³⁰ La remoción de Cr(VI) de aguas

subterráneas y su simultánea concentración para su reuso mediante: resinas de intercambio aniónico, extracción líquido-líquido asistida por membranas de fibra hueca y pertracción en emulsión, con una mezcla comercial de cloruros de trialquilmetilamonio como extractante disuelto en queroseno, también se ha reportado.³¹ Concerniente a las membranas líquidas soportadas (SLM), variados sistemas usando como reactivos extractantes LI's basados en aminas disponibles comercialmente se han aplicado en la remoción de Cr(VI).³²⁻³⁶

En un estudio fue posible extraer cromo(VI) y cromo(III) en la misma muestra utilizando dos membranas conectadas en serie con dos diferentes acarreadores específicos para cada forma química; uno aniónico para Cr(III), DEHPA (ácido fosfórico di-(2-etilhexil)); y otro catiónico para Cr(VI), Aliquat 336 (cloruro de metiltricaprilamonio).³⁸

1.2 Membranas. Principios y aplicaciones

Las membranas son barreras que separan dos fases y permiten la permeación selectiva de solutos de un lado de la barrera al otro.²¹ La separación tiene lugar porque la membrana tiene la capacidad de transportar un componente de la solución de alimentación más rápidamente que los otros, esto quiere decir que es selectiva, como consecuencia de la relación entre propiedades físicas o químicas de dicha membrana y de los diferentes componentes a separar. La naturaleza química y las propiedades físicas de la membrana decidirán los componentes que serán retenidos y los que permearán a través de la misma. Todo lo demás se diseña con la finalidad de optimizar.³⁹

Las membranas, para restringir el movimiento a través de ellas y discriminar entre los componentes de una mezcla (partículas, moléculas o iones), se basan en exclusión por tamaño, carga, forma o naturaleza química, diferencias de solubilidad y de coeficientes de difusión.⁴⁰

A diferencia de otros procesos de separación, como la extracción líquido-líquido o la destilación, basados en el equilibrio entre fases, en los procesos de membrana la separación es determinada por la diferente velocidad de permeación de las distintas especies; esto es, se basa en aspectos cinéticos.⁴⁰

La fuerza motriz para que se efectúe el transporte es determinada por un gradiente de potencial a través de la membrana, que puede ser de carácter mecánico, térmico, eléctrico o una combinación de todos. Los gradientes de potencial más frecuentes son los de potencial químico y potencial eléctrico. En lo que se conoce como transporte pasivo, las moléculas o los iones son transferidos desde la zona de mayor a la de menor potencial químico.³⁹

Si no se aplica al sistema ninguna fuerza externa, se alcanzará el equilibrio y el transporte finalizará cuando la diferencia de potencial químico a ambos lados de la membrana sea cero. Por el contrario, si mediante la aplicación de alguna fuerza externa se mantiene la fuerza conductora, una vez alcanzado el estado estacionario se establecerá un flujo constante a través de la membrana.³⁹

Como se ha indicado, el transporte a través de la membrana tiene lugar debido a una fuerza, resultado de una diferencia de potencial que actúa sobre los componentes individuales del sistema. Este gradiente de potencial es el resultado de diferencias de presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico.³⁹

Tecnologías de membranas convencionales importantes son: la microfiltración, ultrafiltración, hemodiálisis, ósmosis inversa, electrodiálisis y separaciones de gases. Las principales ventajas de usar estas tecnologías son los factores de separación elevados que pueden lograrse bajo condiciones suaves (no muy elevadas temperaturas, ni altas presiones y moderados gradientes de concentración),³⁹ por lo tanto, bajos requerimientos de energía.⁴¹ Además de la simpleza en el concepto y de operación, el hecho de que sean modulares y fáciles de escalar las hace ideales para aplicaciones industriales.

Las principales aplicaciones de las tecnologías de membranas son: tratamiento de aguas residuales, clarificación y concentración de productos alimentarios, purificación de productos farmacéuticos, desalinización y purificación de agua, la separación de gases y la separación de azeótropos (por pervaporación).⁴⁰

En la **tabla 3** se resumen los principales procesos de membrana y sus aplicaciones más destacadas. Se señala asimismo la fuerza impulsora responsable en cada caso del flujo de las especies que atraviesan la membrana.⁴⁰

Tabla 3. Principales aplicaciones de la tecnología de membranas.⁴⁰

PROCESO	APLICACIONES	FUERZA IMPULSORA
Ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento de aguas residuales • Esterilización • Clarificación y concentración de productos alimentarios • Purificación de productos farmacéuticos 	Gradiente de presión
Diálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Riñón artificial 	Gradiente de concentración
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Desalinización • Obtención de agua ultrapura 	Gradiente de presión
Electrodiálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Desalinización • Recuperación de metales pesados 	Potencial eléctrico
Separación de gases	<ul style="list-style-type: none"> • Obtención de O₂ • Separación de H₂ y CO₂ 	Gradiente de presión
Pervaporación	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de azeótropos 	Diferencia de presión parcial
Membranas líquidas	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento de aguas residuales • Recuperación de metales • Separación de gases 	Gradiente de potencial químico

Además de las aplicaciones antes mencionadas, las membranas se usan cada vez más en el control de la contaminación tanto del aire como del agua, la

recuperación de metales de efluentes industriales, la dosificación controlada de fármacos, los órganos artificiales o en sensores químicos (electrodos de membrana líquida).⁴⁰

Los procesos de membrana se caracterizan por su eficiencia, simplicidad, bajo costo, elevada selectividad y permeabilidad, bajo consumo energético, buena estabilidad, minimización de la generación de residuos y compatibilidad con el medio ambiente, fácil control y escalado y gran flexibilidad operacional.

1.2.1 Desarrollo histórico

Los estudios sistemáticos de los fenómenos de membrana tienen sus inicios en el s. XVIII. Abbé Nolet fue el primero en utilizar la palabra ósmosis para describir el proceso de permeado de agua a través de un diafragma en el año 1748. Durante los siglos XIX y XX las membranas se utilizaron para desarrollar teorías fisicoquímicas, por ejemplo, mediciones de presión osmótica de una solución. Se experimentó con cualquier tipo de diafragma disponible, como vejigas de cerdo, vaca o pescado. Después, vinieron las membranas de colodión (nitrocelulosa) y luego las de acetato de celulosa. W.J. Kolf presentó el primer riñón artificial en los Países Bajos en 1945.³⁹

A finales de la Segunda Guerra Mundial las membranas tuvieron la primera aplicación significativa. Los grandes suministros de agua potable de Alemania y el resto de Europa estaban destrozados por lo que se requerían filtros para comprobar la potabilidad del agua. La investigación para desarrollar estos filtros, patrocinada por la *US Army*, fue realizada por la empresa Millipore, que en la actualidad es una de las mayores empresas productoras de membranas de microfiltración. En los años 60 el proceso de Loeb-Sourirajan para realizar membranas anisotrópicas de ósmosis inversa, potenció el método de ósmosis para la desalinización de agua y el desarrollo de la ultrafiltración, la microfiltración

y la electrodiálisis. En el periodo de 1960 a 1980 se desarrollaron membranas de 0.1 μ m de espesor, en espiral y en fibras huecas con gran área de membrana.³⁹

En los 1960's Li et al. patentaron el uso de Membranas Líquidas de Emulsión para la desalinización y la separación de hidrocarburos.²¹ Las Membranas Líquidas Soportadas fueron reportadas por primera vez por Scholander (1960), quien usó filtros delgados de acetato de celulosa con una solución acuosa de hemoglobina para el transporte de oxígeno.^{42, 43} Ward y Robb en 1967 demostraron que una membrana a base de una solución acuosa de carbonato-bicarbonato soportada en una película porosa era más permeable por CO₂ que por O₂.²¹

El principal avance en los años 1980's fue el uso industrial de membranas para la separación de gases;³⁹ desde entonces, ha habido un creciente interés por investigar las membranas líquidas soportadas (MLS), ya que son más fáciles de implementar en un sistema de flujo continuo y han sido usadas para resolver un creciente número de problemas de separación, incluyendo la separación de compuestos orgánicos y metales y la resolución de estereoisómeros. La flexibilidad única y facilidad de preparación en diversas configuraciones, a pesar de algunos problemas de tiempo de vida (durabilidad) y estabilidad, ha resultado en su aplicación en muchos y muy diferentes campos, donde métodos de separación selectivos y eficientes son necesarios, como en: hidrometalurgia, biotecnología, tratamiento de agua residual, la captura de gases de efecto invernadero, química analítica y medioambiental y la industria farmacéutica.

1.2.2 Membranas Líquidas

De acuerdo con la definición de membrana, no únicamente materiales sólidos, también cualquier líquido que separe dos fases (líquidas o gases) y que sea inmisible con ellas, podrá actuar como membrana siempre que en él se distribuya con preferencia uno de los componentes de una de las fases, constituyendo lo que se denomina membrana líquida (ML).⁴² La fase que contiene el componente a

separar se conoce como fase de alimentación, mientras que la fase donde va a parar dicho componente, una vez atravesada la membrana líquida, se conoce como fase receptora o fase producto.³⁹

Los coeficientes de difusión en líquidos son típicamente de órdenes de magnitud mayores que en polímeros sólidos, por lo que se puede obtener un flujo mayor con membranas líquidas.⁴²

Los procesos de transporte de membrana líquida involucran extracción líquido-líquido, difusión y posterior separación-desorción de la membrana en un dispositivo de operación continua. Se utiliza una solución de reactivo extractante, inmiscible con agua, estancado o fluyendo entre dos soluciones acuosas o gases, las fases donadora o de alimentación y la receptora o de recuperación. En la mayoría de los casos, la fase donadora y receptora son acuosas y la membrana orgánica, pero también puede ser la configuración inversa. Un soporte microporoso (membrana sólida) inorgánico o polimérico puede ser o no usado.⁴²

El mecanismo aceptado para el transporte de un soluto en ML es solución-difusión. Las especies de soluto se disuelven en la membrana líquida y difunden a través de la membrana debido a un gradiente de concentración impuesto. Solutos diferentes tienen solubilidades y coeficientes de difusión diferentes en una ML. La eficiencia y selectividad del transporte a través de la ML puede ser notablemente mejorada por la presencia o adición de un agente de complejación móvil (acarreador o extractante) en la membrana. El acarreador en la fase membrana reacciona rápidamente y reversiblemente con el soluto deseado para formar un complejo. Este proceso es conocido como separación de membrana líquida mediada por un acarreador o facilitada. En muchos casos el transporte facilitado es combinado con el contra-transporte o co-transporte acoplado de diferentes iones a través de la ML. El efecto de acoplamiento proporciona la energía para el transporte del soluto en contra de su gradiente de concentración.⁴²

Algunas características generales de los procesos de ML son:

- En los procesos con membranas líquidas la fuerza impulsora del transporte es una diferencia de potencial químico, que puede implicar diferencias de concentración y sobre todo diferencias en la naturaleza de los reactivos químicos.⁴⁰
- La separación con membrana líquida es un proceso cinético no de equilibrio entre fases⁴⁰
- Las técnicas de membrana líquida combinan los procesos de extracción, re-extracción y regeneración de la membrana en una sola etapa.⁴²
- En general, el proceso de transporte se establece por una combinación de las velocidades de difusión y complejación entre dos fases.⁴⁰

Las ventajas de las separaciones con membranas líquidas soportadas respecto a las técnicas tradicionales se pueden resumir en los siguientes puntos.⁴⁰

- La separación se lleva a cabo en una sola etapa.
- Sencillez de operación
- Alta Selectividad.
- Eficiencia.
- Bajo consumo energético.
- Bajo costo.
- Factores de separación elevados.
- Uso de pequeñas cantidades de reactivos químicos.
- Tecnología amigable con el medio ambiente y el desarrollo sustentable.
- Las especies a separar pueden ser bombeadas en contra de su gradiente de concentración.
- Es posible obtener factores de concentración altos utilizando una relación elevada de volúmenes de la solución donadora y receptora. Por lo cual se considera una técnica de preconcentración analítica.
- El reactivo transportado es continuamente regenerado en el proceso

Las membranas líquidas están presentes en la vida diaria en formas variadas: una capa de aceite en la superficie del agua es una membrana líquida típica, la espuma de jabón, soluciones de surfactante o detergente, capas de aceite recubriendo una superficie metálica (usadas para proteger contra la corrosión o para lubricar), son capas líquidas familiares que separan dos fases.²¹

La tecnología de membrana líquida tiene diversas aplicaciones, tales como: separación de gases, recuperación de metales valiosos o tóxicos de efluentes naturales e industriales, eliminación o remoción de compuestos orgánicos, desarrollo de dispositivos de detección (sensores), y recuperación-separación-conversión de productos farmacéuticos, biotecnológicos y de fermentación, entre otros.⁴²

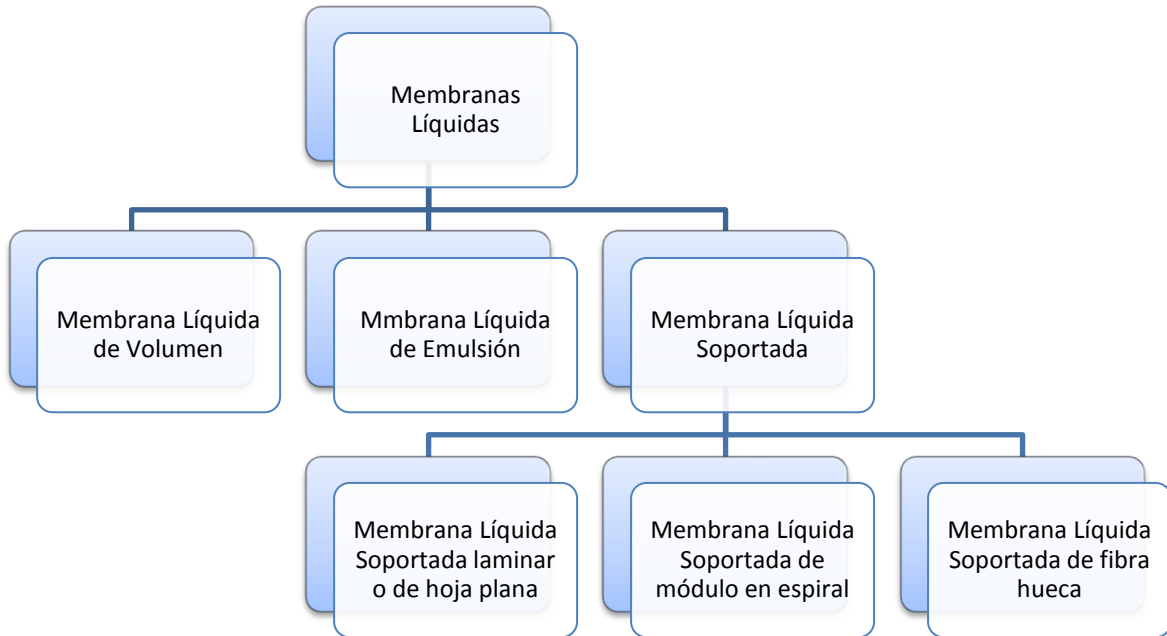
1.2.2.1 Tipos de membranas líquidas

Hay muchas formas diferentes de clasificar a las ML: de acuerdo a su configuración, al diseño del módulo o dispositivo de contacto, a los mecanismos de transporte, a las aplicaciones, al tipo de acarreador, y de acuerdo al tipo de soporte de la membrana.⁴²

Existen básicamente tres tipos de membranas líquidas: membranas líquidas de volumen, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas de emulsión.³⁹

En la **figura 1** se muestra una clasificación esquemática de las tecnologías de membrana líquida.

