

REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE BARIO, PRESENTE EN UN EFLUENTE LÍQUIDO, MEDIANTE EXTRACCION NO-DISPERSIVA EN MODULOS DE FIBRA HUECA

REDUCTION OF THE BARIUM CONCENTRATION PRESENT IN LIQUID EFLUENTS BY MEAN OF NON-DISPERSIVE EXTRACTION IN HOLLOW FIBER MODULES

GLADYS DUPERLE YARURO

Ingeniería Química, M.Sc, Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente

DARIO YESID PEÑA

Profesor Escuela de Ingeniería Metalúrgica UIS, Ph.D, Grupo de Investigación en Corrosión, dypena@uis.edu.co

HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ

Profesor Escuela de Ingeniería Química UIS, Ph.D, Universidad Industrial de Santander, escala@uis.edu.co

Recibido para revisar Julio 16 de 2007, aceptado Noviembre 13 de 2007, versión final Enero 21 de 2008

RESUMEN: Mediante el uso de la tecnología de Extracción No-Dispersiva (END) se estudió la viabilidad de extraer el Bario, presente en una fase acuosa en forma de $BaCl_2 \cdot H_2O$ a concentraciones de 50-100 ppm; las cuales son muy similares a las presentes en los efluentes generados en la industria del petróleo. La END involucra la formulación de una fase orgánica (en la cual se disuelve un agente extractante) que condiciona el proceso de extracción y la posterior separación del soluto. Como agente extractante selectivo del bario se utilizó DEPHA (Bis-2-ethylhexyl phosphate) a concentración de 30% en volumen, disuelto en queroseno; adicionalmente se agregó a la fase orgánica 30% en volumen de Alcohol Isopropílico, como agente modificador. Para el contacto de las fases, acuosa y orgánica, se construyó, a escala de laboratorio, un modulo de vidrio con 5 fibras huecas microporosas de Polipropileno. La extracción del metal se llevó a cabo mediante una reacción de intercambio iónico, al estar en contacto la fase acuosa y orgánica en los poros de las fibras. Luego de 9 horas de proceso, manteniendo constante el pH de la fase acuosa en un valor de 9, se alcanzó una recuperación del 95.21% del Bario presente en la fase acuosa.

PALABRAS CLAVE: Bario, Metales pesados, Extracción no-dispersiva, Depha, Fibra hueca Microporosa.

ABSTRACT: This work has been focused on the study of the viability of Barium removal, present in a waste liquid phase, by means of Non-Dispersive Extraction (NDE) in Hollow Fiber Modules. An organic solution based on DEPHA (Bis-2-ethylhexyl phosphate) 30% (v/v), Isopropilic Alcohol 30% (v/v) and Kerosene is used as selective extraction medium. For the extraction process was made a contactor with five hollow microporous propilenic fibers. A solution contained 100 ppm of $BaCl_2 \cdot H_2O$, level concentration very equal as generated on the petroleum industrial wastes, is used as liquid phase. A efficiency of 95,25% is obtained when the NDE take place at pH = 9, and them 9 hours of process.

KEY WORDS: Barium, Heavy Metals, Non-Dispersive Extraction, DEPHA, Microporous Hollow Fiber.

1. INTRODUCCION

Diferentes sectores industriales como: la galvanoplastia, la explotación minera y petrolera, la farmacéutica, y la petroquímica, generan efluentes líquidos que poseen concentraciones de bario que sobrepasan la normatividad ambiental. El Bario es un metal pesado que ha sido denominado como *nocivo* por la Organización Mundial de la Salud [1] y como *peligroso* por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA).

La industria del petróleo ha realizado diferentes estudios [2, 3, 4] los cuales indican que existen estaciones de recolección donde se producen cerca de 21 kilobarriles/día de efluentes líquidos contaminados con Bario. La concentración del bario en estos efluentes oscila entre 5-120 ppm, niveles que superan el límite establecido por la legislación Colombiana.

La reducción de la concentración del Bario, presente en efluentes líquidos, ha sido abordada mediante el uso de precipitación química con H_2SO_4 , KOH y NaOH [2]. En el campo biológico se ha experimentado con filtros biológicos [3] y la utilización de manglares [4]. Sin embargo, estas tecnologías han resultado ser poco efectivas, ya que presentan problemas de seguridad industrial, elevados costos y complejidad, debido a los grandes volúmenes de aguas que deben ser tratadas.

En las últimas décadas ha surgido la tecnología de EXTRACCIÓN NO-DISPERSIVA (*END*), la cual ha sido empleada como alternativa a las tecnologías tradicionales, para remover los metales tóxicos pesados presentes en aguas residuales industriales. Mediante la END se consigue extraer y concentrar un soluto contaminante que se encuentra en un efluente (fase líquida), a bajas concentraciones [5].

La END combina los fundamentos de la extracción líquido - líquido con las ventajas de los procesos clásicos de separación con membranas: I) posibilidad de contactar fases orgánicas y acuosas fluyendo a altas velocidades, aún en el caso de que sus densidades sean

bastante similares, II) una relación área interfacial de contacto por unidad de volumen de equipo grande, que garantiza una elevada velocidad de separación, III) capacidad para tratar disoluciones a concentraciones muy bajas, IV) reducir las pérdidas de solventes, V) disminuir significativamente el volumen de equipo, vi) bajo consumo de energía [6], y VII) capacidad para eliminar selectivamente diferentes especies presentes en una disolución acuosa [7].

