



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO
Programa de Doctorado en Urbanismo

Aplicación de las tecnologías de membrana líquida a
procesos de interés industrial y medioambiental

Autor:

D^a. Loreto León Pérez

Directores:

Dr. D. Javier Senent Aparicio

Dr. D. Gerardo León Albert

Murcia, mayo de 2017



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO
Programa de Doctorado en Urbanismo

Aplicación de las tecnologías de membrana líquida a
procesos de interés industrial y medioambiental

Autor:

D^a. Loreto León Pérez

Directores:

Dr. D. Javier Senent Aparicio

Dr. D. Gerardo León Albert

Murcia, mayo de 2017



UCAM

UNIVERSIDAD CATÓLICA
DE MURCIA

AUTORIZACIÓN DE LO/S DIRECTOR/ES DE LA TESIS
PARA SU PRESENTACIÓN

El Dr. D. Javier Senent Aparicio y el Dr. D. Gerardo León Albert, como Directores de la Tesis Doctoral titulada “Aplicación de las tecnologías de membrana líquida a procesos de interés industrial y medioambiental”, realizada por D^a. Loreto León Pérez en el Departamento de Ciencias Politécnicas, **autorizan su presentación a trámite** dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Lo que firmo, para dar cumplimiento al Real Decreto 99/2011, 1393/2007, 56/2005 Y 778/98, en Murcia, a 31 de mayo de 2017.

D. Javier Senent Aparicio

D. Gerardo León Albert

TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES

Los artículos que la constituyen son los siguientes:

Artículo 1: León, G., Martínez, G., León, L., Guzmán, M.A. Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as Carrier. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 52 (1) (2016) 77-86.

Artículo 2: León, L., León G., Senent, J., Guzmán, M.A. Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers. *Metalurgija* 56 (1-2) (2017) 153-156.

Artículo 3: León, L., León G., Senent, J., Guzmán, M.A. Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms. *Metals* 6 (2016) 212.

Artículo 4: León, L., León G., Senent, J., Pérez-Sirvent, C. Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier. *Metals* 7 (2017) 19

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a los Doctores D. Gerardo León Albert y D. Javier Senent Aparicio por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de la tesis, destacando su disponibilidad, paciencia, orientación en el trabajo y constante estímulo.

A las Doctoras D^a María Amelia Guzmán y D. Carmen Pérez-Sirvent y a D. Guillermo Martínez por su grandes aportaciones en los trabajos publicados.

A la Universidad Católica San Antonio de Murcia por darme la oportunidad de realizar los estudios de doctorado.

A mi marido Javier y a mi hijo por ser el motor de mi vida.

A mi familia, especialmente a mis padres, por todo su apoyo dado durante toda mi vida, en especial por la ayuda recibida estos últimos meses.

CITA

Reza como si todo dependiera de Dios, trabaja como si todo dependiera de ti. (San Agustín 354-430. Obispo y filósofo)

RESUMEN

La descarga de metales pesados al medio ambiente es un serio problema, que afecta a un gran número de industrias, debido a su acumulación en los organismos vivos, lo que causa diferentes enfermedades y desórdenes, y a su efecto inhibitorio en la biodegradación de contaminantes orgánicos. Es igualmente problemática la separación de los iones cobalto y níquel en disolución acuosa debido a la similitud de sus propiedades físicas y química.

Por otra parte, la necesidad de altos rendimientos en los procesos de recuperación y/o eliminación de compuestos químicos hace necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías de separación que permitan mejorar los rendimientos y abaratar los costes. Dentro de estas tecnologías, los procesos de membrana líquida constituyen un campo emergente debido a su capacidad para separar y concentrar, simultáneamente, un determinado compuesto.

En esta Tesis Doctoral por compendio de publicaciones se describe la posibilidad de uso eficiente de las membranas líquidas en la separación de Co(II) y Ni(II), en disolución acuosa, y en la eliminación (y, en muchos casos, recuperación) de Cu(II), igualmente de sus disoluciones acuosas. Para ello se determinan parámetros característicos de estos procesos (eficacia, factor de separación y flujo y permeabilidad a través de las interfases alimentación/membrana y membrana/producto), analizando la influencia en los mismos de los valores de distintas variables operacionales y, estudiando la cinética que rige el proceso de transporte (dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden), todo ello, empleando diferentes tipos de membrana líquida (compacta, soportada y en emulsión), diferentes mecanismos de transporte (co- y contra- transportes acoplados), agentes transportadores de distinta naturaleza química y diferentes agentes liberadores.

Los resultados obtenidos demuestran que la tecnología de membrana líquida constituye una técnica efectiva para separar, eliminar e incluso recuperar las especies químicas estudiadas. Estos resultados han dado lugar a las publicaciones científicas siguientes:

- 1.- Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as Carrier. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 52 (1) (2016) 77-86.
- 2.- Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers. *Metalurgija* 56 (1-2) (2017) 153-156.
- 3.- Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms. *Metals* 6 (2016) 212.
- 4.- Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier. *Metals* 7 (2017) 19.

ABSTRACT

The discharge of heavy metals into the environment is a serious problem facing numerous industries because they tend to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders, and inhibits biodegradation of organic pollutants. In the same way, the is equally complicated the separation of cobalt and nickel, in aqueous solution, due to their very close physicochemical properties.

By other way, the need of high efficiencies on the chemical compound recovery and/or elimination processes makes necessary to look for new separation technologies in order to obtain higher performances at lower prices. Among these new technologies, the liquid membrane processes constitute a relatively new emerging field in continuous growing due to their capacity to separate and concentrate compounds in only one step.