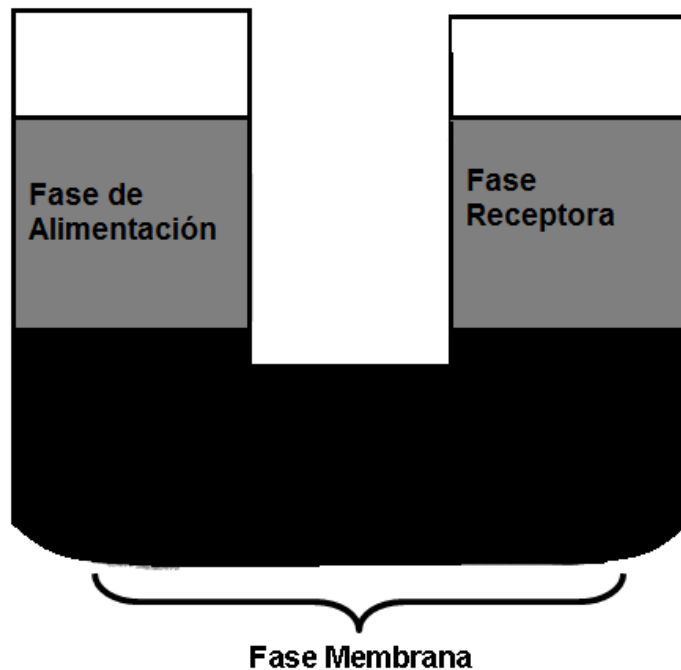
Figura 1. Clasificación de las membranas líquidas.



1.2.2.1.1 Membrana Líquida de Volumen (Bulk Liquid Membrane, BLM)

Consiste en un volumen o capa gruesa de un líquido inmiscible que separa otros dos volúmenes: las fases de alimentación y producto, estas fases pueden o no estar separadas por soportes microporosos (**Figura 2**). Es el tipo de membrana más simple y es no dispersiva, lo cual significa que se impide la mezcla del reactivo orgánico con las soluciones acuosas.⁴² Este tipo de membrana se emplea fundamentalmente en estudios de mecanismos de transporte, pero su aplicación es mínima, ya que la cantidad o flujo de especies transportadas es bajo, como consecuencia del espesor de la membrana, de su pequeña área superficial y de la limitada agitación del sistema.^{39, 42}

Figura 2. Membrana Líquida de Volumen



1.2.2.1.2 Membrana Líquida de Emulsión (Emulsion Liquid Membrane, ELM)

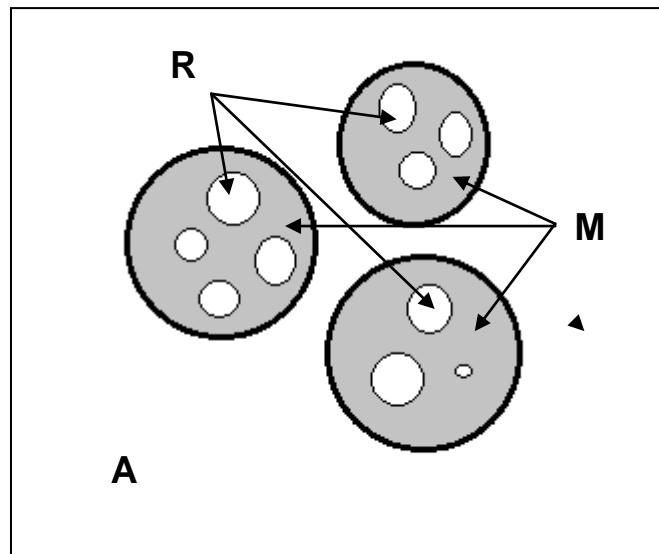
La fase de recuperación es emulsionada en una membrana líquida inmisible (orgánica), para lo cual se añade un agente tensoactivo (surfactante). En seguida, la emulsión es dispersada en la solución de alimentación mediante agitación y la transferencia de masa (separación) de la fase de alimentación a la fase interna de recuperación tiene lugar.^{42, 43} En palabras más sencillas, la fase receptora está contenida en forma de gotas dentro de la fase membrana y ésta a su vez está contenida en la fase de alimentación; es en estas condiciones que se lleva cabo el transporte. Para mayor comprensión véase la **figura 3**.

El volumen total de la fase receptora dentro de la fase membrana es al menos diez veces más pequeño que el de la fase de alimentación.²¹

La membrana puede ser cualquier solución acuosa u orgánica aunque la mayoría de las publicaciones describe emulsiones de agua en aceite.⁴² El sistema

resultante es una doble emulsión: de agua/aceite/agua o aceite/agua/aceite (alimentación/membrana/recobro). La principal ventaja de los procesos de ELM es la elevada relación entre área superficial/volumen. El espesor de la membrana (capa orgánica) es muy pequeño, mientras el área superficial es enorme, lo que resulta en separaciones muy rápidas. Sin embargo, la emulsión presenta problemas de estabilidad y en consecuencia fugas o rupturas de la membrana, además de que es necesario incluir una etapa de ruptura de la emulsión.²¹

Figura 3. Membrana Líquida de Emulsión (A = fase de alimentación, M = fase membrana y R = fase receptora)



1.2.2.1.3 Membrana Líquida Soportada (Supported Liquid Membrane, SLM)

Se define como un líquido impregnado o inmovilizado en un soporte sólido, microporoso e inerte.⁴²

En este tipo de membranas un solvente orgánico o la disolución orgánica del extractante que constituye la membrana, se adsorbe y es retenido por fuerzas capilares en los poros de un material de soporte polímero o inorgánico, hidrofóbico y poroso, que separa dos soluciones acuosas: la de alimentación o

donadora y la de re-extracción (de recuperación, receptora o producto). Los compuestos separados de la muestra acuosa (fase de alimentación) difunden a través de la fase membrana (disolvente orgánico), y son continuamente re-extraídos (desorbidos) al otro lado de la membrana dentro de la fase de recuperación. El soporte sólido tiene como función proporcionar la fuerza mecánica, mientras que la barrera selectiva a la permeación la forma la disolución orgánica en los poros.⁴²

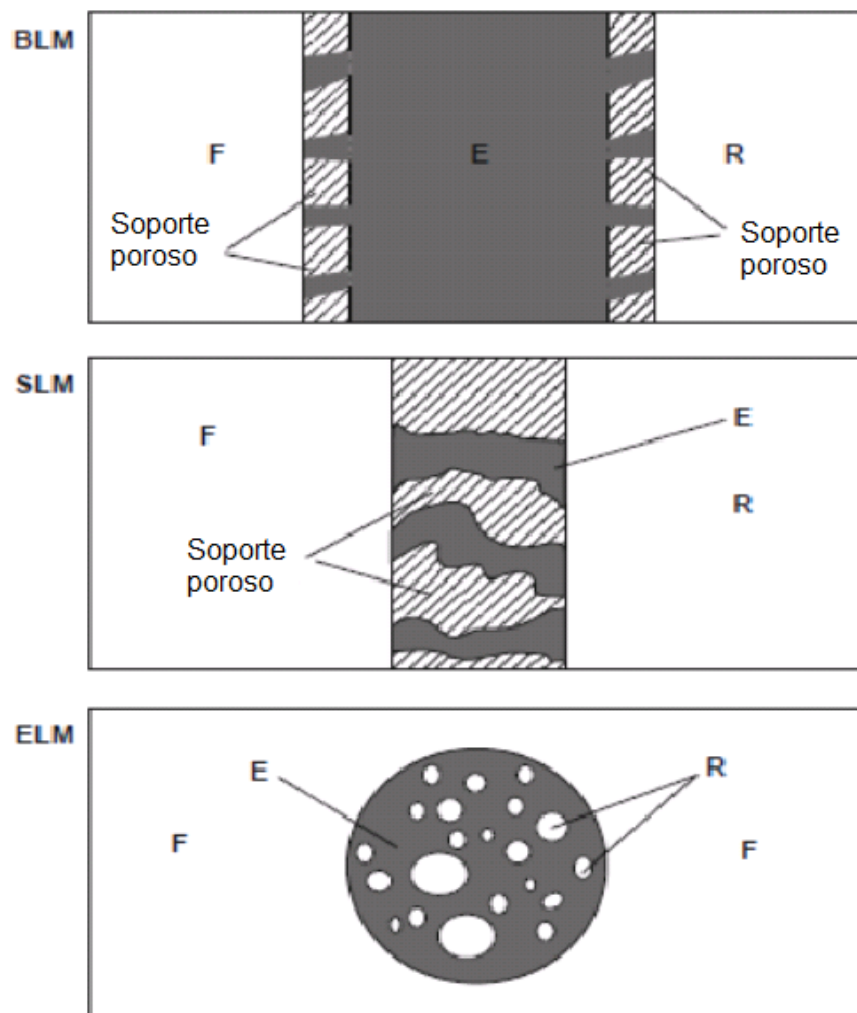
Las MLS fueron desarrolladas con el objetivo de mejorar la estabilidad de la membrana, la inmovilización de la misma le confiere estabilidad física. En esta tecnología la membrana es sujeta entre dos compartimentos que son llenados con una fase acuosa de alimentación y otra de recuperación.²¹

La separación con membrana líquida combina los procesos de extracción con disolvente y de desorción (re-extracción) en un solo paso, con regeneración de la membrana. El gran potencial de ahorro de energía, bajo costo de operación y la posibilidad de utilizar extractantes caros, debido a las pequeñas cantidades de la fase de membrana que se necesitan, hacen a las MLS un área de especial interés.⁴¹

Aunque la tecnología de membrana líquida soportada es muy efectiva para la extracción de trazas de contaminantes debido a que supera las limitaciones del equilibrio, su aplicación se ha dificultado a causa de su relativa baja estabilidad. Las MLS padecen una pérdida gradual de la fase orgánica de la membrana hacia las soluciones de alimentación y permeado, a causa de la formación de una emulsión en la interfase acuosa-membrana (producida por el flujo o agitación constante de las soluciones) y también a causa de la diferencia de presión osmótica a través de la membrana. La diferencia de presión osmótica desplaza la fase orgánica de la membrana de los poros del soporte. El desplazamiento de la fase orgánica de la membrana puede ocasionar que las fases de alimentación y permeado se mezclen y la separación falle.⁴³

Dentro de este tipo de membranas se incluyen las ML de gel, las membranas de intercambio iónico, las membranas poliméricas hinchadas y las membranas de inclusión poliméricas.⁴²

Figura 4. Las tres configuraciones de las membranas líquidas son: ML de Volumen (BLM), ML soportada o inmovilizada (SLM o ILM) y ML de Emulsión. “F” es la fase de alimentación, “E” es la membrana líquida y “R” es la fase de recuperación.



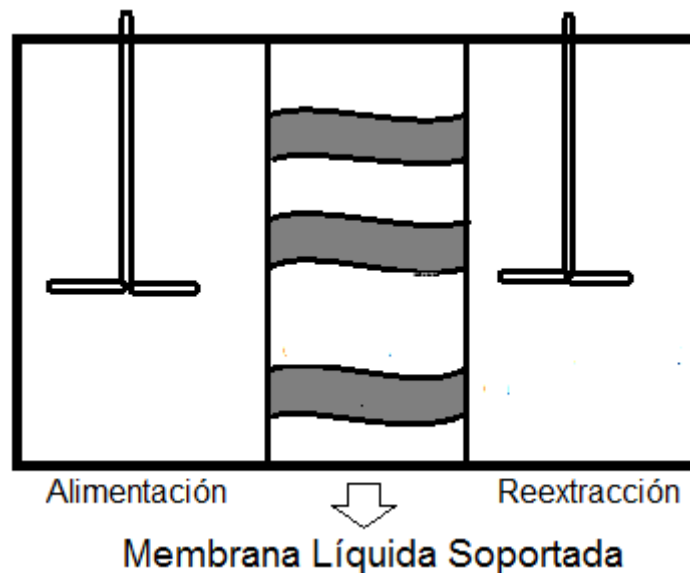
1.2.2.2 Configuraciones de Membranas Líquidas Soportadas

Las membranas líquidas soportadas pueden presentarse en diversas geometrías o diseños de módulos de contacto, determinadas por el soporte microporoso. Así pueden ser laminares o de hoja plana (flat sheet), de fibra hueca (hollow fiber) o en módulo de espiral (spiral wound).⁴⁰

1.2.2.2.1 Membranas Laminares.

Es la configuración más simple; son muy útiles a nivel laboratorio para propósitos de investigación, pero de limitada aplicación industrial, debido a que su relación área superficial/volumen es pequeña ($\sim 300\text{m}^2/\text{m}^3$) y a la dificultad de llevarlas a gran escala. Usualmente, es un polímero cuyos poros son llenados con el líquido acarreador orgánico, colocado entre la fase donadora y la fase receptora, las cuales son agitadas suavemente.^{40, 42}

Figura 5. Configuración de las membranas líquidas soportadas de hoja plana.