La END ha sido ampliamente utilizada para la recuperación de Americio [8], separación-concentración de Cromo (VI) en módulos de fibra hueca empleando Aliquat 336 como agente extractante [9], extracción de Níquel, Cadmio, Cinc, Paladio y Cobre con D2EHPA y H_2SO_4 [10], separación y concentración de L-Fenilalanina empleando Aliquat 336 y H_2SO_4 [11, 12], y para la extracción de ácido láctico [13].

En la extracción no-dispersiva las fases se ponen en contacto en los poros de un soporte microporoso (membrana), que impide la dispersión de una fase dentro de la otra, evitando la formación de emulsiones, como suele ocurrir en la extracción líquido-líquido convencional [5]. Las membranas generalmente tienen afinidad hacia una de las fases, dependiendo de sus características de hidrofobicidad o hidrofiliidad. Si se considera una membrana microporosa hidrofóbica, con una fase orgánica a un lado, (ver Figura 1.) la fase orgánica llena espontáneamente todo el hueco del poro y se expande dentro y sale al otro lado de la membrana.

Para evitar que la fase orgánica salga a través del poro de la membrana es necesario que la fase acuosa, que se encuentra al otro lado, ejerza una presión igual o mayor que la ejercida por la fase orgánica de esta forma se consigue mantener inmovilizada la interfase orgánica-acuosa en el orificio del poro y hacia el lado de la fase acuosa, estando en contacto las fases sin llegar a mezclarse [14]. La estabilidad de la interfase depende de la diferencia de presión ejercida entre las dos fases.

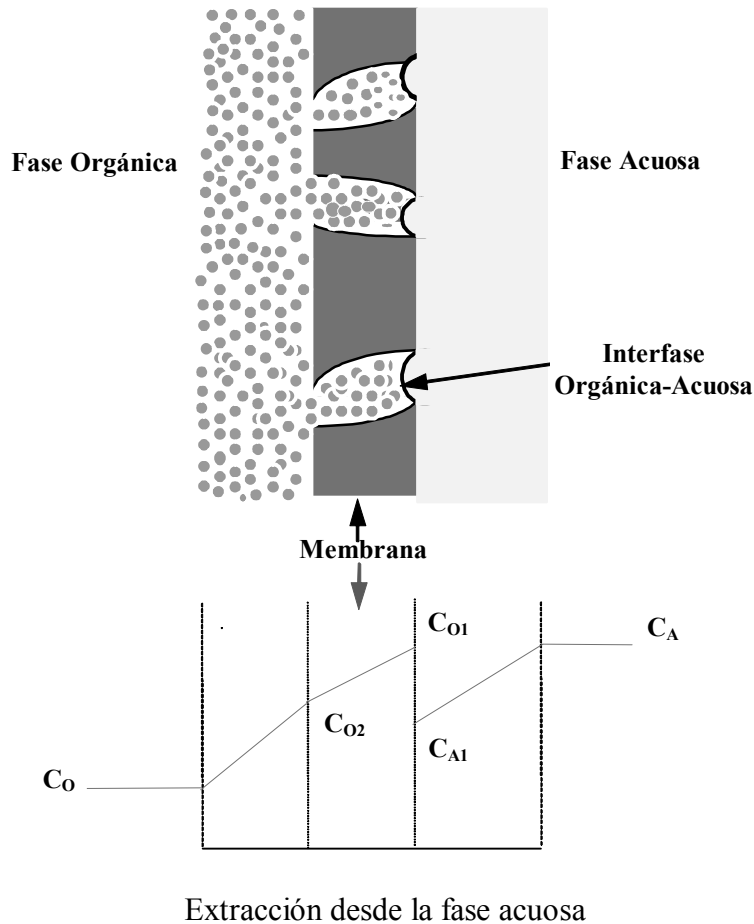


Figura 1. Perfiles de concentración de soluto a través de una Membrana hidrofóbica en la END. C_O concentración de soluto en la fase orgánica y C_A concentración de soluto en la fase acuosa

Figure 1. Solute concentration profiles through a hydrophobic membrane in the NDE. C_O solute concentration in the organic phase and C_A solute concentration in the aqueous phase

El soluto ó los solutos pueden entonces transferirse desde una fase hacia la interfase orgánica-acuosa y luego hacia el seno de la otra fase. La extracción se realiza sin dispersión de las fases y sin formación de gotas. Las fases orgánica y acuosa pueden fluir en un amplio rango de velocidades de flujo, iguales o diferentes, siempre y cuando se conserve la diferencia de presión entre las fases para mantener estable la interfase.

El material de soporte comercialmente se obtiene en forma de fibras huecas microporosas, las cuales permiten construir arreglos de varias fibras dentro de una carcasa, a este tipo de

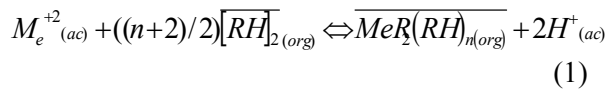
arreglos se le denomina contactores o módulos [6].

Durante la operación de extracción la fase acuosa se hace fluir por la carcasa del módulo, mientras que la fase orgánica circula por el interior del haz de fibras huecas. La extracción del soluto se lleva a cabo en la interfase orgánica-acuosa, en los orificios de los poros de la fibra. El material soporte generalmente tiene afinidad hacia una de las fases, dependiendo de sus características de hidrofobicidad o hidrofiliidad, por consiguiente es necesario aplicar un diferencial de presión estática en una de las fases, a fin de mantener estable la interfase [14].