In this Doctoral Thesis, by publications compendium, the possibility of an efficient use of liquid membranes to the separation of Co(II) and Ni(II) in aqueous solution, and to the remove (and recovery in many cases) of Cu(II), also in aqueous solution, is described. For that, characteristic parameters of these processes (efficacy, separation factor, and flux and permeability through feed/membrane and membrane/product interfaces) are obtained, analyzing the influence on them of the values of different operational variables and studying the kinetic law which governs the transport process (kinetic of two irreversible consecutive first order reactions), all this, using different types of liquid membrane (bulk, supported and emulsion), different transport mechanisms (coupled co- and contra- transports), carriers of different chemical nature and different stripping agents.

Results show that the liquid membrane technology is an effective technique to separate, remove, and even recover the studied chemical species. These results have been included in the following scientific publications:

- 1.- Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as Carrier. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 52 (1) (2016) 77-86.
- 2.- Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers. *Metalurgija* 56 (1-2) (2017) 153-156.
- 3.- Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms. *Metals* 6 (2016) 212.
- 4.- Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier. *Metals* 7 (2017) 19.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE

AUTORIZACIÓN DE LO/S DIRECTOR/ES DE LA TESIS.....	5
AGRADECIMIENTOS	9
CITA	11
RESUMEN	13
ABSTRACT	15
I – INTRODUCCIÓN GENERAL	25
1.1 ANTECEDENTES	25
1.1.1 Introducción.....	25
1.1.2 Tecnología de membrana líquida	27
1.1.3 Fundamentación teórica de los artículos publicados.....	32
1.2 OBJETIVOS.....	41
1.3 FUNDAMENTACIÓN DEL COMPENDIO DE PUBLICACIONES.....	45
II – ARTÍCULOS QUE COMPONEN LA TESIS DOCTORAL.....	53
2.1. SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL USING NOVEL ULTRASOUND-PREPARED SUPPORTED LIQUID MEMBRANES CONTAINING CYANEX 272 AS CARRIER (PHYSICOCHEM. PROBL. MINER. PROCESS. 52(1), 2016, 77-86)	55
2.2. COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES CONTAINING SIX DIFFERENT CARRIERS (METALURGIJA 56(1-2), 2017, 153-156).....	67

2.3. KINETIC STUDY OF COPPER(II) SIMULTANEOUS EXTRACTION/STRIPPING FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES USING COUPLED TRANSPORT MECHANISMS (METALS 2016, 6, 212; DOI:10.3390).....	73
2.4. OPTIMIZATION OF COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING EMULSION LIQUID MEMBRANES WITH BENZOYLACETONE AS A CARRIER (METALS 2017, 7, 19; DOI:10.3390)	83
III – RESUMEN GLOBAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	99
IV – CONCLUSIONES.....	113
V – BIBLIOGRAFÍA	121
VI – APÉNDICE. DATOS RELATIVOS A LA CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES.....	129
6.1. SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL USING NOVEL ULTRASOUND-PREPARED SUPPORTED LIQUID MEMBRANES CONTAINING CYANEX 272 AS CARRIER (PHYSICOCHEM. PROBL. MINER. PROCESS. 52(1), 2016, 77–86)	129
6.2. COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES CONTAINING SIX DIFFERENT CARRIERS (METALURGIJA 56(1-2), 2017, 153-156).....	131
6.3. KINETIC STUDY OF COPPER(II) SIMULTANEOUS EXTRACTION/STRIPPING FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES USING COUPLED TRANSPORT MECHANISMS (METALS 2016, 6, 212; DOI:10.3390).....	133
6.4. OPTIMIZATION OF COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING EMULSION LIQUID MEMBRANES WITH BENZOYLACETONE AS A CARRIER (METALS 2017, 7, 19; DOI:10.3390) ..	135

ÍNDICE DE FIGURAS Y DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de; a) una membrana líquida compacta; b) dispositivo experimental utilizado en los trabajos con membranas líquidas compactas.....	29
Figura 2. Representación de; a) una membrana líquida soportada; b) preparación de la membrana líquida soportada mediante ultrasonidos; c) dispositivo experimental utilizado en los trabajos con membranas líquidas soportadas.....	29
Figura 3. Representación de; a) una membrana líquida en emulsión; b) preparación y forma de usar una membrana líquida en emulsión.....	30
Figura 4. Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas (León, 2016).	32
Figura 5. Representación de los mecanismos de contra-transporte (a) y co-transporte (b) facilitados de un ión metálico divalente.	34
Figura 6. Título y datos de la revista de publicación	129
Figura 7. Indicadores clave de los últimos 5 años	129
Figura 8. Factor de impacto de los últimos 5 años	130
Figura 9. Título y datos de la revista de publicación	131
Figura 10. Indicadores clave de los últimos 5 años	131
Figura 11. Factor de impacto de los últimos 5 años	132
Figura 12. Título y datos de la revista de publicación	133
Figura 13. Indicadores clave de los últimos 2 años	133
Figura 14. Factor de impacto de los últimos 2 años	134
Figura 15. Título y datos de la revista de publicación	135
Figura 16. Indicadores clave de los últimos 2 años	135
Figura 17. Factor de impacto de los últimos 2 años	136

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contantes de velocidad de de los procesos de eliminación (k_1) y de liberación (k_2), flujos máximos (J_{max}), eficiencia de eliminación (EE) y eficiencia de liberación (SE) en el transporte acoplado de Cu(II) utilizando diferentes agentes transportadores.	104
Tabla 2. Porcentajes de ruptura (B%), a los 30 minutos, de membranas líquidas en emulsión preparadas en distintas condiciones experimentales (* valores estándar).	105

I – INTRODUCCIÓN GENERAL

I – INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Introducción

En la actualidad, el agua puede considerarse como un derecho y una responsabilidad de toda la sociedad, por lo que debe gestionarse tanto la satisfacción de su demanda como la garantía de su abastecimiento futuro mediante un desarrollo sostenible. Es necesario, por tanto, tomar conciencia de que el agua potable es un recurso cada vez más escaso y promover un desarrollo tecnológico e industrial que tenga en cuenta la protección del medio ambiente.