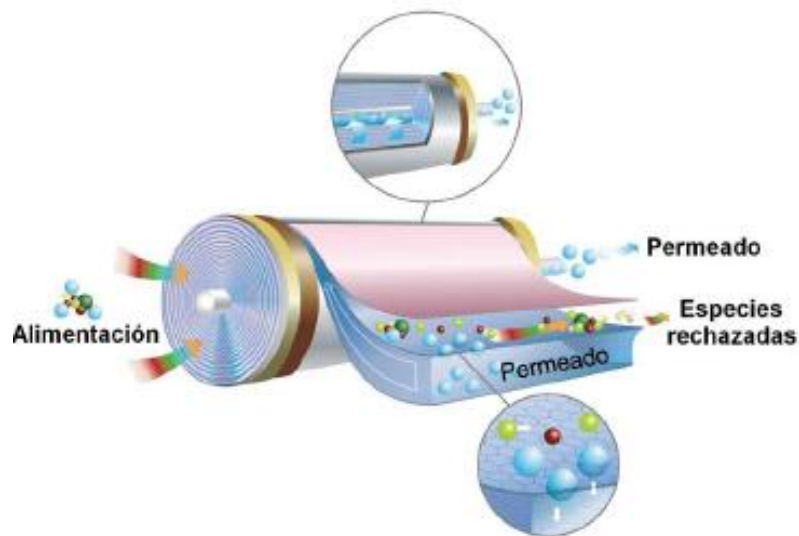


Dispositivos de contacto de membrana, como módulos de fibra hueca y en espiral tienen áreas superficiales mayores por lo que maximizan la eficiencia del proceso con estabilidad a largo plazo.⁴⁰

1.2.2.2.2 Membranas en módulo espiral.

Son básicamente una membrana plana envuelta, a través de la cual fluyen las corrientes de alimentación y recuperación. Las constituyen cuatro capas: una membrana, el canal de alimentación, otra membrana y el canal de permeación, en las cuales se fuerza todo el material separado hasta el centro. En términos de área superficial por unidad de volumen ($>600\text{m}^2/\text{m}^3$) y estabilidad se encuentran entre las membranas de hoja plana y las de fibra hueca.^{40, 42}

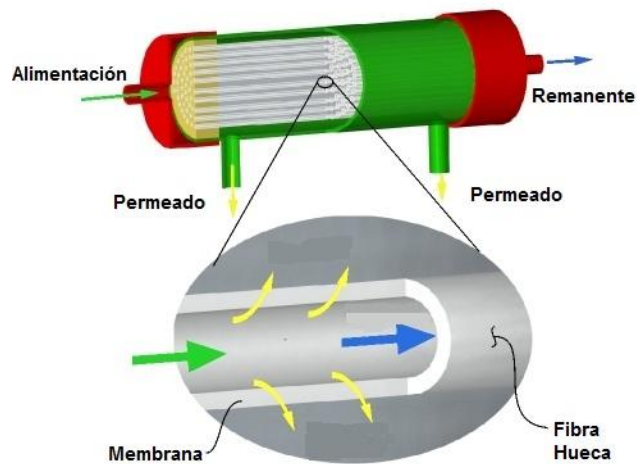
Figura 5. Esquema de un módulo de membrana en espiral.



1.2.2.2.3 Membranas de fibra hueca.

Es la configuración más compacta, llegando a relaciones área/volumen de $9000\text{m}^2/\text{m}^3$.⁴⁰ Un módulo de MLS de fibra hueca consiste en un conjunto de fibras huecas colocadas a lo largo. La fase donadora es bombeada a través del sistema, los poros de las fibras son llenados con la fase orgánica y la fase receptora se hace pasar por las fibras. Su gran ventaja es la elevada área superficial y el pequeño espesor de la membrana, que resulta en gran velocidad de transferencia de masa. Las fases donadora y receptora son fáciles de separar y recuperar.⁴²

Figura 6. Módulo de fibra hueca



Este tipo de módulos se usan en química analítica para la preparación de la muestra y el enriquecimiento de la sustancia analizada. También tienen la posibilidad de conectarse en línea en un sistema analítico. Si el volumen de muestra y la concentración del analito son bajos, el flujo también debe ser bajo para aumentar el tiempo de contacto entre la fase de alimentación y la fase membrana.⁴²

1.2.3 Mecanismos de transporte

En los procesos con membranas líquidas la fuerza impulsora para el transporte es una diferencia de potencial químico, que puede implicar diferencias de concentración y sobre todo diferencias en la naturaleza de los reactivos a ambos lados de la membrana.⁴⁰

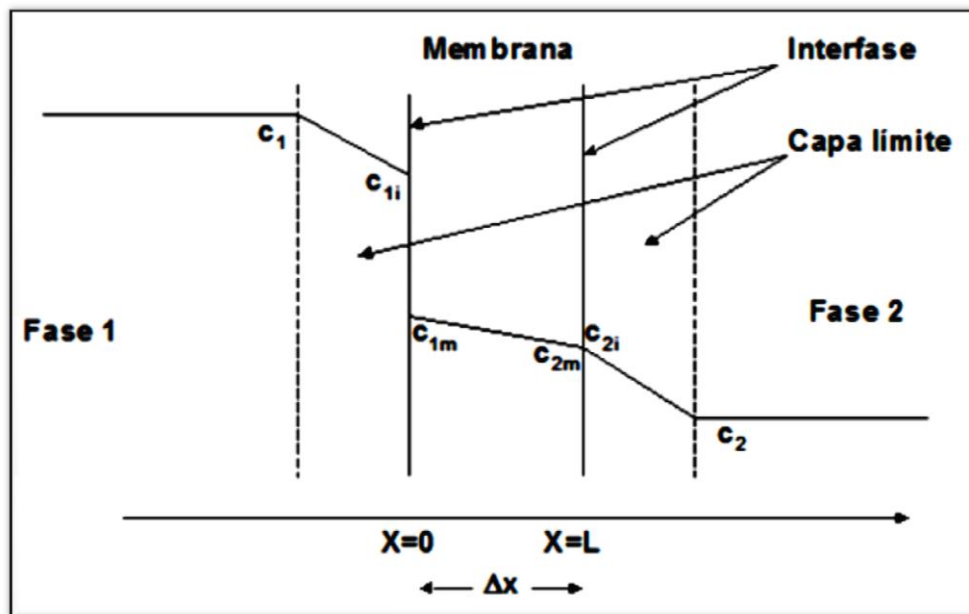
El mecanismo aceptado comúnmente para el transporte de un soluto en ML es la difusión. Las especies del soluto se disuelven en la membrana líquida y difunden a través de la misma, debido al gradiente de concentración impuesto. Solutos diferentes tienen diferentes coeficientes de solubilidad y difusión en una misma membrana líquida.⁴²

El proceso global de transporte de un determinado componente a través de una membrana líquida, que se producirá siempre que el componente sea soluble en la membrana y exista una diferencia en la concentración del componente a ambos lados de la misma, puede dividirse en las siguientes etapas: ³⁹

1. Difusión en la capa límite de la fase de alimentación.
2. Absorción en la membrana.
3. Difusión a través de la membrana.
4. Desorción de la membrana.
5. Difusión en la capa límite de la fase receptora.

En la Figura 8, se representa esquemáticamente el perfil de concentraciones ideal en el transporte de un componente a través de una membrana. ³⁹

Figura 8. Representación esquemática de los perfiles de concentración a través de una membrana líquida. ³⁹



La selectividad en el transporte de materia y la velocidad de transferencia de una membrana líquida está limitada fundamentalmente por las solubilidades y los coeficientes de difusión de los componentes en la fase que constituye la membrana. La fuerza impulsora del proceso de transporte es el gradiente de potencial químico, que en la mayoría de los casos es un gradiente de concentración. Por lo tanto, un componente cuya concentración sea distinta a ambos lados de la membrana y que sea soluble en ella, será transportado a través de la misma.³⁹

En una membrana líquida un componente o soluto de una fase fluida es transportado a través de la membrana a otra fase por difusión (difusión pasiva o transporte simple), o por difusión y posterior reacción química en la solución de re-extracción (transporte de difusión pasiva con reacción química) y/o por combinación de difusión y reacción química en la fase orgánica (transporte facilitado y transporte acoplado). La adición de un acarreador a un sistema de membrana líquida, que compleja rápida y reversiblemente a las especies deseadas, puede mejorar la permeabilidad y selectividad de la membrana, las cuales son significativamente dependientes de la interacción acarreador-analito.²¹

Algunos de los principales mecanismos de transporte de materia en membranas líquidas serán descritos a continuación, junto con ejemplos representativos.

1.2.3.1 Transporte simple

En un transporte simple, el soluto pasa a través debido a su solubilidad en la membrana líquida. La permeación se detiene cuando el equilibrio de concentraciones es alcanzado (transporte pasivo). El soluto no reacciona químicamente con la ML y se encuentra en la misma forma en la fase donadora y en la receptora.⁴² Los componentes de la disolución que permean son directamente solubles en la fase membrana. La selectividad es determinada por

las diferencias de solubilidad y difusividad de los distintos componentes.⁴⁰ **Figura 9A.**

Es esencial que las especies que permean, una vez que han pasado a la disolución de re-extracción, sean retenidas en ésta y transformadas en especies insolubles en la membrana.⁴⁰ El transporte en contra del gradiente de concentración puede lograrse al reaccionar el soluto con los componentes de la solución de recuperación.⁴² **Figura 9B.**

Las membranas líquidas han sido aplicadas para separar fenol y NH_3 , que se transforman a fenolato e ión amonio respectivamente, en la disolución receptora.⁴⁰

1.2.3.2 Transporte facilitado

En este tipo de transporte la membrana líquida está constituida por la disolución de un reactivo transportador o mediador que forma un complejo soluble en la membrana, con la especie a separar.⁴⁰

En el caso de solutos insolubles o poco solubles en la membrana líquida como iones metálicos, aminoácidos, o péptidos, un agente acomplejante o acarreador reacciona reversiblemente con el soluto y forma un complejo extractable.⁴¹

El transporte asistido por un acarreador a través de las membranas líquidas puede ser descrito por subsecuentes procesos de reparto, complejación y difusión. El soluto se disuelve y particiona en la ML. En la interfase del lado de la membrana y la fase donadora, reacciona químicamente con un acarreador disuelto en la membrana líquida, para formar un complejo. Este complejo reacciona a su vez en la interfase del lado de la fase receptora y la membrana, liberándose el soluto, el cual se reparte a la fase de recuperación.⁴² **Figura 9C.**

Comparado con el transporte simple, las membranas basadas en transporte facilitado tienen varias ventajas, entre ellas que son altamente selectivas y permeables, especialmente en concentraciones bajas del analito o especie a separar. El transporte facilitado acelera el proceso. Al mismo tiempo, también tiene lugar el transporte simple. Se han desarrollado acarreadores para el transporte selectivo de moléculas neutras, aniones, cationes y zwitter-iones.⁴²

Mediante este mecanismo la especie a separar puede ser transportada a través de la membrana en contra de su gradiente de concentración y aumentar el transporte químicamente. Es posible obtener factores de separación y de concentración muy elevados, si se elige un acarreador altamente selectivo a la especie determinada y un volumen de disolución receptora mucho menor que el de la disolución de alimentación.⁴⁰

El transporte facilitado a través de membranas líquidas puede ser utilizado como técnica de preconcentración.⁴⁰

1.2.3.3 Contra-transporte o co-transporte acoplado facilitado

En el transporte acoplado facilitado, el complejo es formado en la interfase de la solución de alimentación y la membrana y es transportado a través de la membrana junto con un compuesto adicional, en la misma u opuesta dirección. En la interfase membrana-solución de recuperación tiene lugar la disociación del complejo. Si los dos flujos de masa son realizados en la misma dirección, se denomina co-transporte acoplado y si los flujos son en la dirección opuesta, ocurre un contra-transporte acoplado. El reactivo transportador es continuamente regenerado en el proceso.⁴¹

Cuando el acarreador usado en la fase membrana es una especie sin carga (o neutro), una sustancia iónica puede ser extraída como un par iónico, formado por adición a la fase de alimentación de un contraion o agente quelante. El acarreador

reacciona con el par iónico neutro para dar un complejo que es transportado a través de la membrana. De esta manera, sustancias iónicas y sus contraiones son transportadas en la misma dirección y sus flujos son acoplados estequiométricamente.⁴¹ Este es llamado co-transporte acoplado facilitado. **Figura 9E.**

Otros compuestos cargados, pueden ser transportados eficientemente por las membranas líquidas mediante acarreadores iónicos. En estos casos, un gradiente de contraiones entre la fase aceptora y la fase donadora provee la fuerza motora para el transporte.⁴¹ Se denomina contra-transporte acoplado facilitado. **Figura 9D.**

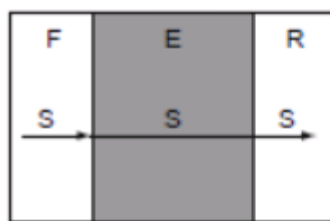
El transporte acoplado se asemeja al transporte facilitado en que el agente acarreador es incorporado dentro de la membrana. En el transporte acoplado el agente acarreador acopla el flujo de dos especies, y debido a este acoplamiento (unión), una de las especies puede ser movida en contra de su gradiente de concentración, siempre que el gradiente de concentración de la segunda especie acoplada sea suficientemente grande. Cuando la solución de alimentación contiene especies iónicas, el transporte acoplado ocurre para mantener la electroneutralidad de la solución.⁴⁰

Para el transporte de aminoácidos usando Aliquat 336 como acarreador, un gradiente de iones cloruro de la fase de recobro a la fase de alimentación provee la fuerza motora para el transporte de masa. Usando DEHPA como acarreador para la permeación de aminoácidos, un gradiente de pH es creado sobre la membrana, la fase de recuperación se mantiene fuertemente ácida (pH=1) mientras la fase de alimentación se mantiene a un pH de 3.⁴¹

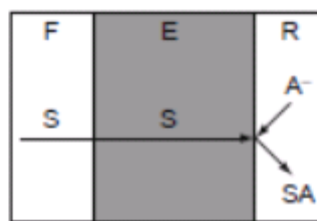
1.2.3.4 Transporte activo

Es impulsado por reacciones de óxido-reducción, catalíticas y conversiones bioquímicas en las interfases de la membrana. Es altamente selectivo: ninguna otra especie es transportada en este tipo de transporte. En muchos casos, las reacciones químicas en la ML son reversibles en el transporte activo.⁴² **Figura 9F.**

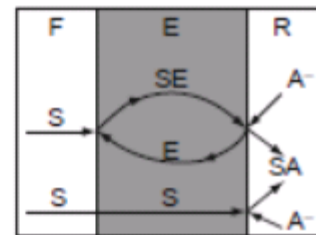
Figura 9. Esquemas de mecanismos de transporte de soluto a través de las membranas líquidas. “S” es el soluto a separarse, “A” son los aniones de co-transporte (co-iones), “E” es la membrana líquida, “F” es la solución de alimentación y “R” es la solución de re-extracción; “red” es reducción y “ox” es oxidación.⁴⁰



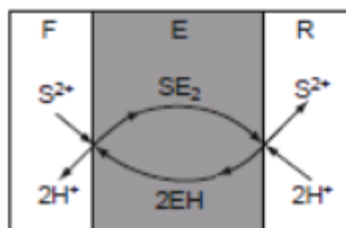
A) Transporte simple



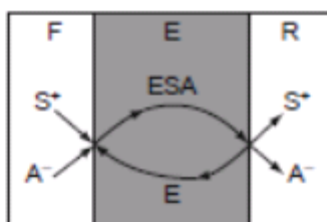
B) Transporte simple con reacción química en la solución de reextracción