El proceso de extracción no-dispersiva se realiza en módulos con membranas en forma de láminas, planas o en espiral, o con fibras huecas microporosas, en cualquiera de los casos las fases acuosa y orgánica fluyen una a cada lado de la membrana y se ponen en contacto en el orificio del poro de la fibra. Este tipo de tecnología es ideal para aquellos sistemas que presentan tendencia a emulsionarse. El extractante, disuelto en la fase orgánica, reacciona intercambiando su catión por el soluto, que se encuentra en la disolución de alimentación. El producto de esta reacción de intercambio iónico es un complejo extractante-metal.

Diversos estudios han permitido comprobar el uso de ácidos orgánicos carboxílicos (nafténicos), ácidos fosfóricos (DEPHA o D2EPHA) y agentes quelantes (derivados de hidroxiquinoleína, β -dicetonas e hidroxioximas), presentes en una fase orgánica, para la extracción de metales pesados que se encuentran en forma catiónica. Los compuestos organofosforados tipo el DEPHA y D2EPHA, debido a su estabilidad química, su selectividad y extremadamente baja solubilidad han sido ampliamente utilizados para la extracción y separación de un gran número de metales como: Cinc, Cadmio, Níquel, Cobre y Paladio [10], Manganeso [15], Europio [16], Cobalto [17], Plomo [18] y Cromo [19].

El equilibrio de la extracción de metales con DEPHA ha sido ampliamente descrito [20], y corresponde a una reacción reversible que involucra el reemplazo de un protón del extractante, por una carga positiva del metal divalente y puede representarse así:



Donde:

M_e^{2+} : especie metálica presente en la fase acuosa (ac).

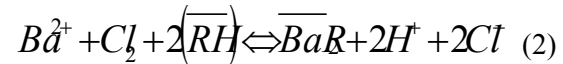
$\overline{RH}_{(org)}$: extractante presente en la fase orgánica (org).

$\overline{MeR_2(RH)}_{n(org)}$: complejo metal – extractante, en forma dimérica en la fase orgánica.

$H^+{}_{(ac)}$: catión liberado en la fase acuosa.

Como el protón Me es liberado de la disolución, el coeficiente de distribución efectiva entre el metal, el extractante orgánico y el agua residual se reduce; y dependiendo del rango de pH, puede afectar drásticamente la eficiencia del proceso de extracción [21].

En la interfase las moléculas de DEPHA o D2EPHA son activas, localizándose como dimeros en el bulbo de la fase orgánica. Sin embargo en la interfase acuosa- orgánica los extractantes existen principalmente como monómeros, ya que el enlace intermolecular de hidrógeno dentro del extractante es destruido [22]. De acuerdo a las anteriores consideraciones se establece que la reacción de extracción de Bario con DEPHA puede representarse por la siguiente ecuación:



Donde:

Ba^{2+} : Molécula de Bario.

$\overline{(RH)}$: Molécula de DEPHA.

$\overline{BaR_2}$: Complejo Bario - DEPHA.

H^+ : Ión reemplazado y posteriormente liberado.

El mecanismo del extractante tipo DEPHA o D2EPHA corresponde a una reacción de intercambio iónico entre el metal, procedente de la fase acuosa, con el protón de la fase orgánica. Termodinámicamente el equilibrio se describe en función de las actividades de las especies implicadas así:

$$K_e = \frac{\overline{a_{p1}} * a_{p2}}{(a_{r1} * a_{r2})} \quad (3)$$

Siendo a_{p1} y a_{p2} los productos de la reacción y a_{r1} y a_{r2} los correspondientes reactivos y K_e la constante de equilibrio químico del sistema. Debido a que la presión tiene poco efecto sobre

las propiedades de los líquidos, la actividad se puede definir como:

$$a_1 = \gamma_1 * x_1 \quad (4)$$

siendo γ_1 el coeficientes de actividad y x_1 la fracción molar de las diferentes especies. Por consiguiente la constante de equilibrio estará expresada como el producto de las concentraciones en equilibrio (K_c) y la constante de los coeficientes de actividad (K_γ) así:

$$K_e = K_\gamma * K_c \quad (5)$$

A su vez el equilibrio de la extracción de metales, con extractantes orgánicos, puede ser descrito por la Ley de Acción de Masas [9]; considerando que la mezcla en equilibrio es una disolución ideal, en cuyo caso $\gamma_i = 1$, obteniéndose que $K_e = K_c$.

En la interfase acuosa-orgánica los extractantes existen principalmente como especies monoméricas, por consiguiente se puede establecer la constante de equilibrio (K_e) para la extracción de metal, representada en la ecuación (2), así:

$$K_e = \frac{[BaR_2] * [H^+]^2}{[Ba^{+2}] * [RH]^2} \quad (6)$$

Esta constante de equilibrio para el proceso de extracción líquido – líquido de Bario usando DEPHA, al 30 % en volumen, ha sido definida como K_{qE} de 0,349 [23].

Los parámetros del equilibrio de la reacción son importantes para la descripción exacta y completa del proceso de extracción, así como para una etapa posterior de diseño del proceso a mayor escala.