El agua es la sustancia más importante para la vida en la tierra. El agua potable es uno de los objetivos humanitarios más básicos, y es uno de los principales desafíos para el siglo actual (Qu y col.,2013). Con el rápido desarrollo y crecimiento de la actividad industrial, cada día es mayor la cantidad de iones de metales pesados que se vierten al medio ambiente. Estas especies iónicas, como contaminantes inorgánicos, forman una clase importante de contaminantes ambientales. La mayoría de los iones metálicos son conocidos por ser tóxicos, nocivos para los organismos vivos, que pueden causar graves riesgos para la salud y para el medio ambiente. Debido a su alta solubilidad en los ambientes acuáticos, pueden ser fácilmente absorbidos por animales y plantas y pueden acumularse en el cuerpo humano mediante la cadena alimentaria. Por lo tanto, la presencia de iones de metales pesados en las aguas residuales se ha convertido en una de las graves preocupaciones ambientales (Fu y col., 2011; Xu y col., 2012; Xu y col., 2013; Sari y col., 2010; Khandegar y col., 2013; Akbal y col., 2011; Aji y col.,2012; Kazeminezhad y col.,2017).

En los últimos años, la eliminación y recuperación de metales pesados de aguas residuales de efluentes industriales, abastecimientos de agua y aguas de minería ha recibido mucha atención. El cobre es uno de los metales pesados más extendidos, ampliamente utilizado en procesos industriales como la minería, metalurgia, chapado, fabricación de acero, papel y celulosa, fertilizante, pintura y

pigmentos, refino de petróleo, conservantes de madera y circuitos de impresión (Awual y col.,2013; Tofighy y col.,2015), y suele estar presente en las aguas residuales de estos procesos industriales. Es un micronutriente, pero también es considerado uno de los metales más tóxicos por la Organización Mundial de la Salud (WHO 2004) y como un contaminante prioritario por la EPA de los EE.UU. (USEPA,1985). Como el cobre se ha clasificado como un elemento crítico, con sólo sesenta años de disponibilidad prevista a los niveles actuales de producción, su eliminación / recuperación de materias primas y fuentes secundarias se considera un campo de investigación hidrometalúrgico válido tanto desde el punto de vista económico como medioambiental (Harmsen y col.,2013).

Por lo tanto, la extracción / recuperación de cobre de materias primas y fuentes secundarias es un campo interesante en las investigaciones hidrometalúrgicas, tanto desde el punto de vista económico como ambiental.

Se han descrito varios métodos para la extracción / recuperación del cobre (II) de las aguas residuales durante los últimos años, incluyendo cementación (Djoudi y col., 2017), precipitación química (Veeken y col., 2003), adsorción (Wen y col., 2015), intercambio iónico (Ntimbani y col., 2015), quelación (Wang y col., 2012) electrocoagulación (Akbal y col., 2011) , electrodiálisis (Mohammadi y col., 2004), electrooxidación (Kazeminezhad y col 2017), ferritación (Heuss-Aßbichler y col 2016), procesos de membrana dirigidos por la presión (Ahmad y col., 2010) y membranas líquidas (Zheng y col.,2009; Zheng y col., 2013).

Otro de los metales con un alto valor económico y una gran importancia estratégica, debido a su potencial de aplicación en los campos científicos y tecnológicos, es el cobalto. Dicho metal, se utiliza ampliamente en una variedad de productos y procesos tales como: aleaciones, materiales duros (carabinas), imanes, baterías, catalizadores, vidrio, cerámica, pigmentos y lacas (Cote, 2000). Su producción ha crecido constantemente durante las últimas dos décadas, pasando de una producción total de 23.207 toneladas en 1.995, a 56.635 toneladas en 2005 (Kapusca, 2007) y a 98.113 toneladas en 2015 (Cobalt Development Institute, 2016).

El cobalto y níquel se presentan frecuentemente juntos en la naturaleza. La separación selectiva de los iones cobalto y níquel en disoluciones acuosas siempre

ha sido un problema hidrometalúrgico de interés, debido a la similitud de sus propiedades físicas y químicas y al alto grado de pureza requerido en sus aplicaciones (Flett, 2004). Durante los últimos años, se han llevado a cabo distintas investigaciones que describen el empleo de diversos tipos de técnicas y métodos para separar el cobalto y el níquel. La extracción con disolventes es uno de los métodos más populares utilizados para la separación de estos metales en soluciones acuosas. Entre el gran número de agentes de extracción estudiados, los compuestos organofosforados han demostrado la mejor capacidad de separación de Co (II) / Ni (II) (Mubarok, y Hanif, 2016; Hachemaoui y Belhamel, 2017; Kursunoglu y col. 2017; Hachemaoui y Belhamel, 2017). Entre ellos, el ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272) ha sido uno de los más empleados (Cholico-Gonzalez y col, 2015; Hereijgers y col. 2016a; Hereijgers y col., 2016b).

Por otra parte, la separación mediante la tecnología de membrana líquida constituye un campo de investigación creciente, con posibilidades de aplicación industrial y medioambiental en continuo crecimiento (Araki y Tsukube, 1990; Bartsch y Way, 1996; Kislik, 2010), fundamentalmente por la posibilidad que ofrecen de separar y concentrar, simultáneamente, un determinado compuesto (Sastre y col. 1998; Kislik, 2010).