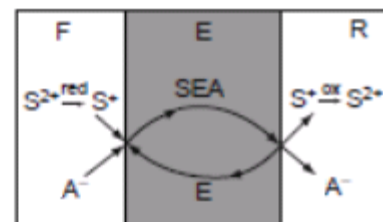
C) Transporte facilitado



D) Contra-transporte acoplado



E) Co-transporte acoplado

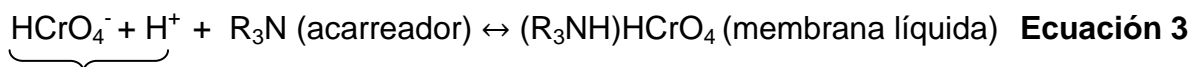


F) Transporte activo

1.2.4 Ejemplos y Aplicaciones

Muchos ejemplos han sido publicados en los que los iones metálicos son removidos del agua con protones como iones de contra-transporte. El ejemplo más típico es el intercambio de iones metálicos con iones H^+ , facilitado por acarreadores ácidos; los iones metálicos (M^{n+}), contenidos en soluciones acuosas, son extraídos selectivamente por el acarreador (HX) en la interfase entre la fase de alimentación y la membrana orgánica. El acarreador toma al metal, se mueve a través de la membrana como un complejo (MX_n) y finalmente intercambia el M^{n+} con las especies cargadas (H^+) al otro lado de la membrana. Para mantener la electroneutralidad el portador actúa como un vehículo llevando el flujo de M^{n+} y H^+ en direcciones opuestas.²¹

Otro ejemplo típico es la extracción de cromo hexavalente usando aminas secundarias y terciarias. En soluciones ácidas (pH=1) la especie de cromo predominante es $HCrO_4^-$ y el proceso de extracción es descrito por la siguiente reacción reversible:



Fase de alimentación

Este es llamado co-transporte acoplado facilitado. En este caso, el pH o la concentración de H^+ es usada como la fuerza motora. Las especies de cromo pueden ser transportadas a través de la membrana, en contra de su gradiente de concentración, hasta que han sido transferidas del lado de alimentación al lado de re-extracción. Dos componentes son transportados simultáneamente, otra vez, una reacción es necesaria para mantener la fuerza motora a través de la membrana. Si el acarreador es un extractante neutro o básico (aminas, extractantes solvatantes), el metal (M^{n+}) puede ser transportado junto con iones cargados negativamente (contraion), X^- , en la misma dirección.²¹

1.2.5 Líquidos iónicos como fase membrana

Un nuevo grupo de solventes orgánicos para la preparación de MLS son los líquidos iónicos. Son compuestos formados por dos partes: un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. La parte catiónica de la mayoría de los líquidos iónicos es orgánica; mientras que la parte común aniónica de los líquidos iónicos son haluros, nitrato, acetato, hexafluorofosfato ($[PF_6]$), tetrafluoroborato ($[BF_4]$), trifluorometilsulfonato ($[OTf]$), y bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[NTf_2]$).⁴²

Los líquidos iónicos poseen propiedades fisicoquímicas excepcionales. Muchos de ellos permanecen en estado líquido a temperaturas entre 0 y 400 °C; poseen presiones de vapor de bajas a despreciables y muestran estabilidad térmica. Son capaces de prácticamente todos los tipos de interacciones con solutos. Pueden solubilizarse en una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, ya que pueden ser diseñados para ser miscibles o inmiscibles en agua o en solventes orgánicos.⁴²

Combinaciones de diferentes cationes y aniones resultan en un gran número de líquidos iónicos con diferentes propiedades. A menudo se hace referencia a los líquidos iónicos como “materiales hechos a la medida”.⁴² Algunas de sus aplicaciones son en la ciencia de la separación. Muchas aplicaciones interesantes han sido reportadas en las que los líquidos iónicos fueron usados como membrana; por ejemplo, en la separación de: gases, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, sulfuros orgánicos y compuestos de nitrógeno, alcoholes, aminas o cetonas.⁴²

A pesar del hecho de que los líquidos iónicos son ampliamente usados en MLS debido a sus inusuales selectividades, elevadas eficiencias de extracción, durabilidad, y resistencia a la degradación térmica, mas investigación es necesaria sobre su estabilidad, toxicidad y solubilidad.⁴²

Los líquidos iónicos (LI) o “solventes verdes” son un grupo de sales orgánicas que existen como líquidos a temperaturas por debajo de los 100 °C. Debido a sus características específicas, han sido propuestos para diferentes aplicaciones en varios campos, además de para procesos de separación de metales y otro solutos. Algunas aplicaciones de estos LI, también llamados “líquidos iónicos de tareas específicas” (TSILs, por sus siglas en inglés) en la separación de metales y otros solutos aparecen regularmente en la literatura. Uno de estos LI disponible comercialmente a escala industrial es el CYPHOS IL101, una sal de fosfonio, cloruro de (trihexil-tetradecil) fosfonio ($R_3R''P^+Cl^-$ o de manera simplificada como $R_4P^+Cl^-$), que ha sido usado en procesos de separación de varios metales.³⁷

2 ENCUADRE TEMÁTICO

2.1 Objetivo general

Llevar a cabo el transporte de especies de Cr(VI) de un medio acuoso a otro, de manera selectiva y cuantitativa, a través de un sistema de membrana líquida soportada laminar, utilizando como extractante un líquido iónico comercial (Cyphos IL 101).

2.2 Objetivos específicos

Optimizar las condiciones del transporte para maximizarlo y hacerlo más eficiente.

Determinar de qué manera influyen, positiva o negativamente, variables tales como las concentraciones del extractante y de los agentes re-extractantes en el transporte.

Evaluar la influencia de la concentración del metal y la presencia de ciertos iones interferentes (Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) en diferentes relaciones de concentración.

Evaluar si la re-extracción es favorecida por la presencia de un reductor en la fase de recuperación.

Analizar y discutir el mecanismo de permeación del cromo para contribuir en la comprensión del proceso de transferencia.

2.3 Hipótesis

El transporte de cromo(VI) puede llevarse a cabo de manera eficiente y selectiva de un medio acuoso ácido a otro con sosa, mediante un sistema de membrana líquida soportada y el líquido iónico Cyphos IL101 como acarreador, además de un agente reductor en la fase de recuperación.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la mayoría de los experimentos, la concentración inicial de Cr(VI) fue de 7 mg/L (ppm), excepto para los experimentos en los que se evaluó la influencia de la concentración de Cr. La temperatura se mantuvo constante a 22 ± 2 °C.

3.1 Reactivos

El líquido iónico Cyphos IL 101 (cloruro de tetradecil(trihexil) fosfonio) fue suministrado por CYTEC y usado tal como se recibió (sin ningún tratamiento). Las soluciones de Cyphos IL101 en tolueno (Sigma-Aldrich) se prepararon en base al peso, usando matraces volumétricos. Las soluciones de Cr(VI) se prepararon por disolución de las cantidades correspondientes de $K_2Cr_2O_7$ (Sigma-Aldrich) en HCl 0.01 mol/L (Baker, 36.5–38%). Una solución de NaOH 1mol/L (Sigma-Aldrich) y ácido cítrico 0.019 mol/L en agua desionizada, se empleó en la reextracción. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Mallinckrodt, A. R.), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Química Meyer, A. R.), NaCl (J. T. Baker, A. C. S.), Na_2SO_4 (J. T. Baker, A. C. S.) se usaron para preparar las soluciones de los experimentos de competencia iónica.

Todos los reactivos fueron grado analítico y se utilizó agua desionizada en la preparación de las soluciones acuosas.

3.2 Materiales

Se usaron filtros membrana Millipore GVHP04700 de 125 μm de espesor, 75% de porosidad y un tamaño efectivo de poro de 0.22 μm , como soporte sólido para las membranas líquidas. El área expuesta total de la membrana fue de $4.52 \times 10^{-4} m^2$. Los experimentos se llevaron a cabo en celdas de metacrilato con dos compartimentos de 90 mL de capacidad y agitadores mecánicos cada uno. Las concentraciones del ion metálico en las fases acuosas se cuantificaron por Absorción Atómica de Flama (F-AAS), en un espectrofotómetro modelo 3100 de

Perkin Elmer, con una lámpara de cátodo hueco para Cromo de Perkin Elmer también. El pH se midió con un pH-metro Corning 440. Las muestras se prepararon utilizando una balanza Sartorius CP225D. Se usó material volumétrico Pyrex tipo A, micropipetas automáticas (Eppendorf Research de 1ml) y viales de 2 mL.

3.3 Procedimiento

El procedimiento fue el siguiente:

A). Preparación de las soluciones (se indican las soluciones preparadas para un experimento optimizado).

- *Ácido Clorhídrico 1 M*: se preparó llevando a aforación 80 mL de HCl, concentrado (al 36% de pureza) a 1L con agua desionizada.
- *Ácido Clorhídrico 0.01 M*: se diluyó cien veces la solución de HCl 1 M.
- *Solución madre de 100 ppm de Cr*: se disolvieron 282.8mg de $K_2Cr_2O_7$, lo que equivale a 100 mg de Cr(VI), en 1L de HCl 0.01 M. De esta solución se partió para realizar las siguientes soluciones de Cr de menor concentración. Las soluciones de 60 ppm y 120 ppm se hicieron aparte.
- *Solución de alimentación "FEED"*: 7 ppm Cr(VI) en HCl 0.01 M; esta solución se preparó tomando un volumen de 7 mL de solución madre (100 ppm de Cr) y llevándolo a 100 mL con HCl 0.01 M.
- *Hidróxido de sodio 1 M*: se obtuvo disolviendo 80 g de NaOH granulado en 1 L de agua desionizada.
- *Solución de recuperación "STRIP"*: Ácido Cítrico 0.019 M en NaOH 1 M; se pesaron 0.365 g de Ác. Cítrico y se aforaron a 100 mL con una solución de NaOH 1M.
- *Solución del extractante (membrana líquida)*: Cyphos IL 101 al 20% en tolueno.

- *Estándares:* se elaboraron dos series de 5 estándares y un blanco para cada una. Una serie en HCl 0.01 M y la otra en NaOH 1M (emulando las matrices de las muestras de la solución de alimentación y de recuperación).

Tabla 4. Estándares de calibración.

Estándar	Concentración de Cr(VI) en ppm
Blanco	0
1	0.5
2	1
3	3
4	5
5	7

B). Montaje del dispositivo

Primero se impregnó el filtro membrana con la solución extractante, Cyphos IL101 en tolueno, sumergiéndola por 20 min. Posteriormente se colocó la membrana en la cavidad de la celda entre los dos depósitos de la solución donadora y receptora. Se vertió en cada uno de estos reservorios, 90 mL de las respectivas soluciones y se dió inicio a la agitación mecánica. La agitación mecánica de las soluciones se realizó con la ayuda de dos motores colocados en la parte superior de la celda, a una velocidad de alrededor de 400 rpm controlada por un tacómetro.

C). Monitoreo del experimento

La variación de la concentración de cromo fue monitoreada en intervalos regulares de tiempo mediante absorción atómica. Se tomaron alícuotas tanto de la solución de alimentación como de la de recuperación, de 1 mL, a partir del tiempo cero y cada media hora por espacio de 5 h.

D). Detección y cuantificación.

Se realizaron las lecturas de las absorbancias correspondientes a las muestras y a los estándares en el equipo de absorción atómica, a una longitud de onda de 157.9 nm (en la cual el rango lineal del instrumento va de 0 a 7ppm). Se trabajó con una flama de aire-acetileno y lámpara de cátodo hueco del metal correspondiente. Las condiciones instrumentales: alineación de la lámpara y del quemador, flujos de los gases (oxidante-reductor) y de la entrada de la muestra se establecieron ingresando una solución de 5 ppm de Cr(VI) "sensitivity check", reportada en el manual del equipo, cuya absorbancia debe ser cercana a 0.2.

Se trazó la curva de calibración de acuerdo a las absorbancias y concentraciones de los estándares y por interpolación o bien por la sustitución de los valores de absorbancia en la ecuación del gráfico, se obtuvieron las concentraciones correspondientes a las muestras.

E). Análisis de los resultados.

Se recurrió a la estrategia del diseño de experimentos para el análisis de resultados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del transporte de Cromo. Funciones deseables o variables respuesta

El transporte es una función de la concentración del ión metálico dependiente del tiempo. Muchas formas de reportar el grado de transporte en los sistemas de membrana pueden ser usadas para su análisis y comparación, por ejemplo: permeabilidad, flujo y porcentaje de transporte. La acumulación del analito dentro de la membrana también es un factor importante a determinar cuando el sistema opera en continuo o se efectúan varios ciclos de transporte. Por lo tanto, un conocimiento completo del agotamiento del analito en la fase donadora y su recuperación en la fase receptora como función del tiempo, es necesario para describir la evolución de las concentraciones del ion metálico en cada compartimento del sistema de separación. En el presente trabajo las fracciones de cromo en las fases donadora y receptora se ajustaron a la ecuación de análisis de regresión no lineal:

$$\Phi = Ae^{\frac{-t}{d}} + y_0$$

Ecuación 4.

La cual corresponde a un gráfico exponencial y es la forma que adopta, por lo regular, la función de la concentración del ion metálico con respecto al tiempo.

Donde “ Φ ” es la fracción del ión metálico en la fase donadora o receptora, “ t ” es el tiempo y “ A ”, “ d ” y “ y_0 ” son constantes diferentes para cada perfil de transporte, que proporcionan información específica como se verá en seguida.

Para entender el significado y el papel que desempeña cada término en la ecuación se presentan los siguientes perfiles simulados:

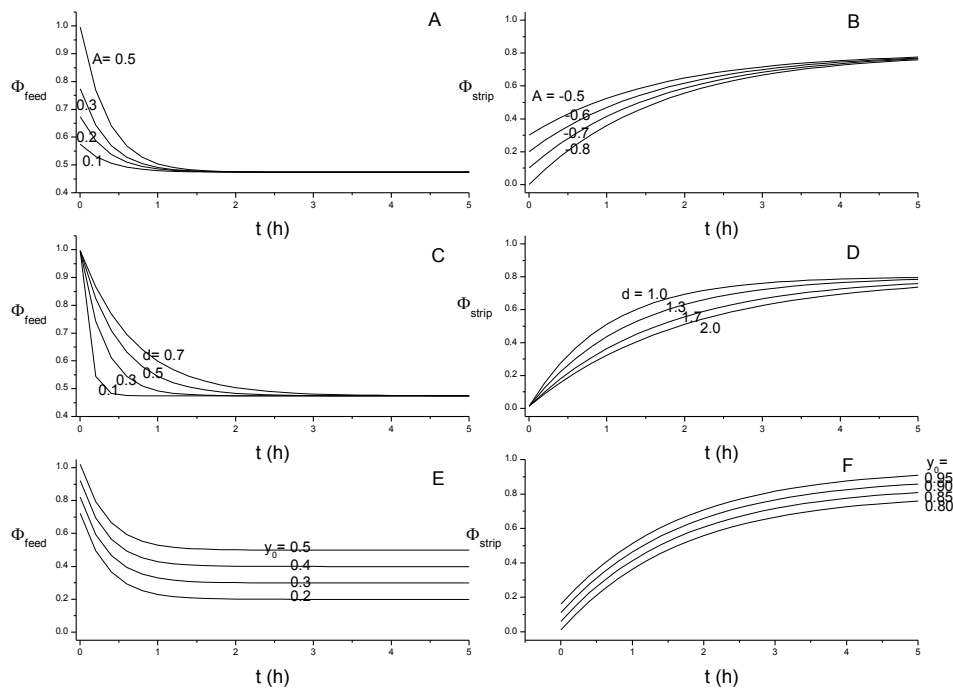


Figura 11. Perfiles simulados de transporte dependientes del tiempo; muestran la variación de la fracción del ión metálico que permanece en la fase donadora (Φ_{feed}) o que aparece en la fase receptora (Φ_{strip}), como una función de diferentes valores de los parámetros establecidos en la ecuación 4. Los valores de los parámetros que se mantuvieron constantes en cada caso fueron: Figura A, $d = 0.35$, $y_0 = 0.5$; Figura B, $d = 1.7$, $y_0 = 0.8$; Figura C, $A = 0.5$, $y_0 = 0.5$; Figura D, $A = -0.8$, $y_0 = 0.8$; Figura E, $A = 0.5$, $d = 0.35$; Figura F, $A = -0.8$, $d = 1.7$.