Este trabajo se ha enfocado en la viabilidad de aplicar la tecnología de Extracción No Dispersiva, para extraer el Bario, que está presente en una disolución acuosa y a baja concentración. Para el estudio se fabricó un módulo con fibras huecas microporosas y se evaluó el efecto del pH de la fase de alimentación, la concentración del metal y del extractante.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El agente extractante DEPHA, es un ácido orgánico de alto peso molecular (322.43 g/mol), constituido por un 95% del ácido bis(2-etilhexil) fosfórico y de extremadamente baja solubilidad en agua (0.1 - 1%); este reactivo fue suministrado por la firmas Sigma Chemical Co., y Merck Co.

Debido a la elevada densidad y viscosidad del DEPHA es imposible utilizarlo en estado puro, por consiguiente se requiere disolverlo y preparar una fase orgánica. Como disolvente se utilizó queroseno, de grado comercial y suministrado por la empresa TERPEL. El queroseno es un compuesto alifático de baja solubilidad en agua idóneo para dar fluidez y permitir elevados parámetros de transporte.

Con el fin de evitar la formación de terceras fases se adicionó a la fase orgánica un modificador: el Alcohol Isopropílico. La fase acuosa de alimentación se constituyó de una matriz sintética, obtenida de la disolución de compuestos de Bario en agua desionizada.

Considerando que el Bario en un efluente acuoso puede existir como sulfato, cloruro, carbonato, nitrato e hidróxidos se optó por seleccionar la forma cloruro $[BaCl_2 \cdot 2H_2O]$, que además de presentar alta solubilidad, es la forma más predominante en las aguas residuales industriales. El $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ utilizado fue de 95% de pureza y de calidad Merck.

2.2 Equipos

Para el contacto de las fases se construyó un módulo, a escala laboratorio, constituido por una carcasa de vidrio de configuración tubular de 30 cm. de largo y diámetro interno 0.55 cm., con 4 salidas: 2 laterales y 2 en los extremos. En el interior de la carcasa se sujetaron a los extremos, mediante adhesivo epóxico, 5 fibras huecas microporosas de Polipropileno de 30 cm de longitud y 0,024 cm de diámetro interno, con una porosidad del 40% y afinidad hidrofóbica a la fase acuosa. Las fibras fueron suministradas

por Celgard Celanese. En la figura 2 se esquematiza el módulo de vidrio para la END.

Para conseguir la condición de mezcla perfecta en los tanques depósitos, las fases se mantuvieron permanentemente agitadas. Las fases se impulsaron a través del módulo, fluyendo en circuito cerrado desde y hacia el tanque depósito, mediante dos bombas polistáticas marca Bushler. Para favorecer el incremento de la concentración del metal en la fase orgánica, la END recomienda utilizar un mayor volumen de fase acuosa de alimento. Por consiguiente, se utilizaron 100 ml de fase acuosa y 50 ml de fase orgánica. Debido al carácter hidrófobo de la fibra, la fase acuosa se hace fluir a mayor presión que la fase orgánica. Mediante una válvula micrométrica, marca HOKE 1656G4YA de acero inoxidable, conectada en la línea de la fase acuosa, se mantuvo una diferencia de presión entre las fases de aproximadamente 17-25 cm. de Hg. La diferencia de presión entre las fases, garantiza la estabilidad de la interfase acuosa-orgánica en el poro de la fibra y evita el mezclado de las mismas.

Las fases acuosa y orgánica se hicieron fluir a velocidades volumétricas de 3,6 ml/min. y 2 ml/min respectivamente. Los ductos y los accesorios conectores para el transporte de las fases fueron de teflón, ya que la fase orgánica ataca la naturaleza de otros materiales. La operación de END de Bario en continuo se llevo a cabo empleando el equipo representado en la Figura 3.

Durante la END del Bario se tomaron periódicamente pequeñas muestras de fase acuosa, en el tanque depósito, sustituyéndose este volumen por alimentación fresca con el objeto de mantener constante la relación de volúmenes. La concentración residual de Bario en la fase acuosa de alimentación se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Una vez se forma el complejo extractante-soluto (MR_n) este se difunde a través de los poros de la fibra hasta el seno de la fase orgánica; por consiguiente mediante un balance de masa se calculó la cantidad de metal extraído y presente en la fase orgánica, en forma de complejo.