1.1.2 Tecnología de membrana líquida

La tecnología de membranas es una técnica multidisciplinar basada en diferentes principios físico-químicos, que utiliza distintos tipos de membranas y que puede ser aplicada a gran cantidad de problemas de separación (León, 2015).

Los procesos de separación con membranas están basados en la capacidad de las membranas semipermeables, con una adecuada naturaleza física y química, para discriminar entre partículas, moléculas o iones, fundamentalmente debido a su tamaño, a su carga, a su forma o a su naturaleza química. (Mulder, 1992).

En un proceso de membrana la separación es el resultado del transporte diferencial preferente de partículas, moléculas o iones a través de una barrera física y bajo una fuerza motriz adecuada (León, 2015). La separación tiene lugar porque la membrana tiene la capacidad de transportar un componente de la alimentación más rápidamente que los otros, como consecuencia de la relación

entre las propiedades físicas y/o químicas de dicha membrana y las de los diferentes componentes a separar (Mulder, 1992). Por tanto, una membrana es una barrera selectiva entre dos fases, es decir una barrera que produce separación siempre que uno de los componentes de una de las fases se mueva, a través de ella, más rápidamente que los otros (Halwachs y Schügerl, 1980).

De acuerdo con ello, cualquier líquido que separe dos fases y que sea inmisible en 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 (Li, 1978). La fase que contiene el componente a separar se conoce como fase 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 (León, 2016).

Existen básicamente tres tipos de membranas líquidas: membranas líquidas compactas, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas en emulsión (Araki, 1990).

Las membranas líquidas compactas (MLC) consisten en una capa más o menos gruesa de un líquido inmisible que separa las fases alimentación y producto (Figura 1.a.). La preparación de las membranas líquidas compactas supone tan solo situar entre las fases alimentación y producto, una fase membrana inmisible con ellas. En la Figura 1.b. se muestra el dispositivo experimental utilizado en los trabajos de esta Tesis, que incluyen membranas líquidas compactas.

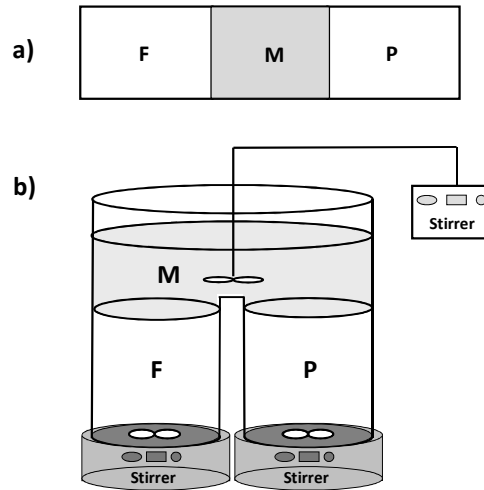


Figura 1. Representación de; a) una membrana líquida compacta; b) dispositivo experimental utilizado en los trabajos con membranas líquidas compactas.

Las membranas líquidas soportadas (MLS) se obtienen cuando un soporte poroso rígido se llena con una disolución que constituye la fase membrana (Figura 2.a.).

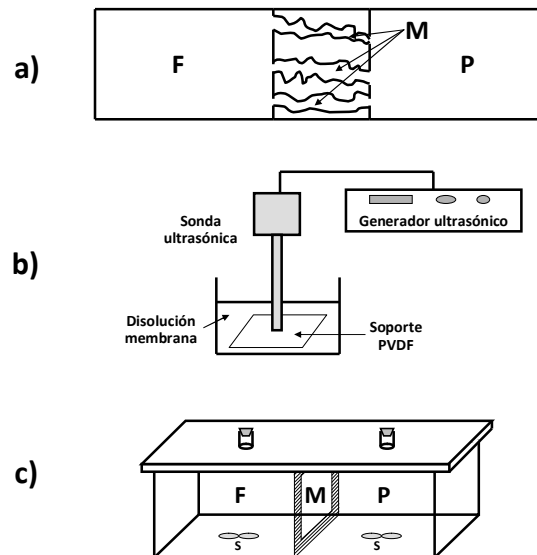


Figura 2. Representación de; a) una membrana líquida soportada; b) preparación de la membrana líquida soportada mediante ultrasonidos; c) dispositivo experimental utilizado en los trabajos con membranas líquidas soportadas.

Este tipo de membrana líquida se obtiene introduciendo, durante un cierto tiempo, el soporte poroso en la disolución que va a constituir la membrana, al cabo del cual, se saca, se lava y se encuentra dispuesta para su uso. En el trabajo de esta Tesis, en el que se utiliza esta técnica, la introducción de la disolución membrana en el soporte polimérico sólido se realizaba mediante el uso de ultrasonidos (León y col., 2013). En la Figura 2.b se esquematiza el proceso de preparación de la membrana líquida soportada mediante ultrasonidos y en la Figura 2.c. el dispositivo experimental utilizado.

Las membranas líquidas en emulsión (MLE) se obtienen por dispersión de una emulsión primaria, normalmente del tipo fase acuosa en fase orgánica, en una segunda fase acuosa continua (Figura 3.a.). La fase orgánica consiste en un disolvente de baja viscosidad, un surfactante, que estabiliza la emulsión primaria reduciendo la tensión superficial entre las fases acuosa y orgánica inmiscibles (Ho y Sirkar, 1993), y, en su caso, un agente transportador. Esta fase orgánica separa las dos fases acuosas y actúa como membrana líquida. La fase acuosa emulsificada suele ser la fase producto o receptora (P), mientras que la fase acuosa continua suele ser la fase alimentación (A) que contiene el componente a separar (León 2015). Las membranas líquidas en emulsión se preparan normalmente formando inicialmente una emulsión entre dos fases inmiscibles y dispersando posteriormente dicha emulsión en una tercera fase (continua) mediante agitación, produciéndose al mismo tiempo la separación (Figura. 3.b.).