La figura 11A representa el efecto de la variación de “A” en la solución de alimentación y la figura 11B representa la variación de “A” en la solución de recuperación. En ambos casos se observa que al aumentar “A” aumenta también la intersección del gráfico con el eje de las ordenadas, de lo que se deduce que el significado de “A” es la intersección con la ordenada. Debido a que todos los perfiles de transporte fueron normalizados al contenido inicial del metal, esto es, a que el análisis fue realizado con fracciones (concentraciones relativas) en lugar de

concentraciones absolutas, el parámetro A no juega un papel importante en la descripción del transporte, ya que las fracciones iniciales son de uno y de cero para la fase donadora y la fase receptora, respectivamente. En cuanto al parámetro “d”, se deduce que está relacionado con la variación de la pendiente o la forma de los perfiles, que puede ser más o menos pronunciada (entre más pronunciada o mayor sea la pendiente de la curva menor es el valor de “d” y mayor la velocidad del transporte). Respecto a “y₀”, este parámetro refleja el valor límite al que los perfiles tienden en el eje de las ordenadas, esto es, la mínima concentración que se alcanza en la fase de alimentación y la máxima a la que se llega en la fase de recuperación. Por lo tanto, “d” y “y₀” son los parámetros importantes a evaluar en la descripción de los perfiles de transporte. Basado en esto, y con el fin de establecer las mejores condiciones de transferencia del metal, se definieron las siguientes funciones como variables respuesta y medidas de la eficiencia del proceso de transporte.

$$G_{feed} = \frac{1}{y_0 d}; \quad G_{strip} = \frac{y_0}{d}$$

Ecuaciones 5 y 6.

La función G_{feed} tiene la característica de que aumenta cuando la solución de alimentación se agota más rápidamente (valores bajos de “d” y de “y₀”); mientras la función G_{strip} aumenta más rápidamente a medida que más rápido se recupera el metal en la solución de re-extracción (valores bajos de “d” y valores elevados de “y₀”).

Los posteriores análisis fueron realizados usando los valores de estas dos funciones, determinadas para cada perfil de transporte, bajo las diferentes condiciones experimentales.

4.2 Selección del sistema

Las condiciones de partida fueron tomadas de la literatura científica existente y se fueron modificando y proponiendo cambios con el principal objetivo de hacer más eficiente el proceso de transporte, en el sentido de rapidez y cantidad de cromo extraído.

La configuración de membrana líquida soportada laminar es la más recomendada a nivel laboratorio para investigación y para la optimización de condiciones experimentales, debido quizá, a los relativamente grandes volúmenes de muestra y a la simplicidad del diseño y fácil manipulación. Es por esto que se optó por un sistema de MLS laminar.

Cyphos IL101 fue seleccionado como reactivo extractante para Cr(VI) de acuerdo con el trabajo reportado por Alguacil y colaboradores, quienes usaron la técnica de re-extracción por dispersión basada en una pseudo-emulsión (PEMSD).³⁶

Se consideró emplear un agente reductor (en este caso citrato) en la fase de recuperación con el fin de convertir a las especies de Cr(VI) en formas no extractables y así incrementar el transporte, ya que sin el citrato, como se verá posteriormente, solo se obtenía un 50 % de transporte. El citrato fue seleccionado en experimentos preliminares con oxalato y citrato, debido a su compatibilidad con la técnica de detección y a la posibilidad de formar complejos fuertes con el Cr(III). La adición de citrato tiene la ventaja de transformar el Cr(VI) en la fase de re-extracción en un residuo menos tóxico para su disposición y reuso.

La influencia de distintas variables (concentración de: extractante, citrato, hidróxido de sodio y cromo y la presencia de iones concomitantes: calcio, aluminio, sodio, nitrato, sulfato y cloruro) fue estudiada con el objetivo de contribuir a la comprensión del proceso de transferencia usando este tipo de configuración.

4.3 Efecto de las concentraciones de extractante, citrato e hidróxido de sodio.

La metodología de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas basadas en el ajuste de datos experimentales a una ecuación polinomial, que describe el comportamiento de los datos con el objetivo de hacer predicciones estadísticas. Es muy útil cuando una o varias respuestas están influenciadas por un conjunto de variables. El objetivo es optimizar simultáneamente los valores de las variables para obtener la mejor respuesta y lograr el mejor sistema. Lo que permite en el caso específico de la experimentación química, el ahorro de reactivos y de tiempo.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto y para sondear el efecto de las concentraciones de extractante, citrato e hidróxido de sodio simultáneamente y con el mínimo de experimentos, se elaboró un *diseño factorial* de tres factores a dos niveles (2^3), con 8 posibles combinaciones y se realizaron el mismo número de experimentos.

Se evaluó la concentración del extractante en 20% (nivel alto) y en 5% (nivel bajo), el citrato a 0.20 y 0.05 mol/L y el NaOH a 1M y 0.1M.

El análisis experimental fue llevado a cabo usando valores codificados de las variables para normalizar el efecto de cada factor por una escala común de valores, esto es, para dar el mismo peso a cada factor independientemente de la escala de medición original.

Exp.	extractante	citrato	NaOH	G_{feed}	G_{strip}
A	1 (20 %)	1 (0.20 mol dm ⁻³)	1 (1.0 mol dm ⁻³)	6.296	0.350
B	1 (20 %)	1 (0.20 mol dm ⁻³)	-1 (0.1 mol dm ⁻³)	7.714	0.009
C	1 (20 %)	-1 (0.05 mol dm ⁻³)	1 (1.0 mol dm ⁻³)	5.170	0.716
D	1 (20 %)	-1 (0.05 mol dm ⁻³)	-1 (0.1 mol dm ⁻³)	4.706	0.017
E	-1 (5 %)	1 (0.20 mol dm ⁻³)	1 (1.0 mol dm ⁻³)	13.336	0.228
F	-1 (5 %)	1 (0.20 mol dm ⁻³)	-1 (0.1 mol dm ⁻³)	1.976	0.020
G	-1 (5 %)	-1 (0.05 mol dm ⁻³)	1 (1.0 mol dm ⁻³)	1.746	0.501
H	-1 (5 %)	-1 (0.05 mol dm ⁻³)	-1 (0.1 mol dm ⁻³)	2.439	0.011

Tabla 5. Matriz del diseño experimental 2^3 indicando los niveles codificados y los valores reales de las variables y de las funciones respuesta G_{feed} y G_{strip} , obtenidas a partir de un análisis de regresión no lineal de los datos de los perfiles A-H.

La figura 12 (A-H) presenta los perfiles de transporte de las fracciones de Cr(VI) en función del tiempo; dependiendo de las condiciones experimentales, se obtuvieron recobros que fueron de 10 a 80% y agotamientos en la fase de alimentación de 30 a 80% a partir de concentración inicial, lo que demuestra el marcado efecto en el transporte de las variables estudiadas.

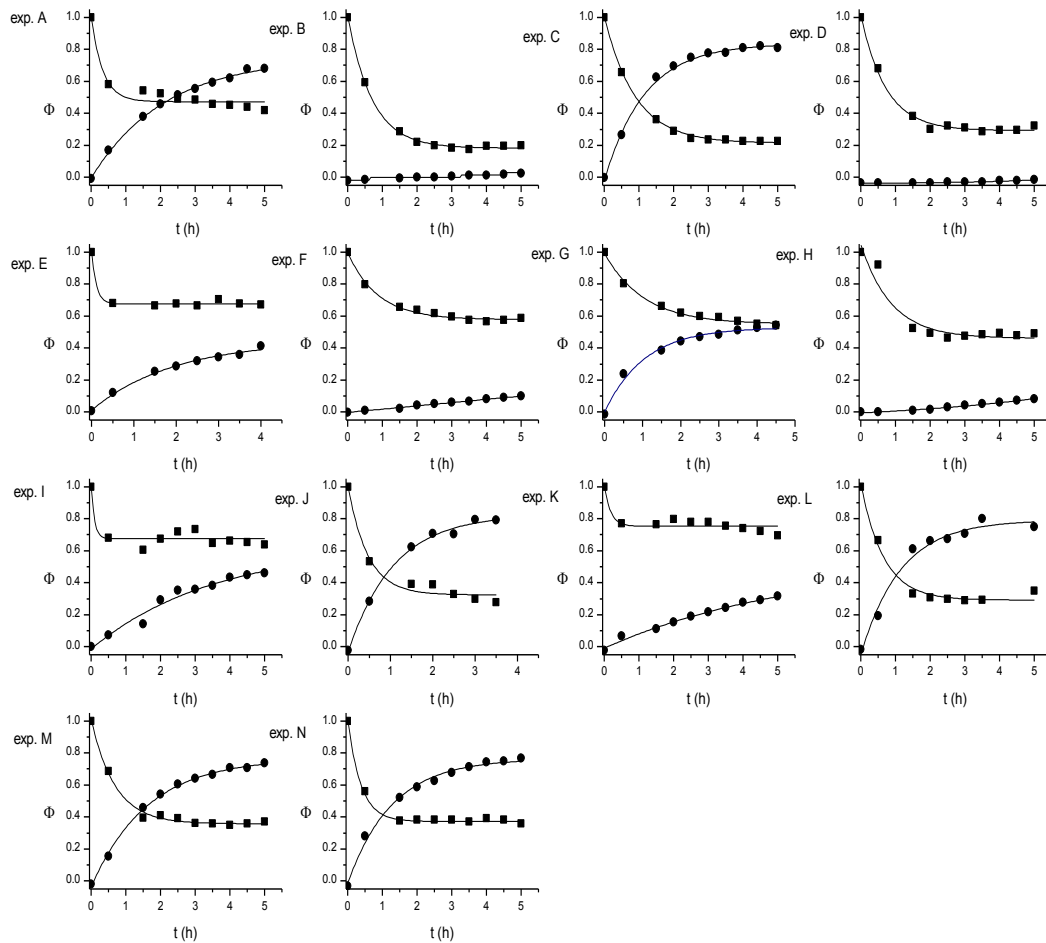


Figura 12. Perfiles de la evolución de la concentración en el transcurso del tiempo, para las fracciones de Cr(VI) en las soluciones de alimentación y de reextracción, obtenidas bajo las condiciones experimentales establecidas en las tablas 5 y 6. Los puntos representan los datos experimentales mientras las líneas representan las predicciones del modelo de regresión no lineal.

Los experimentos A-H fueron analizados usando como variables de respuesta a las funciones G_{feed} y G_{strip} previamente calculadas, a partir de los datos del análisis de regresión no lineal (Figura 12 y Tabla 5). La figura 13 muestra los gráficos de Pareto obtenidos a partir de este análisis, en donde A, B y C significan el efecto de

las concentraciones del extractante, del citrato y de la sosa, respectivamente; mientras AB, AC, BC y ABC representan las interacciones entre los factores.

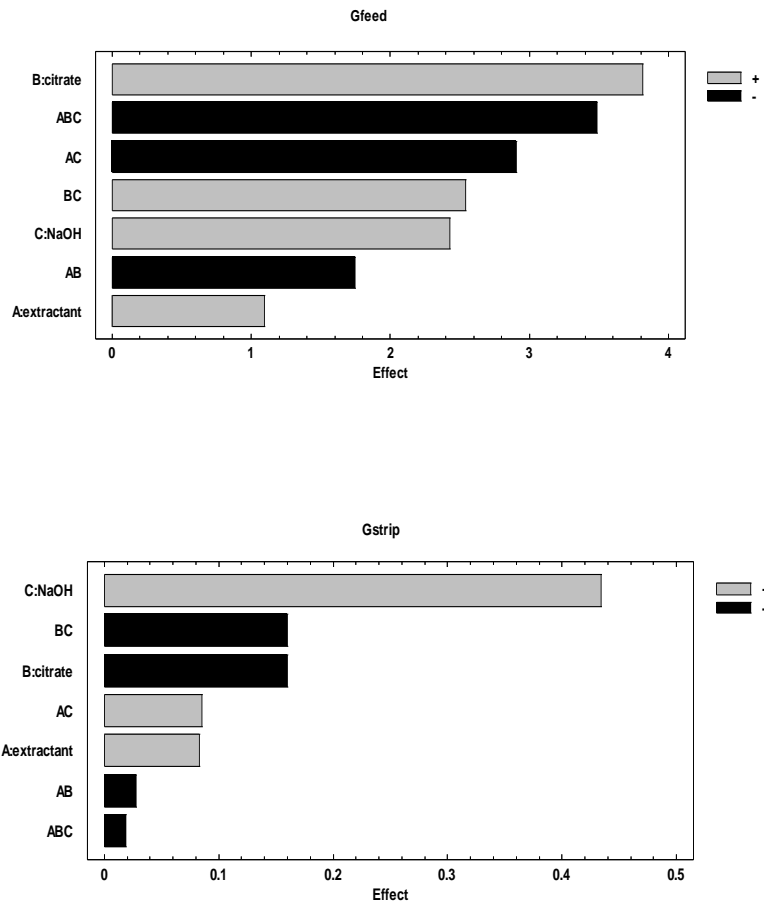


Figura 13. Gráficos de Pareto de las funciones G_{feed} y G_{strip} , obtenidas después del análisis de los datos del diseño factorial 2^3 reportados en la Tabla 5.

El análisis de los gráficos de Pareto indica que las tres variables contribuyen de manera importante. Debido a que en este caso, ningún experimento fue replicado, no fue posible estimar la variabilidad aleatoria (error experimental) para concluir claramente; no obstante, fue posible observar que los mejores resultados se obtuvieron con hidróxido de sodio en el nivel alto, ya que los valores de G_{feed} y G_{strip} aumentan al aumentar la concentración del NaOH (experimentos A, C, E y

G); por lo cual se decidió realizar los siguientes experimentos en el nivel alto de NaOH (1.0 mol/ dm^3).