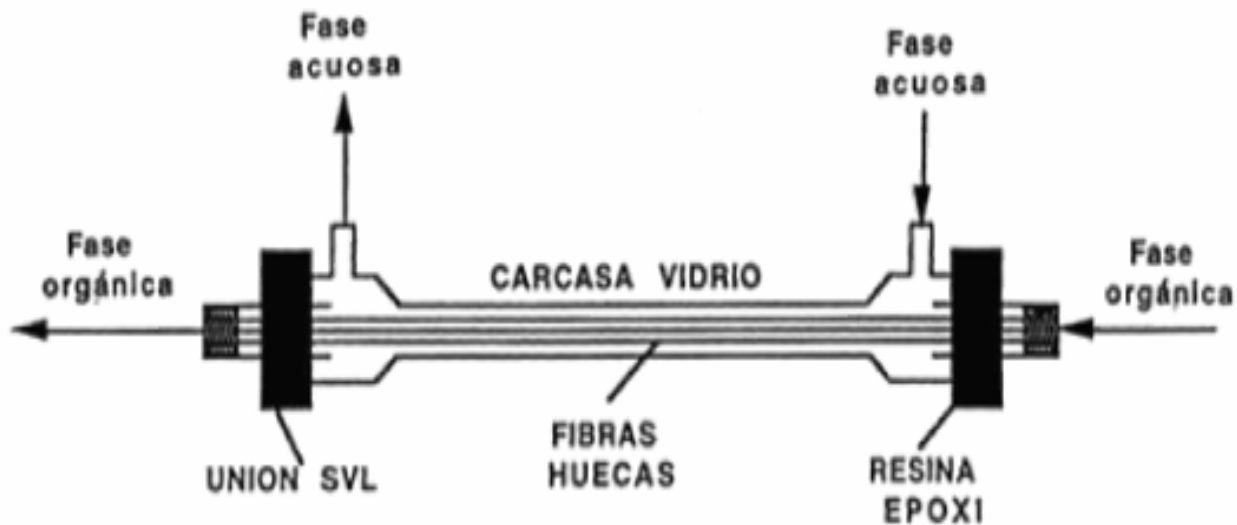


Figura 2. Módulo de construcción manual, en vidrio y con 5 fibras huecas microporosas para END
Figure 2. Glass module made in laboratory, with 5 microporous hallow fiber to NDE

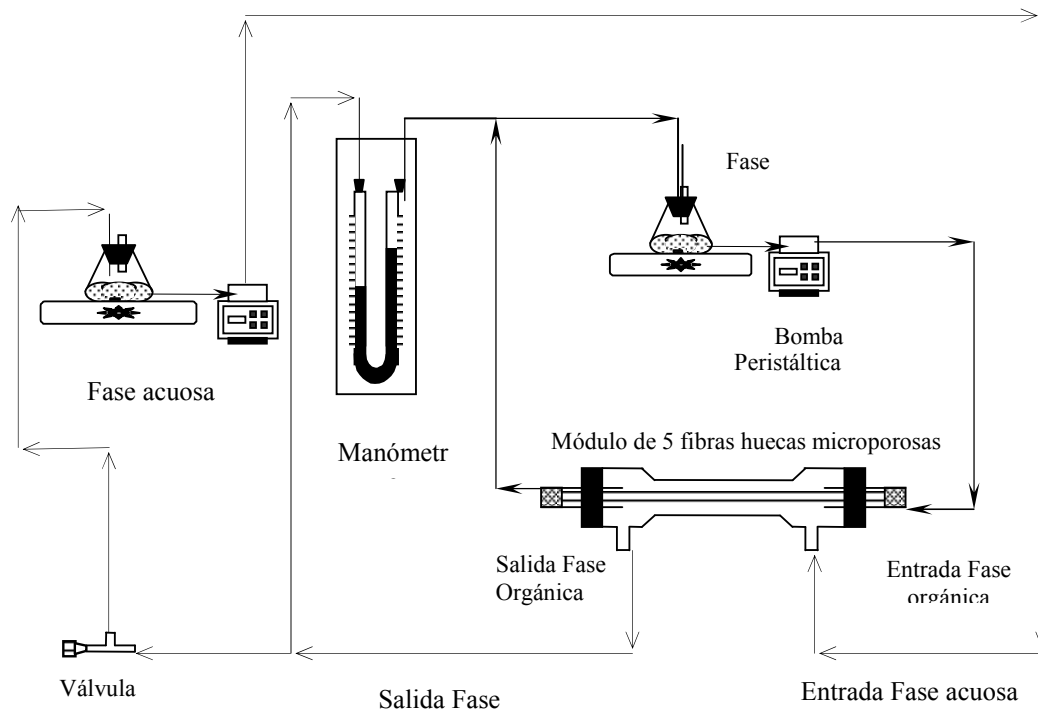


Figura 3. Equipo experimental, a escala laboratorio con 5 fibras huecas microporosas de polipropileno, para END de Bario con DEPHA

Figure 3. Experimental laboratory scale equipment with 5 microporous hollow fibers of polypropylene for NDE of Barium with DEPHA

El proceso de extracción de Bario, con DEPHA, mediante END conllevó el estudio de las variables: pH de la fase acuosa, concentración del metal en la fase acuosa, y la concentración del agente extractante en la fase orgánica. Como variable respuesta se seleccionó el porcentaje de extracción del metal, definido así:

$$\%E = \left[\frac{C_{Ai} - C_A}{C_{Ai}} \right] * 100 \quad (7)$$

Donde:

C_{Ai} = concentración inicial de Bario (mg/l).

C_A = concentración de Bario (mg/l), durante el transcurso de la extracción.

$\%E$ = Porcentaje de extracción de Bario.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 Efecto del pH de La Fase Acuosa

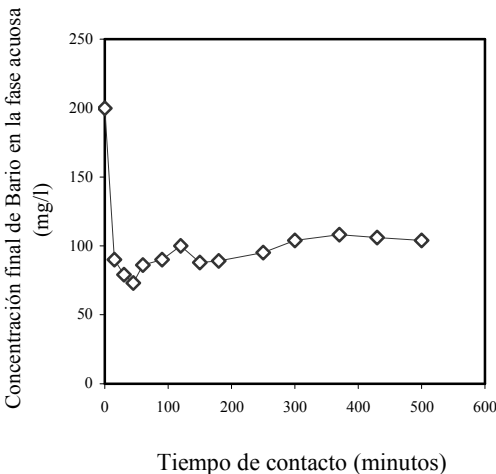
Inicialmente se realizaron pruebas de extracción líquido – líquido del Bario con DEPHA, en un equipo contactor rotatorio, a diferentes valores de pH de la fase acuosa. Se utilizaron volúmenes iguales de fase orgánica y de fase acuosa. La fase orgánica se preparó con un 20 % en volumen de DEPHA, y fase acuosa con 200 ppm de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Se estudiaron fases acuosas a pH de 2, 5, 7, 9 y 11. Luego de estar en contacto las fases durante 30 minutos a 65 r.p.m. se separaron y se determinó la concentración del Bario. En la Tabla 1, se presentan los correspondientes porcentajes de extracción.