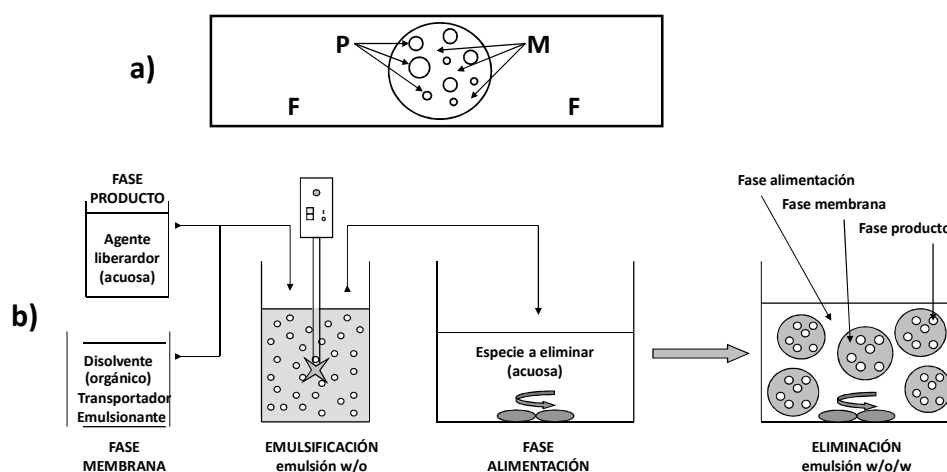


Figura 3. Representación de; a) una membrana líquida en emulsión; b) preparación y forma de usar una membrana líquida en emulsión.

La membrana es la fase líquida que separa las gotas internas encapsuladas en la emulsión de la fase externa continua. Normalmente, la fase interna encapsulada y la fase externa continua son miscibles. Sin embargo, para que la fase membrana sea estable, no debe ser miscible en ninguna de estas dos fases. Para que la emulsión sea estable es necesario reducir la tensión superficial entre las fases acuosa y orgánica inmiscibles adicionando un agente surfactante.

La fuerza impulsora del proceso de transporte es el gradiente de potencial químico, que en la mayor parte de los casos es un gradiente de concentración. Por lo tanto, un componente cuya concentración sea distinta a ambos lados de la membrana y sea soluble en ella, será transportado a través de la misma (Figura 4.a.).

Con objeto de mejorar la efectividad de las membranas líquidas, se suelen utilizar los denominados transportes facilitados, que maximizan tanto la velocidad de extracción, es decir, el flujo a través de la fase membrana, como la capacidad de recepción de las especies que se difunden por parte de la fase receptora (León, 2016). Se distinguen dos tipos de transporte facilitado, el I y el II (Vitt y col., 2010).

En el transporte facilitado tipo I se adiciona a la fase receptora un reactivo que forme cuantitativamente con el componente a separar un compuesto que no pueda volver a atravesar de nuevo la membrana (Figura 4.b.).

En el transporte facilitado tipo II (transporte facilitado con portador), se disuelve en la membrana una sustancia (agente transportador) que forme de manera reversible con el componente a separar un compuesto soluble en la membrana. Este compuesto se forma en la interfase entre la fase alimentación y la membrana, es transportado a través de la membrana, como consecuencia del gradiente de concentración, y se rompe en la interfase membrana-fase producto, con lo que el componente a separar se libera en la fase producto, y el agente transportador se difunde en sentido contrario a través de la membrana, como consecuencia de su gradiente de concentración en la misma, hasta la interfase opuesta. De esa manera, parte del componente a separar es transportado como tal por difusión (transporte no facilitado) y otra parte, es transportado también por difusión, pero unido al agente transportador (Figura 4.c.).

Ambos tipos de contribuciones pueden tener lugar conjuntamente (Figura 4.d.).

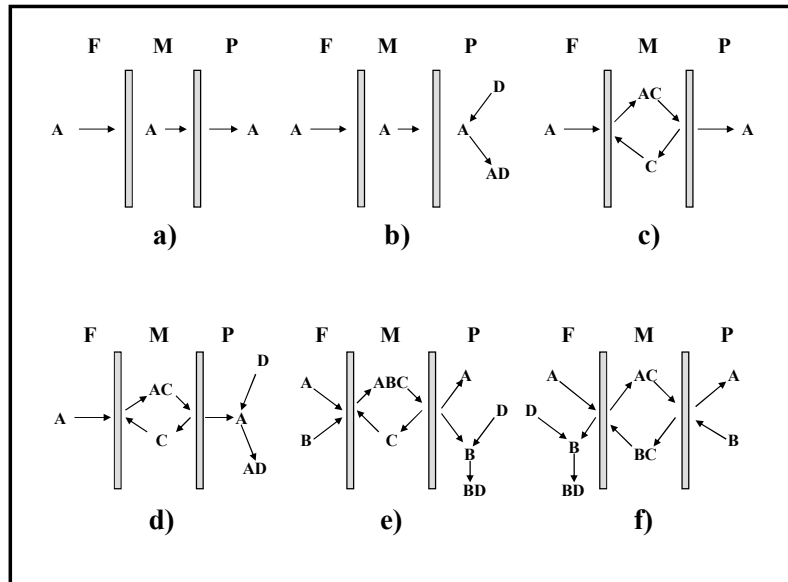


Figura 4. Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas (León, 2016).