Con el propósito de estudiar más detalladamente el efecto de la concentración del citrato y el extractante, la matriz del diseño experimental factorial se expandió a una de diseño central-compuesto (Tabla 6), en donde el experimento N es la réplica del experimento M, con lo cual se estimó el error experimental; además se estudiaron cinco niveles de cada variable (-1.41421, -1, 0, 1, 1.41421).

Exp.	Bloque	extractante	citrato	G_{feed}	G_{strip}
A	1	1 (20 %)	1 (0.20 mol dm^{-3})	6.296	0.350
C	1	1 (20 %)	-1 (0.05 mol dm^{-3})	5.170	0.716
E	1	-1 (5 %)	1 (0.20 mol dm^{-3})	13.336	0.228
G	1	-1 (5 %)	-1 (0.05 mol dm^{-3})	1.746	0.501
I	2	0 (12.5 %)	1.41421 ($0.231 \text{ mol dm}^{-3}$)	15.856	0.178
J	2	1.41421 (23.1 %)	0 ($0.125 \text{ mol dm}^{-3}$)	6.574	0.767
K	2	-1.41421 (1.9 %)	0 ($0.125 \text{ mol dm}^{-3}$)	7.250	0.096
L	2	0 (12.5 %)	-1.41421 ($0.019 \text{ mol dm}^{-3}$)	5.167	0.689
M	2	0 (12.5 %)	0 ($0.125 \text{ mol dm}^{-3}$)	4.055	0.473
N	2	0 (12.5 %)	0 ($0.125 \text{ mol dm}^{-3}$)	7.217	0.597

Tabla 6. Matriz del diseño compuesto central obtenida después de la expansión de la matriz del diseño factorial 2^3 reportada en la Tabla 5, manteniendo el NaOH en el nivel alto (1M).

Después de realizar los experimentos de la “I” a la “N” (Figura 12), se analizaron las variables respuesta y se obtuvieron los diagramas de Pareto (Figura 14). Estos indican que las concentraciones de citrato y de extractante contribuyen significativamente a la variable respuesta G_{strip} , ya que A y B se muestran más altos que el error experimental, denotado por la línea vertical que indica su

intervalo de confianza al 95%. Por otro lado, solo la concentración de citrato contribuye a G_{feed} . El análisis de ANOVA confirma tal interpretación; ya que los valores “p” fueron < 0.05 , de 0.0116 para el efecto del citrato (B) sobre G_{feed} , y 0.0119 y 0.0095 para los efectos del extractante (A) y del citrato (B) sobre G_{strip} , respectivamente. El efecto de la interacción entre extractante y citrato (AB) sobre ambas funciones no fue estadísticamente significativo ($p = 0.0942$ y 0.7098 para G_{feed} y G_{strip} , respectivamente), lo que sugiere que los dos efectos son independientes uno del otro.

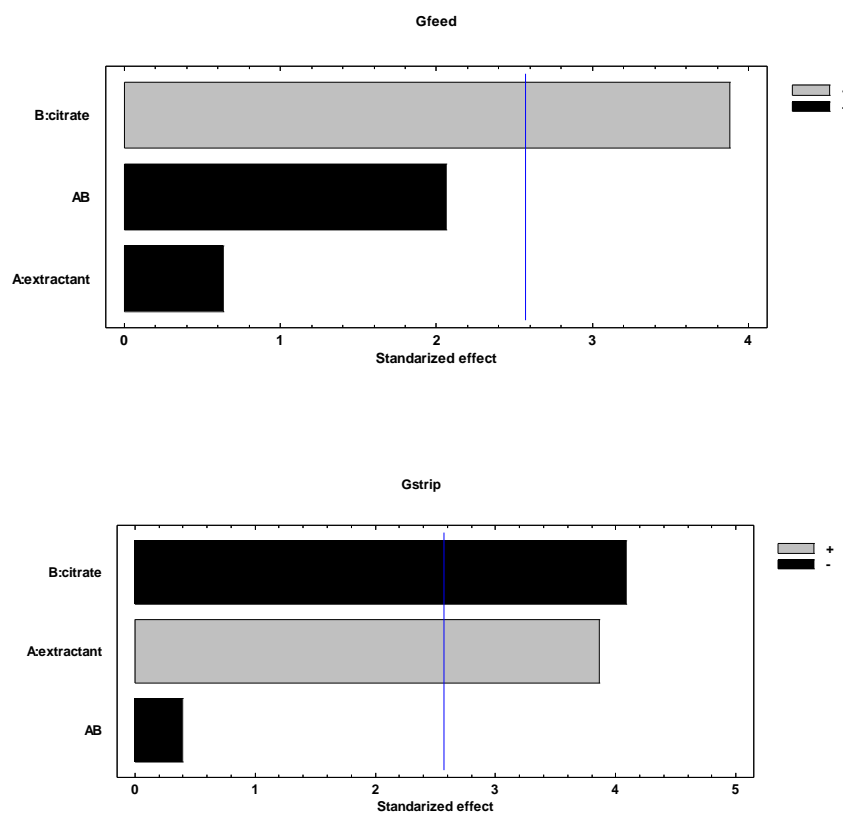


Figura 14. Diagramas de Pareto del análisis de las funciones G_{feed} and G_{strip} mediante el diseño central compuesto, cuyos datos aparecen en la Tabla 6.

De acuerdo con la figura 14, el papel de la concentración de citrato es crucial, tiene un efecto positivo sobre el valor de G_{feed} , el cual aumenta al incrementarse la concentración de citrato y por otro lado, su incremento disminuye el valor de G_{strip} . Esto significa que condiciones compromiso para este parámetro, deben ser

encontradas para evaluar las mejores condiciones de transporte con una mínima acumulación de cromo en la fase membrana. Referente a la concentración del extractante, el incremento de este parámetro incrementa el valor de la función G_{strip} , por lo tanto se prefieren valores altos de éste.

Con el propósito de obtener las condiciones que compensen el agotamiento del analito y el recobro del mismo, se estableció una función de deseabilidad:

$$D = \left\{ G_{feed,0}^{I_1} G_{strip,0}^{I_2} \right\}^{1/\sum_{k=1}^2 I_k}$$

Ecuación 7.

Donde $G_{feed,0}$ y $G_{strip,0}$ son las variables respuesta normalizadas (las funciones G divididas por el valor máximo) e I_k son los coeficientes de impacto, los cuales varían entre 1 y 5.⁴³ Colocar un coeficiente más alto que otro, le confiere mayor peso al determinar la solución final. En este caso como el objetivo fue transportar el metal de la solución de alimentación a la solución de recuperación con una mínima acumulación dentro de la fase membrana, el valor establecido para todos los I_k fue de 3.

La función D se asemeja a la media geométrica entre G_{feed} y G_{strip} y, debido a la normalización, su máximo valor se limita a 1 o 100%, que significa el máximo agotamiento y recobro del metal.

En la figura 15 se presenta un gráfico del análisis de la respuesta de superficie para la función D , en el cual se observa que con el uso del extractante en el nivel más alto (23.1%, valor codificado: 1.41421) y manteniendo al citrato en el rango bajo de concentraciones (0.087 -0.019 mol dm⁻³) y valores codificados de -0.5 a -1.41421, se logra la máxima deseabilidad, cuando la concentración del NaOH en la fase de recuperación se mantiene a 1 mol dm⁻³. Además las coordenadas de los diferentes experimentos de la tabla 6 fueron incluidas, de modo que es fácil

observar que los experimentos J y C, corresponden a perfiles de transporte con buen agotamiento y recobro.

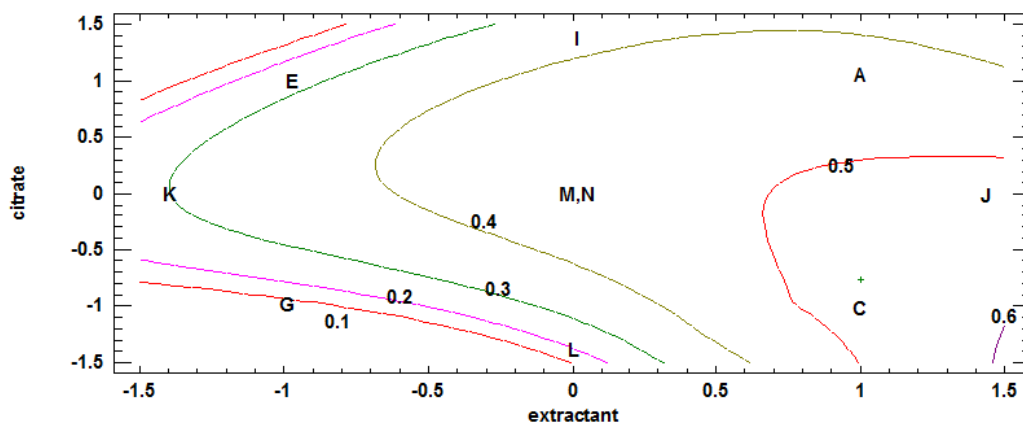


Figura 15. Gráfico del análisis de respuesta de superficie estimada para la función de conveniencia de G_{feed} y G_{strip} (D). Los números representan los valores de conveniencia de la función, mientras las letras significan las coordenadas de los experimentos reportados en la Tabla 6.

4.4 Efecto de la concentración de cromo

Se varió la concentración de cromo para ver si el comportamiento del transporte permanecía o se veía modificado. En la figura 16 se muestran los perfiles de las fracciones del metal en un periodo de 5 h, a diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) en la fase de alimentación (7, 60 y 120 mg L^{-1}). Se observa que la relación del transporte agotamiento/recobro a un tiempo dado decrece con el incremento de la concentración del metal. El valor de la permeabilidad no es constante en el rango de concentraciones estudiado. Sin embargo, se observa un transporte activo en todos los casos (>50%) lo que denota el potencial del sistema para la transferencia de Cr(VI), también se observa que el tiempo en el que se lleva a cabo la pertracción (extracción – re-extracción) aumenta al incrementarse la concentración.

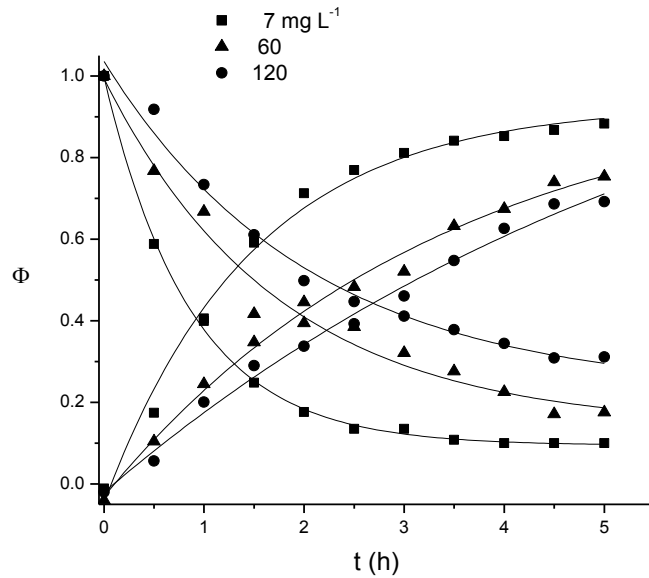


Figura 16. Perfiles de las fracciones de Cr(VI) dependientes del tiempo, obtenidos a diferentes concentraciones iniciales del metal. Condiciones experimentales que no se variaron: CYPHOS IL101 al 20 % en Tolueno, en la fase membrana; medio de 0.01 mol dm⁻³ de HCl, en la fase de alimentación; y una solución de 1 mol dm⁻³ de NaOH + 0.019 mol dm⁻³ de citrato, en la fase de recuperación.

4.5 Influencia de la presencia de citrato

Cuando se analiza los perfiles de extracción presentados en la Figura 17, es claro que en ausencia de citrato, se logró un máximo de 50%, lo que se asemeja más a un transporte pasivo. El transporte no parece incrementarse al transcurrir el tiempo, debido probablemente a la atenuación de la fuerza motriz, a un paso que limita la velocidad o a la combinación de ambos. No se consideró la difusión como posible causa, ya que los compartimentos de la celda se agitaron de manera que las capas de difusión se minimizaran.

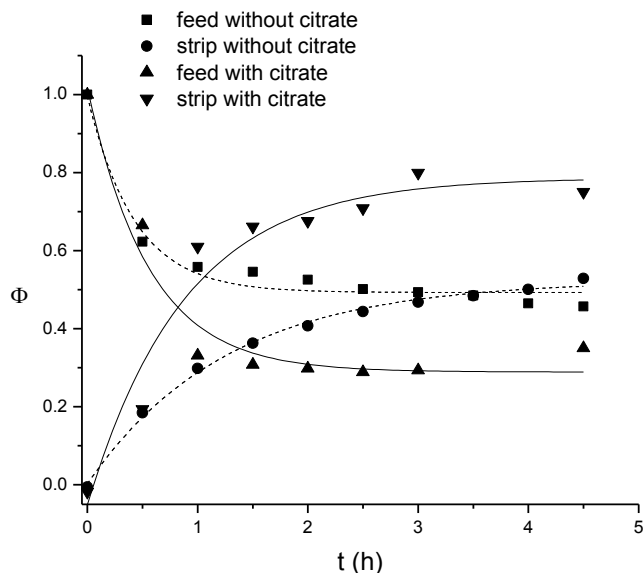


Figura 17. Perfiles de las fracciones del metal en la fase de alimentación y en la fase de recuperación en función del tiempo. Con ausencia y presencia de $0.019 \text{ mol dm}^{-3}$ de citrato en la fase receptora. Condiciones experimentales: 12.5 % de Cyphos IL101 en tolueno, en la fase membrana; 7 mg L^{-1} de Cr(VI) en HCl 0.01 mol dm^{-3} , en la fase de alimentación; y 1 mol dm^{-3} de NaOH en la fase receptora.

4.6 Evolución del pH

En cuanto a la fuerza motora, se observó que el pH de la solución de alimentación se hizo más básico conforme se producía el transporte, como se esperaba por el contra-transporte de OH^- , este efecto fue más pronunciado a medida que la concentración inicial del NaOH en la fase de recuperación era mayor. En las figuras 17a y 17b se visualiza que, alrededor de las 3 h, las fracciones del metal a ambos lados de la membrana empiezan a cambiar más lentamente con el tiempo; esto es, la fuerza motriz se atenúa y se establece un régimen estacionario; gracias a la presencia del citrato es que el transporte activo se mantiene. Analizando el perfil del pH de la solución de alimentación, acidificado en un inicio (Fig. 18b), se encuentra que corresponde a la neutralización del ácido clorhídrico por los iones del hidróxido, confirmando la migración de iones OH^- . Adicionalmente, es

interesante observar que cuando la concentración de NaOH en la solución de recuperación es de sólo 0.1 mol dm^{-3} , la variación de pH (Fig. 18c) y el transporte (Fig. 18d) son también más lentos, esto quiere decir que la fuerza motriz también disminuye y se confirma una vez más que la fuerza motriz es producto del transporte diferencial de iones OH^- , por lo cual fue importante la optimización de la concentración de NaOH.