Tabla 1. Influencia del pH de la fase acuosa en la extracción de Bario con DEPHA**Table 1.** pH influence of the aqueous phase in the extraction of Barium with DEPHA

pH inicial fase acuosa	%E
2	17
5	21
7	28
9	35
11	41

Se observa que la extracción del metal se favorece cuando la fase acuosa de alimentación presenta un carácter básico; sin embargo al finalizar el experimento el pH disminuyó hasta un carácter ácido.

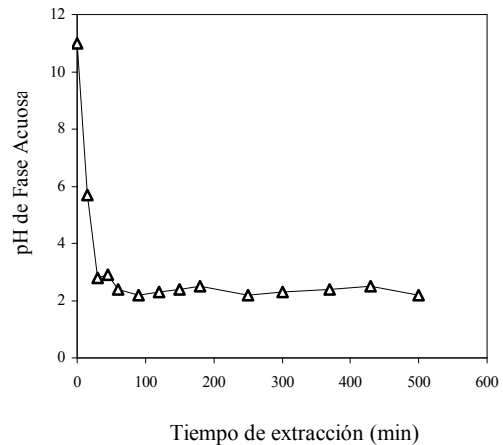
A partir de los anteriores resultados se procedió a realizar el primer ensayo de END utilizando una fase acuosa con 200 ppm de Bario y un pH inicial de 11. La fase orgánica utilizada contenía un 20% en volumen de DEPHA. La Figura 4 muestra la evolución de la extracción durante 500 min.

**Figura 4.** END de Bario con DEPHA a pH 11**Figure 4.** NDE of Barium with DEPHA to pH 11

Se observó que a los 15 min. de experimentación la concentración del metal en la fase acuosa

disminuyó a 73 ppm; sin embargo al avanzar el proceso una pequeña cantidad del metal, presente en forma de complejo en la fase orgánica, se disoció de nuevo y revierte hacia la fase acuosa. Durante los siguientes 455 minutos de extracción no se consiguió aumentar el rendimiento, y se observó en el tanque depósito la formación de pequeños cristales; los cuales no son convenientes ya que ocasionan el taponamiento de las fibras.

Adicionalmente se realizó el seguimiento del pH de la fase acuosa, el cual se esquematiza en la Figura 5. Como se puede apreciar en la figura en los primeros minutos de la extracción el pH disminuye significativamente, luego se hace aproximadamente constante en un valor de pH 2,5.

**Figura 5.** Evolución del pH, de la fase acuosa, durante la END de Bario con DEPHA**Figure 5.** Changing of aqueous phase pH during NDE of barium with DEPHA

Este comportamiento coincide justamente con la evolución del porcentaje de extracción del metal. Sin embargo la solubilidad de los metales está inversamente relacionada con el pH [24], excepto para el Bario, en cuyo caso su dependencia es directa. Por consiguiente a fin de mejorar el porcentaje de extracción y evitar la formación de cristales, por precipitación del metal, se optó llevar a cabo la END a pH constante e igual a 9; ajustándolo mediante la adición de HCl o NaCl 1M de acuerdo a los requerimientos del ensayo. Las demás variables del proceso no se modificaron.

En la figura 6 se representa la evolución del proceso de extracción del metal, a las condiciones de operación arriba definidas. Se observa una significativa reducción en la concentración final del Bario en la fase acuosa de alimentación; con respecto al tiempo de operación. Se obtuvo un incremento apreciable en el porcentaje de extracción del metal, de forma que al tiempo final del experimento, se consiguió extraer el 85,52% del Bario presente en la fase acuosa y por ende este hecho repercutió en un aumento de la concentración del Bario presente en la fase orgánica en forma de complejo; demostrándose que es viable extraer este metal con DEPFA mediante END.

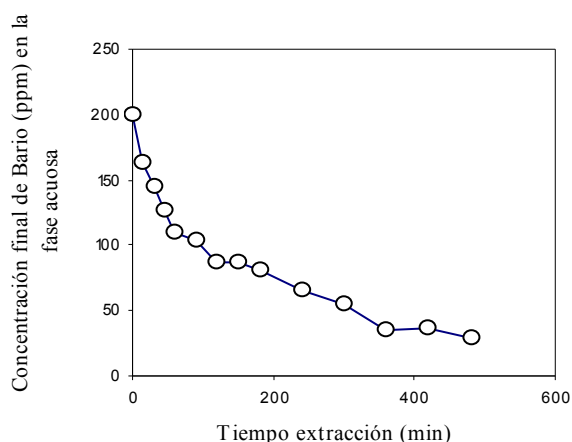


Figura 6. END de Bario con DEPFA, a pH constante de 9
Figure 6. NDE of Barium with DEPFA to constant pH of 9

3.2 Efecto de la concentración de DEPFA en la fase orgánica

Existen dos alternativas para mejorar el porcentaje de extracción de metales mediante END: a) aumentar el área de transferencia; es decir utilizar un módulo con mayor número de fibras, y b) incrementar la concentración del agente extractante. Para evaluar la segunda opción, se realizaron experimentos de END con dos formulaciones de fase orgánica, las cuales contenían 20 % y 30 % en volumen de DEPFA. La evolución de los dos experimentos se representa en la Figura 7, donde se observa que el porcentaje de extracción del metal está directamente relacionado con la concentración

de DEPFA en la fase orgánica.