Puede darse el caso de que sean dos los componentes transportados, bien los dos de la fase alimentación (Figura 4.e.), bien uno de la fase alimentación (componente a separar) y el otro de la fase producto (Figura 4.f.), constituyendo ambos casos lo que se conoce como transporte acoplado, denominándose al primero "co-transporte" y al segundo "contra-transporte".

1.1.3 Fundamentación teórica de los artículos publicados

1.1.3.1 Mecanismos de transporte utilizados

En los trabajos que se presentan se han empleado mecanismos de transporte facilitado, y dentro de ellos los mecanismos de co-transporte y contra-transporte facilitado con agente transportador.

En el contratransporte facilitado, el agente transportador difunde desde el seno de la fase membrana hacia la interfase alimentación/membrana, donde reacciona con el ión metálico (M^{2+}) liberando protones en la fase alimentación, por

lo que esa fase alimentación suele ser una disolución de la especie metálica en una disolución reguladora, para impedir una variación significativa del pH de la misma. El complejo metal(II)-transportador formado, difunde a través de la fase membrana hasta la interfase membrana/producto donde, la alta concentración de protones de la fase producto, formada en este caso por una disolución acuosa de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, favorece la reacción contraria a la descrita, intercambiando protones por los iones M(II), que son liberados en dicha fase producto. El agente transportador es regenerado, pudiendo empezar así un nuevo ciclo de separación. El mecanismo de transporte del ión metálico es un mecanismo de contra-transporte facilitado en el que M^{2+} y el ión H^+ son transportados en direcciones opuestas, el ión metálico de la fase alimentación a la fase membrana y los protones de la fase producto a la fase alimentación (Figura. 5.a.).

En el co-transporte facilitado, el agente transportador difunde desde el seno de la fase membrana hacia la interfase alimentación/membrana, donde reacciona con el ión metálico (M^{2+}), que en este caso, al estar la fase alimentación en medio HCl, estará en forma de anión MCl_4^{2-} . El complejo clorometal(II)-transportador formado difunde a través de la membrana hasta la interfase membrana/producto, donde reacciona con el agente liberador presente en la fase producto, una base que en nuestro caso es hidróxido amónico, rompiendo el complejo y liberando el ión metálico (M^{2+}) en esa fase producto y regenerando el agente transportador, que puede empezar un nuevo ciclo de separación. El mecanismo de transporte del ión metálico es un mecanismo de co-transporte facilitado en el que M^{2+} y el ión Cl^- son transportados en la misma dirección, de la fase alimentación a la fase producto (Figura.5.b).

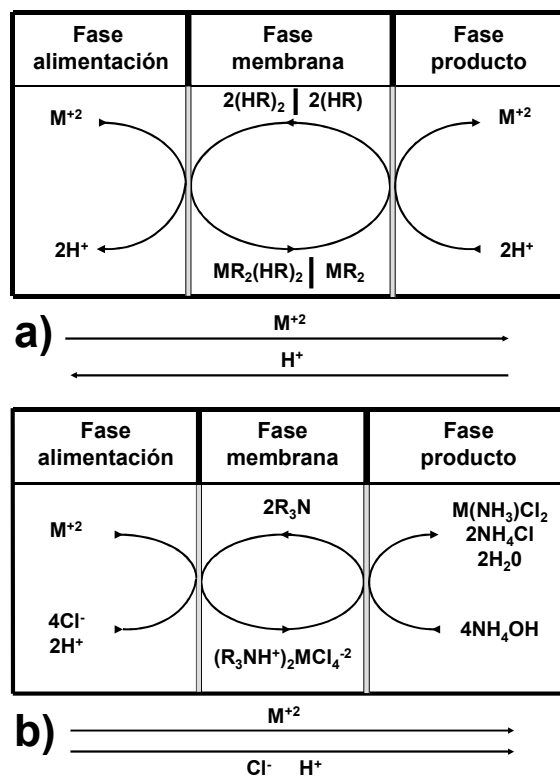
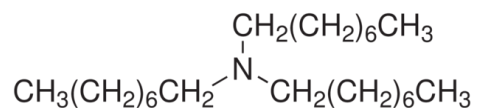


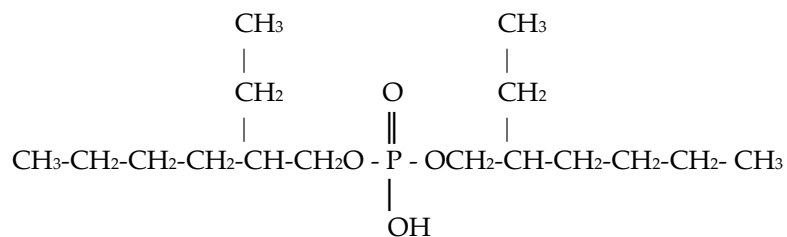
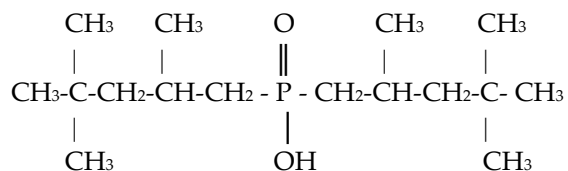
Figura 5. Representación de los mecanismos de contra-transporte (a) y co-transporte (b) facilitados de un ión metálico divalente.