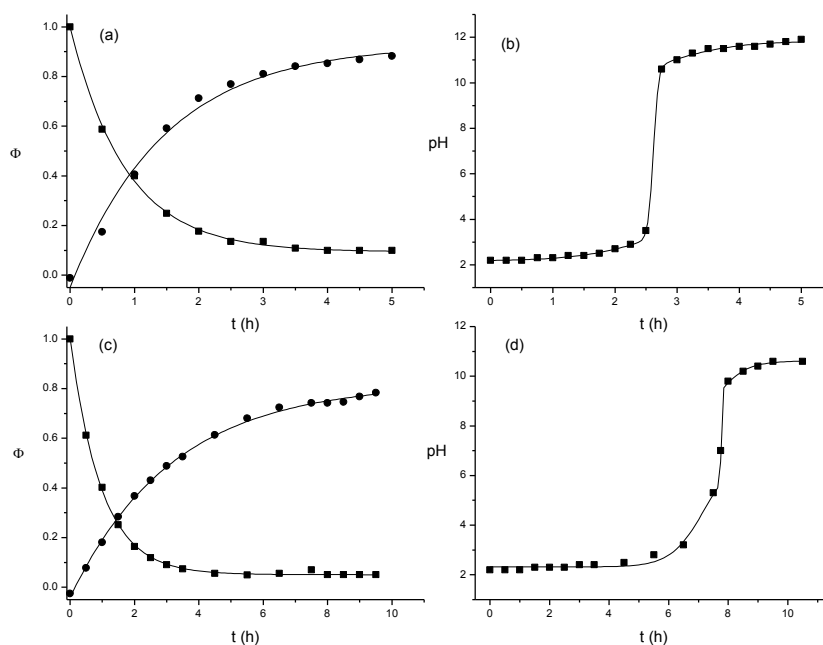


Figura 18. Perfiles de las fracciones del metal en la fase de alimentación y en la fase de recuperación en función del tiempo, obtenidos con 1 mol dm^{-3} de NaOH (a) y 0.01 mol dm^{-3} de NaOH (c) en la solución receptora. Y sus correspondientes perfiles de variación del pH con respecto al tiempo (b y d). Condiciones experimentales: 12.5 % de CYPHOS IL101 en tolueno, en la fase membrana; 7 mg L^{-1} de Cr(VI) en HCl 0.01 mol dm^{-3} , en la fase de alimentación; y $0.019 \text{ mol dm}^{-3}$ de citrato en la fase receptora.

4.7 Mecanismo de Transporte

En primera instancia, el mecanismo por el cual ocurre el transporte de las especies de Cr(VI) con CYPHOS IL101 como acarreador, sin usar un agente reductor en la fase de recuperación podría ser como se muestra en el esquema de la figura 17.

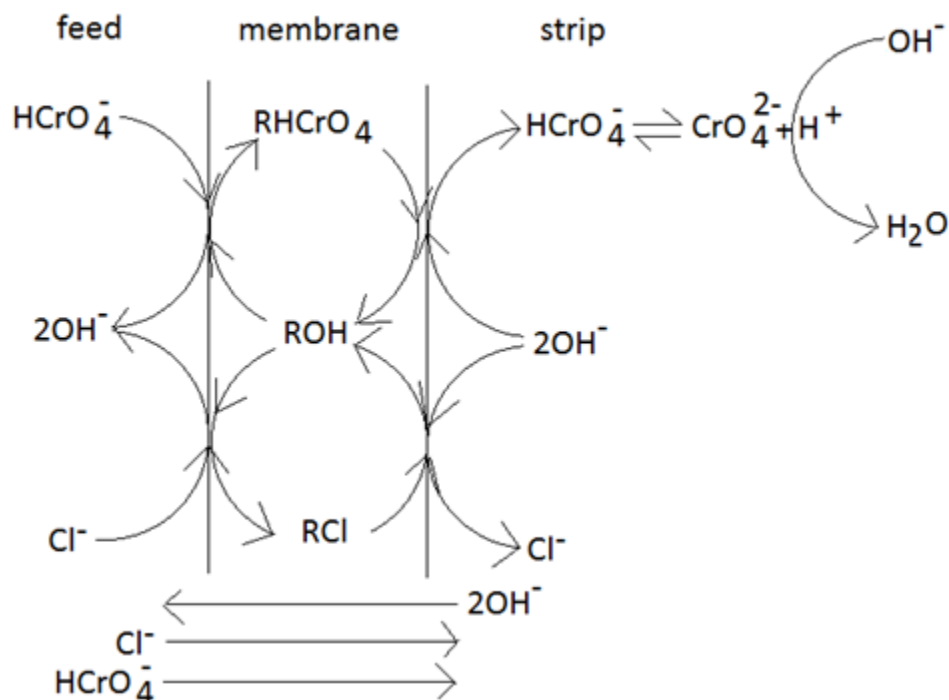


Figura 19. Esquema del transporte de Cr(VI) en ausencia de un agente reductor. "R" representa la parte catiónica del extractante: Cyphos IL101.

En el esquema de la figura 19 se considera que a pH de 2, el Cr(VI) está presente como HCrO_4^- de acuerdo con el diagrama de distribución de especies (Figura 20); además, que el extractante está inicialmente en la forma de cloruro (RCl) y durante el transporte cambia a la forma de hidróxido (ROH) y que el flujo opuesto de OH^- provee de la fuerza motriz para la migración del metal. Adicionalmente se considera la neutralización de las especies HCrO_4^- en la solución receptora debido a que es extremadamente básica. Como se observa, muchas reacciones

(Ecuación de la 8 a la 12) toman parte en la ecuación del transporte total (Ecuación 13).

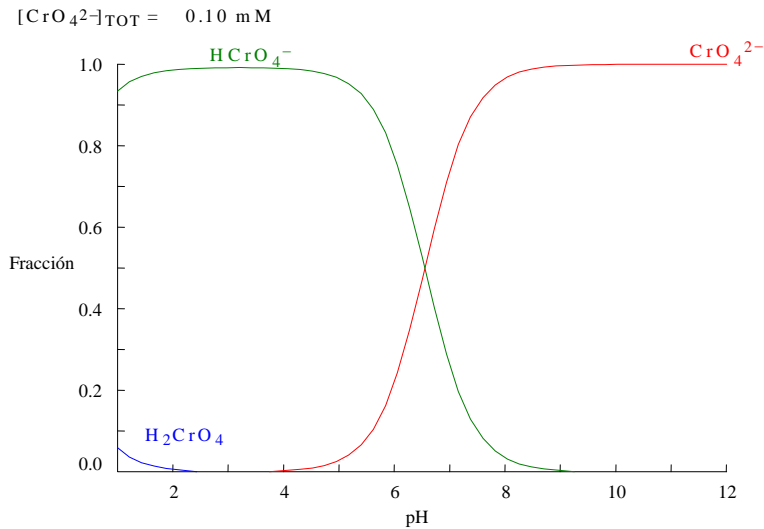
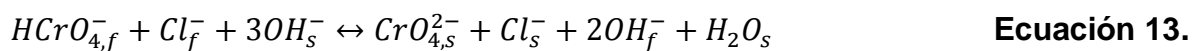
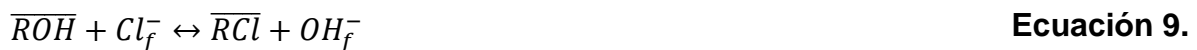


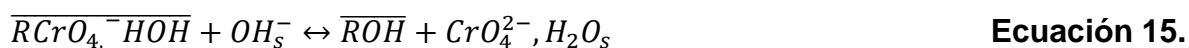
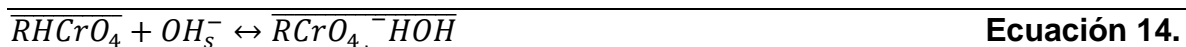
Figura 20. Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) como función del pH, evaluado usando el programa MEDUSA.



En las reacciones la barra denota a las especies en la fase membrana y los subíndices "f" y "s" representan las soluciones de alimentación y recuperación, respectivamente. De la Ecuación 13 se puede decir que el transporte: a) es afectado favorablemente por el incremento de la concentración de hidróxido en la

fase de re-extracción, b) el aumento de cloruros en la solución de re-extracción afecta negativamente el transporte y c) el transporte se incrementa a valores de pH ácidos en la fase donadora, debido al mecanismo de contra-transporte de iones OH^- .

Como es evidente en la ecuación 11, para liberar las especies de HCrO_4^- , es necesario que se intercambien por iones OH^- , debido al carácter ácido-básico de las mismas, un paso de neutralización entre las dos especies precedería a la formación de ROH. Así una mejor forma de representarlo se encuentra en las ecuaciones 14 y 15.



Debido a la compleja naturaleza de las reacciones necesarias para regenerar la forma ROH del extractante y liberar el analito, estos pasos pueden ser determinantes en la velocidad del proceso. La velocidad de la re-extracción y el recobro de Cr(VI), podrían incrementar con la ayuda de otra reacción rápida, por ejemplo, una reacción de oxido-reducción. Por esta razón, la adición de citrato claramente favorece la migración como se muestra en la figura 17.

En el diagrama de área de predominio de la figura 21 se muestran las diferentes especies de cromo presentes en la fase de re-extracción. Se observa que a bajas concentraciones de cromo existen especies solubles como $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y conforme aumenta la concentración de cromo, se puede transformar a especies insolubles como Cr_2O_3 .

$[\text{Cit}^{3-}]_{\text{TOT}} = 19.00 \text{ mM}$

$I = 1.000 \text{ M}$

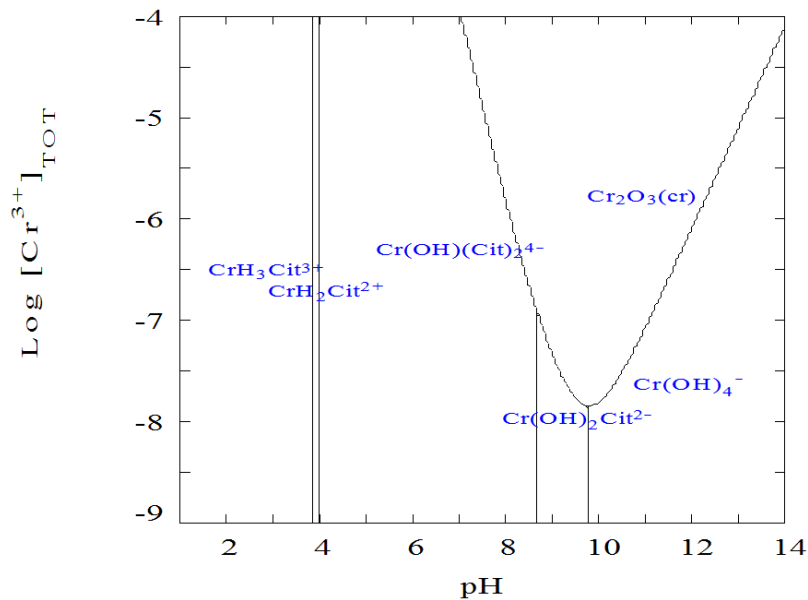


Figura 21. Diagrama de distribución de especies de Cr(VI) como función del pH, evaluado usando el programa MEDUSA.^{44, 45}

Por otro lado, bajo condiciones reductoras, el transporte de cromo se verá intensificado y será entonces descrito por el esquema presentado en la Figura 22, donde aparece ahora la reducción del Cr(VI) a Cr(III) por acción del citrato.

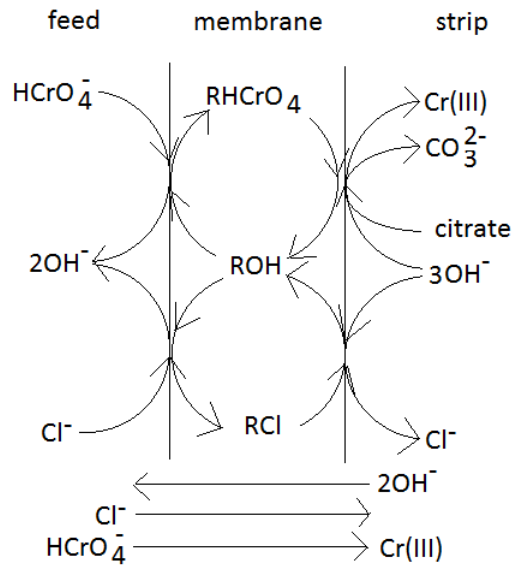


Figura 22. Esquema del transporte de Cr(VI) en presencia de un agente reductor. En la figura, “R” simboliza la parte catiónica de CYPHOS IL101.

4.8 Efecto de los iones concomitantes

La posible interferencia de calcio, aluminio, sulfato y cloruro fue analizada usando una matriz de diseño experimental de Plackett y Burman (Tabla 7). Estos iones fueron seleccionados por haber sido encontrados previamente en aguas subterráneas que contenían cromo(VI) como principal contaminante.³⁰ Las concentraciones fueron seleccionadas a manera de cubrir las relaciones del interferente: Cr(VI) de 1:1 y 3:1. Los diferentes interferentes y sus concentraciones aparecen en la Tabla 8; las columnas D1, D2 y D3 representan celdas ficticias, a partir de las cuales se evaluó el error experimental.

Exp.	D1	D2	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	D3
Ñ	1(20)	1(20)	1(20)	-1(6)	1(20)	-1(6)	-1(6)
O	1(20)	1(20)	-1(6)	1(20)	-1(6)	-1(6)	1(20)
P	1(20)	-1(6)	1(20)	-1(6)	-1(6)	1(20)	1(20)
Q	-1(6)	1(20)	-1(6)	-1(6)	1(20)	1(20)	1(20)
R	1(20)	-1(6)	-1(6)	1(20)	1(20)	1(20)	-1(6)
S	-1(6)	-1(6)	1(20)	1(20)	1(20)	-1(6)	1(20)
T	-1(6)	1(20)	1(20)	1(20)	-1(6)	1(20)	-1(6)
U	-1(6)	-1(6)	-1(6)	-1(6)	-1(6)	-1(6)	-1(6)

Tabla 8. Matriz del diseño experimental de Plackett y Burman empleada para estudiar el efecto de los iones concomitantes en el transporte de Cr(VI) (7 mg L⁻¹). Entre paréntesis se muestran los valores de concentración reales de los interferentes (mg L⁻¹) y fuera del paréntesis aparecen los valores codificados de tales concentraciones.