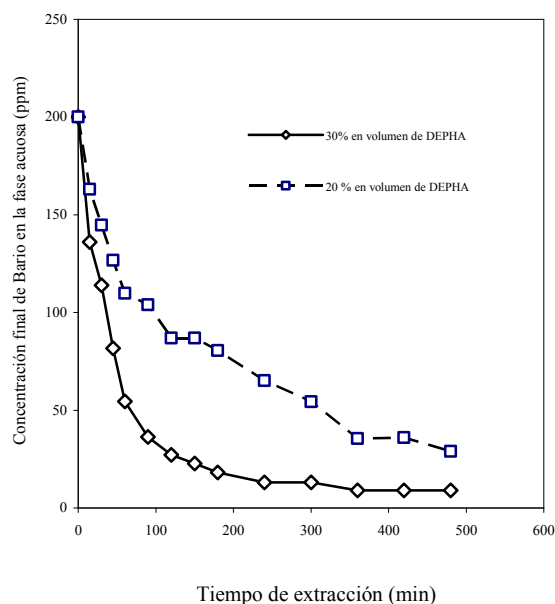


Figura 7. Influencia de la concentración de DEPFA en la END de Bario
Figure 7. Influence of DEPFA concentration in the NDE of Barium

El curso del proceso de END corrobora los buenos rendimientos obtenidos al aumentar el porcentaje de extractante en la fase orgánica. Sin embargo concentraciones de DEPFA por encima del 30% sólo permiten incrementar un bajo porcentaje el proceso de extracción (aproximadamente un 5%); y por el contrario debido a su elevada densidad, dificulta el flujo de la fase orgánica por el interior de las fibras.

3.3 Efecto de la concentración de Bario en la fase acuosa

Para evaluar la influencia de la concentración del metal en la fase acuosa, se realizó el proceso de END utilizando como fase acuosa de alimentación disoluciones de Bario a concentraciones de 100 y 200 ppm. La fase orgánica estuvo compuesta por 30 % de DEPFA, 40 % de queroseno y 30 % de alcohol Isopropílico. Las demás condiciones de operación se mantuvieron iguales a las del experimento anterior. La influencia de la

concentración del metal, en la fase de alimentación, se representa en la Figura 8.

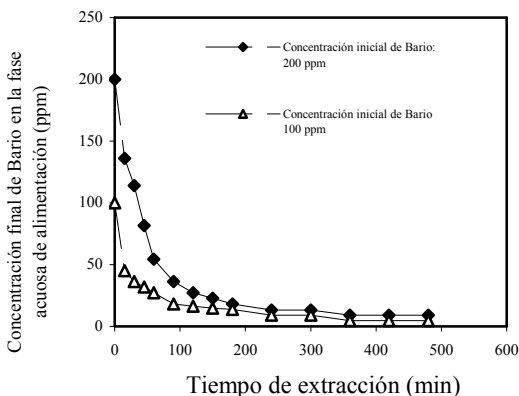


Figura 8. Efecto de la concentración del metal en fase acuosa durante la END de Bario con DEPHA

Figure 8. Influence of metal concentration present in aqueous phase during NDE of Barium with DEPHA

La baja concentración del soluto repercute en la velocidad de extracción, durante los primeros minutos de experimentación. Sin embargo a tiempos muy grandes, por encima de los 150 minutos, se obtienen porcentajes de extracción muy similares para los dos experimentos.

Se confirma la gran aplicabilidad de la END para el tratamiento de disoluciones muy diluidas, ya que permite obtener una fase acuosa remanente con una concentración muy baja del metal contaminante.

4. CONCLUSIONES

Para la extracción del Bario, se seleccionó el DEPHA [Bis-2(2-etilhexil)fosfato], un ácido orgánico de elevado peso molecular, por ser altamente selectivo y eficiente para la extracción de especies metálicas pesadas presentes en forma catiónica.

Debido a la elevada viscosidad y densidad del DEPHA, para la extracción del Bario mediante la tecnología de END, fue indispensable la formulación de una fase orgánica compuesta de 30% en volumen de DEPHA, 30% de Alcohol Isopropílico y 40 % de queroseno; a fin de disminuir su tensión superficial y facilitar la solubilidad del complejo extractante-metal. Por

otra parte la adición de alcohol Isopropílico evitó la formación de terceras fases.

Se observó que a bajas concentraciones del metal, en la fase acuosa, es mayor el porcentaje de extracción por parte del DEPHA; esto confirma una de las ventajas de la END: ser aplicada a aquellos efluentes contaminados con metales cuyas bajas concentraciones imposibilitan precipitarlos o dificulta su recuperación por medio de una tecnología tradicional.

Mediante la END, utilizando como extractante DEPHA, y en un módulo de construcción manual con 5 fibras huecas microporosas de Polipropileno, es posible extraer el Bario presente en una disolución acuosa a pH constante de 9 y concentración inicial de 100 mg/l (valor muy similar al presente en los efluentes de la industria del petróleo) y reducirlo hasta 5 mg/l obteniendo un rendimiento de proceso del 95,21 %.

Los excelentes resultados obtenidos para la extracción del Bario mediante END, al conseguir disminuir la concentración del metal en la fase acuosa hasta niveles inferiores a los establecidos por la normatividad ambiental, indican que esta tecnología es altamente competitiva con otras tradicionales existentes.