1.1.3.2 Agentes transportadores y agentes liberadores empleados

En el mecanismo de cotransporte facilitado se ha utilizado como agente transportador la **tri-n-octilamina**

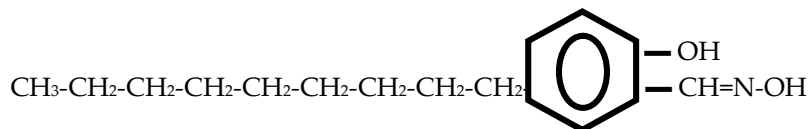


En el mecanismo de contratransporte facilitado se han empleado distintos agentes transportadores:

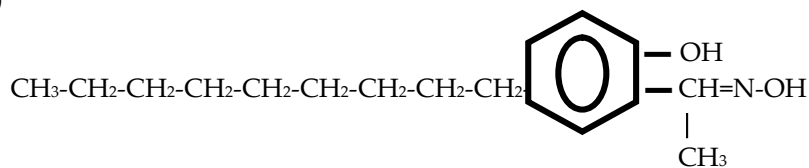
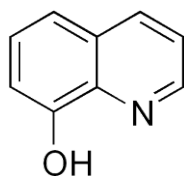
Ácido bis (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)**Ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272)**

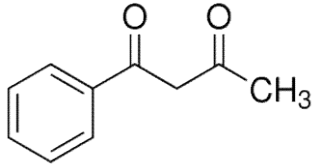
Lix 984N: mezcla de 50% de 5-nonilsalicil aldoxima (a) y 50% de 2-hidroxi-5-nonil acetofeniloxima (b)

a)



b)

**8-hidroxi quinoleina**

Benzoilacetona*1.1.3.3 Parámetros utilizados para analizar la eficacia de la separación*

En los distintos trabajos que componen esta Tesis Doctoral, se han utilizado diferentes tipos de parámetros para conocer la eficacia del proceso de eliminación/recuperación y comparar u optimizar dicho proceso.

Porcentaje de especie eliminada de la fase alimentación

$$RmF = 100 \cdot \frac{C_{fo} - C_{ft}}{C_{fo}} \quad (1)$$

Porcentaje de especie recuperada en la fase producto, bien referido a su concentración inicial en la fase alimentación (2) o a su concentración en la fase membrana (3)

$$RcP = 100 \cdot \frac{C_{pt}}{C_{fo}} \quad (2) \quad RcP = 100 \cdot \frac{C_{pt}}{C_{fo} - C_{ft}} \quad (3)$$

El porcentaje de producto acumulado en la fase membrana (AcM), en el caso de las membranas líquidas compactas, se obtenía por balance de materia: $AcM = RmF - RcP$

Para el cálculo de la eficacia del proceso de eliminación/recuperación a través del estudio cinético, en membranas líquidas compactas, el proceso de transporte se ha descrito y modelizado mediante una cinética de dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden, la reacción de eliminación (con constante cinética k_1) y la reacción de recuperación (con constante cinética k_2). La irreversibilidad cinética del proceso de transporte global es el resultado del elevado gradiente de concentración del contraión a ambos lados de la membrana.

Este comportamiento cinético puede describirse de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Szpakowska y Nagy, 1991; He y col., 2000; León y Guzmán, 2011), en las que R_f , R_m , y R_p , son las concentraciones reducidas adimensionales en las fases alimentación, membrana y producto, respectivamente, definidas como $R_f = C_{ft}/C_0$; $R_m = C_{mt}/C_0$; $R_p = C_{pt}/C_0$, siendo C_{ft} , C_{mt} y C_{pt} las concentraciones de la especie a eliminar/separar en las fases alimentación, membrana y producto a tiempo t , y C_0 su concentración inicial en la fase alimentación. La suma de $R_a + R_m + R_p$ es, obviamente, la unidad.

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_1 R_f \equiv J_{f/m} \quad (4)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_f - k_2 R_m \quad (5)$$

$$\frac{dR_p}{dt} = k_2 R_m \equiv J_{m/p} \quad (6)$$

La integración de estas ecuaciones diferenciales conduce a:

$$R_f = \exp(-k_1 t) \quad (7)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (8)$$

$$R_p = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (9)$$

Estas ecuaciones muestran que la dependencia con el tiempo de R_f es monoexponencial y la de R_m y R_p es biexponencial.

R_m tiene un máximo, pudiendo obtenerse el tiempo al que este máximo se produce a partir de $dR_m/dt=0$.

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad (10)$$

La diferenciación de primer orden frente al tiempo de las ecuaciones (7) a (9) conduce a la forma final de las ecuaciones de flujo

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_1 \exp(-k_1 t) \quad (11)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (12)$$

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (13)$$

Sustituyendo la expresión de t_{\max} dada por la ecuación (10) en las ecuaciones (11) a (13), pueden obtenerse los flujos máximos

$$\left[\frac{dR_f}{dt} \right]_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} = J_f^{\max} \quad (14)$$

$$\left[\frac{dR_m}{dt} \right]_{\max} = 0 \quad (15)$$

$$\left[\frac{dR_p}{dt} \right]_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_p^{\max} \quad (16)$$

$$-\left[\frac{dR_f}{dt} \right]_{\max} = + \left[\frac{dR_p}{dt} \right]_{\max} \Rightarrow -J_f^{\max} = +J_p^{\max} \quad (17)$$

El análisis numérico de los resultados experimentales mediante ajuste no lineal permite determinar las constantes de velocidad del proceso cinético, y a

partir de los valores de k_1 y k_2 y utilizando las expresiones (14) ó (16) se obtiene el valor del flujo máximo.

En el caso de las membranas líquidas soportadas, se define el flujo en función de la disminución de la concentración de la especie a eliminar/separar en la fase alimentación con el tiempo, de acuerdo con la expresión (Hor y col., 2010):

$$J = \frac{V}{A} \frac{dC}{dt} \quad (18)$$

Donde V es el volumen de la fase producto, A el área efectiva de la membrana (área geométrica multiplicada por la porosidad) (Parhi y Sarangi, 2008), C es la concentración de especie en la fase producto, y t es el tiempo. Los valores de flujo pueden calcularse a partir de la pendiente de la recta obtenida al representar la concentración de soluto frente al tiempo.