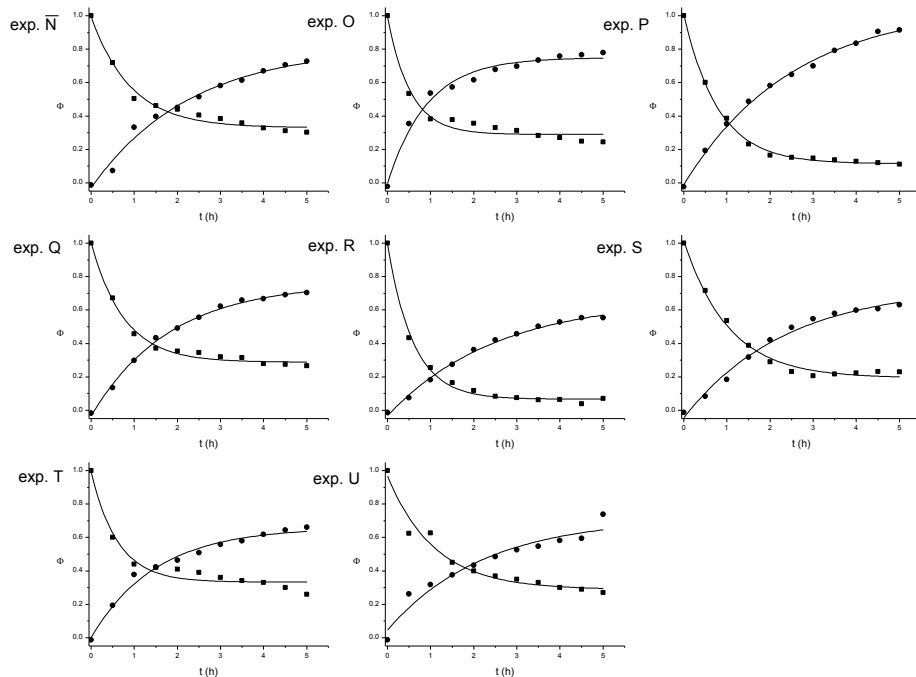


Figura 23. Perfiles de las fracciones del metal en la fase de alimentación y en la fase de recuperación en función del tiempo, producto de la serie de experimentos de iones interferentes, presentados en la tabla 8.

A simple vista es difícil ver si existen diferencias significativas entre un perfil y otro, es por eso que en la figura 24 se muestran los diagramas de Pareto de los resultados experimentales. En donde se observa que ninguno de los iones estudiados, modificó las variables respuesta G_{feed} o G_{strip} , lo que quiere decir que los efectos, en todos los casos, no fueron significativos (a un nivel de confianza del 95%) bajo las condiciones experimentales empleadas.

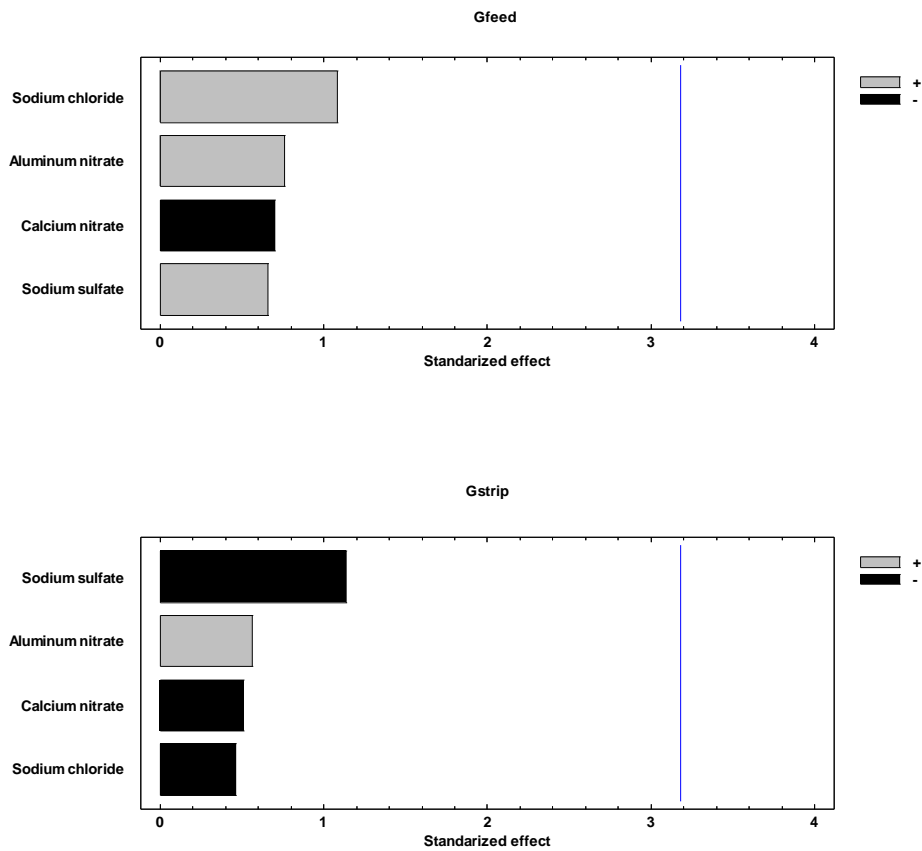


Figura 24. Diagramas de Pareto para las funciones G_{feed} y G_{strip} obtenidas después del análisis de la matriz del diseño experimental de Plackett y Burman reportada en la Tabla 8.

Es importante mencionar que el análisis anterior es válido tomando en cuenta que las interacciones de los efectos entre iones no son significativas, esto significa que sólo los efectos principales son los responsables de las variaciones.

5 CONCLUSIONES

La extracción y el transporte de Cr(VI) a partir de disoluciones acuosas, usando el líquido iónico comercial a base de fosfonio: CYPHOS IL101 como extractante/acarreador, se llevaron a cabo satisfactoriamente.

A través del uso de una estrategia de diseño experimental, basada en matrices de diseño factorial y diseño central compuesto, se evaluaron y encontraron las condiciones óptimas para la migración del metal (fase de alimentación: 7 mg/L de Cr(VI) en HCl 0.01M, fase membrana: Cyphos IL101al 23% en tolueno, fase de recuperación: citrato 0.019M en NaOH 1M); para lo cual se establecieron las variables respuesta (G_{feed} y G_{strip}) de acuerdo con un análisis no lineal de los perfiles de transporte de las fracciones de cromo.

El empleo de citrato como agente re-extractante reductor, incrementó el recobro y simultáneamente transformó al Cr(VI) en un residuo menos tóxico para su disposición o reuso.

El transporte de Cr(VI) se ve afectado por su concentración (7-120 mg/L), el tiempo de pertracción (extracción – re-extracción) se incrementó a medida que aumentó la concentración inicial del metal; sin embargo se observó un transporte activo (>50%) bajo las condiciones experimentales optimizadas, denotando el potencial del sistema para la transferencia de Cr(VI).

El mecanismo propuesto fue el contra-transporte de los iones HCrO_4^- e OH^- acoplado por el acarreador, junto con la reducción del cromo en la solución receptora y fue comprobado gracias a los datos experimentales.

El sistema es estable y no se ve afectado por la presencia de los iones interferentes: Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , como se demostró en el análisis del diseño de Plackett y Burman.

Se obtuvo un 90% de agotamiento y un 90% de recobro en las condiciones experimentales optimizadas, con acumulación mínima o casi nula en la membrana.

6 REFERENCIAS

1. Hamilton, J.W. and Wetterhahn K.E. Chromium. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. Ed. Seiler, H.G. and Sigel, H. Marcel Dekker, Inc. 1988. New York. pp. 239-250.
2. Heiserman, D. L. *Exploring chemical elements and their compounds*. TAB Books. 1992. USA. pp. 100-102.
3. Steele, D. M. *Química de los elementos metálicos*. Alhambra. Madrid. 1971.
4. Emsley, J. *The elements*. 2ª edición. 1991. Oxford University Press. New York. EE UU. pp. 52 y 53
5. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. 1984. pp. 1167-1177.
6. Victor Hugo Cruz González. *Contaminación de agua potable por cromo hexavalente. Caso de estudio: colonia Lechería, municipio de tultitlán, estado de México*. Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo. Junio 2009.
7. Página de la EPA que contiene un resumen de riesgos de los compuestos de cromo. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/chromium.html> 2/3/2012
8. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes del Ministerio de agricultura y Medio Ambiente del Gobierno de España. <http://www.prtr-es.es/Cr-Cromo-y-compuestos,15606,11,2007.html> 6/3/2012

9. Klaassen, C. D. Watkins, J. B.; Traducción: Dr. Bernardo Rivero Muñoz. *Manual de Toxicología. La ciencia básica de los tóxicos*. 5ª Edición. Mc. Graw-Hill Interamericana. México, DF. 2001
10. Galán, B., Castañeda, D., Ortiz, I. *Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies*. *Water Research* 39 (2005) 4317-4324
11. Información básica sobre cromo en agua potable. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/chromium.cfm>
03/02/2012
12. Página de la empresa lenntech que brinda servicios de tratamientos de agua. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm> 03/02/2012
13. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2008. Perfil Toxicológico del Cromo. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=62&tid=17>
<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf> 19/03/2012
14. J. Kotas, Z. Stasicka* *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation* *Environmental Pollution* 107 (2000) 263±283
15. Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 2003.
16. Environmental Health & Safety Online (EHSO). 2008. The EPA TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Characteristic Wastes (D-codes). <http://www.ehso.com/cssepa/TCLP.htm> 19/03/2012

17. Instituto Nacional de Ecología (INE). Norma Técnica Ecológica NTE-CCA-017/88, que establece los límites máximos permisibles y el procedimiento para la determinación de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria de acabados metálicos. <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/188/nte17.html>
3/04/2012
18. Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano.
19. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
20. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION".
21. San Romàn, M. F.; Bringas, E.; Ibañez, R.; y Ortiz, I. *Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications*. Journal of Chemical Technology and Bototechnology. Volumen: 85. Pàginas: 2-10. Enero 2010.
22. Mojdeh Oulad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud, Saeid Baroutian. *Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review*. Water Air Soil Pollut (2009) 200:59–77.

- A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla, R. K. Singh. *Improved techniques in liquid membrane separations: An overview. Separation and Purification Methods.* 27 (2) 213-298 (1998).
23. Hua Zhao, Shuqian Xia, Peisheng Ma. Review: *Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions.* J. Chem Technol Biotechnol 80,1089–1096 (2005)
24. Ping Sun, Daniel W. Armstrong. *Review: Ionic liquids in analytical chemistry.* Analytica Chimica Acta 661 (2010) 1–16.
25. Li-Yan Ying, Hai-Liang Jiang, Sai-cun Zhou, Yi Zhou. *Ionic liquid as a complexation and extraction medium combined with high-performance liquid chromatography in the evaluation of chromium(VI) and chromium(III) speciation in wastewater samples.* Microchemical Journal, Volume 98, Issue 2, July 2011, Pages 200-203
26. Hao Chen, Ping Du, Jie Chen, Shenghua Hu, Shengqing Li, Hanlan Liu. *Separation and preconcentration system based on ultrasonic probe-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction for determination trace amount of chromium(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry.* Talanta, Volume 81, Issues 1–2, 15 April 2010, Pages 176-179
27. S. Kalidhasan, A. Santhana KrishnaKumar, Vidya Rajesh, N. Rajesh. *Ultrasound-assisted preparation and characterization of crystalline cellulose–ionic liquid blend polymeric material: A prelude to the study of its application toward the effective adsorption of chromium.* Journal of Colloid and Interface Science, Volume 367, Issue 1, 1 February 2012, Pages 398-408

28. S. Kalidhasan, A. Santhana Krishna Kumar, Vidya Rajesh, N. Rajesh. *An efficient ultrasound assisted approach for the impregnation of room temperature ionic liquid onto Dowex 1 × 8 resin matrix and its application toward the enhanced adsorption of chromium (VI)*. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 6 February 2012
29. Rahul Kumar Goyal, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim. *A comparative study of experimental optimization and response surface optimization of Cr removal by emulsion ionic liquid membrane*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 195, 15 November 2011, Pages 383-390
30. Berta Galán, David Castañeda, Inmaculada Ortiz. *Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: A comparative study of ion-exchange technologies*. *Water Research* 39 (2005) 4317–4324.
31. Cezary A. Kozłowski, Władysław Walkowiak. *Applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers*. *Journal of Membrane Science* 266 (2005) 143–150
32. Lorraine Soko, Ewa Cukrowska, Luke Chimuka. *Extraction and preconcentration of Cr(VI) from urine using supported liquid membrane*. *Analytica Chimica Acta* 474 (2002) 59–68
33. Sang-Wook Park, Gun-Woo Kim, Sung-Soo Kim, In-Joe Sohn. *Facilitated transport of Cr(VI) through a Supported Liquid Membrane with trioctylmethylammonium chloride as a carrier*. *Separation Science and Technology*, 36(10), 2309–2326 (2001)
34. Young-Woo Choi and Seung-Hyeon Moon. *A Study on Supported Liquid Membrane for Selective Separation of Cr(VI)*. *Separation Science and Technology*, 39 (7) pp. 1663–1680, 2004

35. Nii-Kotey Djane, Kuria Ndung'u, Carin Johnsson, Helen Sartz, Tina Tornstrom, Lennart Mathiasson. *Chromium speciation in natural waters using serially connected supported liquid membranes*. *Talanta* 48 (1999) 1121–1132
36. Alguacil, F. J., Alonso, M., López, F. A., López-Delgado, A. *Pseudo-Emulsion Membrane Strip Dispersion (PEMSD) Pertraction of Chromium(VI) Using CYPHOS IL101 Ionic Liquid as Carrier*. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7504–7508.
37. Chimuka, L. *Speciation Studies of Metal Ions in Environmental and Biological Media Using Supported Liquid Membrane Extraction*. *LC-GC North America*, 2004, 22, 102-109
38. Proyecto Final de Carrera. *Aplicación de las membranas líquidas soportadas a la separación de Cobalto y Niquel*. Guillermo Martínez Martínez. Universidad Politécnica de Cartagena.
39. Tesis Doctoral: *Especiación de metales preciosos en sistemas líquido-líquido y su aplicación en procesos de separación mediante membranas líquidas soportadas*. Manuela Hidalgo Muñoz. Universidad Autónoma de Barcelona. Girona, España. Mayo de 1991.
40. Pawel-Dz'ygiel and Piotr P. Wiczorek. Editor: Vladimir S. Kislik. *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separation and Wastewater Treatment*. Capítulo 3: Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives. Primera Edición. Elsevier. Gran Bretaña. 2010.

41. Vladimir S. Kislik. *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separation and Wastewater Treatment*. Primera Edición. Elsevier. Gran Bretaña. 2010.
42. Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston, Takeshi Matsuura (editores). *Advanced Membranae Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. 2008. New Jersey. EE. UU.
43. Manual de usuario del programa estadístico Statgraphics Plus 4.0, Stadistical Graphics Corp. (1999)
44. Martell, A.E.; Smith, R, M. Critical Stability Constants, Vol. 4. Inorganic Complexes. Plenum Press, New York (1974).
45. Gabriel, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Mateescu, C.; Salifoglou, A. pH-Specific Synthesis and Spectroscopy, Structural, and Magnetic Studies of a Chromium (III)-Citrate Species. Aqueous Solution Speciation of the Binary Chromium (III)-Citrate System. *Inorg. Chem.* 46, 2998-3009 (2007).