REFERENCIAS

- [1] WORLD HEALTH ORGANIZATION. Barium environmental health criteria. No 107 IPCS. pp. 148. (1990).
- [2] MOGOLLÓN J.I., RODRIGUEZ R., LARROTA V., TORRES R. Remoción biológica de Bario de aguas de producción utilizando asociaciones microbianas estratificadas. Ciencia, Tecnología y Futuro ECOPETROL – ICP, vol. 1. No 2. pp. 35-44. (1996).
- [3] MEDINA J., SILVA E. Filtro biológico para la depuración del Bario en las lagunas de estabilización de una estación de recolección de crudo. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga – Colombia. pp 38. (1993).

- [4] GROSO J. RESTREPO V. SANCHEZ L. Evaluación preliminar de la participación de especies de mangle en el control de metales pesados en aguas de producción. *Ciencia, Tecnología y Futuro ECOPETROL – ICP*, vol. 1. No 2. pp. 55-65. (1996).
- [5] JUANG R.-S.; HUANG H.-L. Modeling of nondispersive extraction of binary Zn(II) and Cu(II) with D2EHPA in hollow fiber devices. *Journal of Membrane Science*, Volume 208, Number 1, 31 – 38 (8). (2002).
- [6] PRASAD R., SIRKAR K. Hollow fiber solvent extraction: performances and design. *J. Membrane Sci.*, 50, 153 – 175. (1990).
- [7] YUN C. R., PRASAD R., GUHA A. K., SIRKAR K. Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams. *Ind. Chem. Res.*, 32, 6, 1186 – 1195. (1993).
- [8] KATHIOS, D. J., JARVIEN, G. D., YARBRO, S. L., SMITH, B. F. A preliminary evaluation of microporous hollow fiber membrane modules for the liquid-liquid extraction of actinides. *Journal of Membrane Science*, 97, 251 . 261. (1994).
- [9] GALÁN B. Separación – Concentración de Cr(VI) en módulos de fibras Huecas, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, Santander – España. (1994).
- [10] DAIMINGER, U. A., GEIST A. G., NITSCH W., PLUCINSKI P. K. Efficiency of Hollow Fiber Modules for Nondispersive Chemical Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 184 – 191. (1996).
- [11] ESCALANTE H., ORTÍZ, I., IRABIEN, A. Concentration of L-phenylalanine by Non – Dispersive Extraction in Hollow Fiber Modules”. *Proceedings of ISEC '96*, Melbourne – Australia, University of Melbourne, 2, 1493 . 1498. (1996).
- [12] ESCALANTE H., ALONSO A. I., ORTIZ I., IRABIEN A. Separation of L-phenylalanine by non.dispersive extraction and backextraction. Equilibrium and kinetic parameters. *Separ. Sci. Technol.*, 24, 12 – 13, 1015 – 1032. (1997).
- [13] HUANG, H.J., YANG, S.T., RAMEY, D.E. A hollow-fiber membrane extraction process for recovery and separation of lactic acid from aqueous solution. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113: 671-688. (2004).
- [14] ORTIZ I., GALÁN B., IRABIEN A. Membrane mass transfer coefficient for the recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and backextraction modules. *J. Membrane Sci.*, 118, 213 – 221. (1996).
- [15] MOHAPATRA-KANUNGO. Kinetics of Mn(II) transport from aqueous sulfate solution through a supported liquid membrane containing D2EHPA in Kerosene. *Sep. Sci. Tech.*, 27, 1759 – 1773. (1992).
- [16] HUNG, T. AND LEE, C. Retardation of the transport of Eu(II) through supported di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid-kerosene liquid membrane in solvent extraction. Ed. T. Sekine, Elsevier Science Publisher, 1505 –1510. (1992).
- [17] HUANG, T. AND TSAI, T. Separation of Cobalt and Nickel ions with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester dissolved in Kerosene. Ed. T. Sekine, Elsevier Science Publisher, 1529 –1534. (1992).
- [18] JUANG, R. S. AND LEE, S. H. Extraction Equilibrium of lead(II) from nitrate solutions with acid organophosphorus compounds. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 60, 61 – 66. (1994).
- [19] KABAY, N., DEMIRCI OGLU, M., EKINCI, H., YUKSEL, M. Removal of metal pollutions Cd(II) and Cr (III) from phosphoric acid solutions by chelating resins containing phosphoric or diphosphoric group. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2541 – 2547. (1998).
- [20] GALAN B., SAN ROMÁN F., IRABIEN A. y ORTÍZ I. Viability of the separation of Cd from highly concentrate Ni-Cd mixtures by on dispersive solvent extraction. *Chemical Engineering Journal*, vol. 70 pp. 237 – 243. (1998).

[21] YUN, C., PRASAD, R., GUHA, A., SIRKAR, K. Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 6, 1186 – 1195. (1993).

[22] MIYAKE, Y., MATSUYAMA H., NISHIDA M. Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (I). Extraction rate limited by diffusion process. *Hydrometallurgy*, 23, 19 – 35. (1990).

[23] YARURO G. D. Separación y Concentración de Bario Mediante Extracción No- Dispersiva en Módulos de Fibra Hueca. Tesis de Maestría, Escuela de Posgrado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. pp 87 (2001).

[24] FREEMAN B. D. AND DEUEL JR. Quidelines for closing drilling waste fluid pits in wetlands and uplands, 2nd Industrial Pollution Control Proceeding. 7th. ETCE(ASME), New Orleans. (1984).