Cuando se estudia la separación de dos componentes de una mezcla de ambos en un disolvente, se suele utilizar el factor de separación (α) como parámetro característico de la eficacia de la misma, definido en función de los flujos de los componentes de la forma (Youn y col. 1997):

$$\alpha = \frac{\frac{J_{Co}}{[Co]_{f,0}}}{\frac{J_{Ni}}{[Ni]_{f,0}}} \quad (19)$$

La permeabilidad de la membrana se obtiene a partir de la ecuación (Muthuraman y Palanivelu, 2006):

$$\ln \frac{C_{ft}}{C_0} = -\frac{A}{V} P t \quad (20)$$

donde C_{ft} es la concentración remanente de la especie en la fase alimentación a tiempo t , C_0 es la concentración inicial de la misma en la fase alimentación y P es la permeabilidad de la membrana líquida soportada. Como en el caso de las membranas líquidas soportadas, la cantidad de soluto retenida en la membrana suele ser despreciable, puede admitirse que $C_{ft} = C_0 - C_{pt}$, (siendo C_{pt} la

concentración de soluto en la fase producto a tiempo t) y la ecuación (19) puede escribirse:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C_{pt}} = \frac{A}{V} P t \quad (21)$$

La permeabilidad de la membrana líquida soportada puede obtenerse de la pendiente de la línea recta obtenida al representar $\ln[C_0/(C_0-C_{pt})]$ frente t .

Estas ecuaciones se han utilizado, para calcular en el caso de las membranas líquidas compactas, de manera novedosa, los flujos y las permeabilidades a través de las interfases alimentación/membrana ($J_{f/m}$ y $P_{f/m}$) y membrana/producto ($J_{m/p}$ y $P_{m/p}$):

$$J_{f/m} = -\frac{V}{A} \frac{dC_{ft}}{dt} \quad (22) \quad J_{m/p} = \frac{V}{A} \frac{dC_{pt}}{dt} \quad (23)$$

$$\ln \frac{C_{ft}}{C_{f0}} = -\frac{A}{V} P_{f/m} t \quad (24) \quad \ln \frac{C_{fo} - C_{pt}}{C_{fo}} = -\frac{A}{V} P_{m/p} t \quad (25)$$

Igualmente, aquellas ecuaciones se han utilizado, en el caso de las membranas líquidas en emulsión, para calcular las permeabilidades aparentes de acuerdo con (Kedari, y col., 2010), y también, de manera novedosa, para el cálculo de los flujos aparentes, admitiendo que el área de membrana es proporcional al volumen de la emulsión ($A = k \cdot V_{emul}$):

$$J = -\frac{V_f \cdot dC_f}{V_{emul} \cdot dt} \quad (26) \quad \ln \frac{C_{f,t}}{C_{f,0}} = -\frac{V_{emul} \cdot P \cdot t}{V_f} \quad (27)$$

donde $C_{f,0}$ and $C_{f,t}$ son la concentración inicial y la concentración a tiempo t de especie a separar en la fase alimentación externa, respectivamente, V_{emul} es el volumen de la emulsión (volumen de la fase producto interna más volumen de la fase membrana), V_f es el volumen de la fase alimentación externa, t es el tiempo de contacto y J y P son el flujo y la permeabilidad aparente o modificada.

Un aspecto fundamental del proceso de eliminación mediante membranas líquidas en emulsión es la estabilidad de la misma, habiéndose definido el porcentaje de ruptura de la emulsión como la relación entre el volumen de la fase interna liberado a la fase externa por la ruptura (V_{leak}) y el volumen inicial de la fase interna producto (V_p) (Dâas y Hamdaoui, 2010).

$$\text{BR}(\%) = \frac{V_{\text{leak}}}{V_p} \times 100 \quad (28)$$

El volumen V_{lib} puede calcularse, utilizando agua como fase alimentación externa, mediante un balance de materia de la concentración de protones (pH) de la fase externa antes y después del contacto de las fases externa y emulsión (Bouranene, 2003), de acuerdo con la expresión:

$$V_{\text{leak}} = V_f \frac{10^{-\text{pH}_{f,0}} - 10^{-\text{pH}_{f,t}}}{10^{-\text{pH}_{f,t}} - 10^{-\text{pH}_{p,0}}} \quad (29)$$

En la que V_f el volumen inicial de la fase alimentación externa, $\text{pH}_{f,0}$ y $\text{pH}_{f,t}$ son el pH de esa fase a tiempo 0 y tiempo t , respectivamente, y $\text{pH}_{p,0}$ es el pH inicial de la fase producto interna.

1.2 OBJETIVOS

La búsqueda de mayores rendimientos en los procesos de separación, para aumentar así su eficacia, es uno de los retos más importantes de la mayor parte de las industrias químicas y de sus industrias afines en la actualidad. Así, la mejora y por tanto el abaratamiento, de los procesos de separación de determinadas especies químicas que de forma natural, se presentan juntas en la naturaleza, así como la eliminación de compuestos contaminantes de los efluentes industriales, como consecuencia de las cada día más severas reglamentaciones medioambientales, constituyen importantes retos de la industria química.

Ello ha propiciado un interés creciente por la búsqueda y puesta en práctica de tecnologías de separación emergentes que puedan mejorar los rendimientos y

abaratarse los costes. Entre estas nuevas tecnologías, los procesos de separación basados en el uso de membranas están recibiendo una gran atención, dado que ofrecen bajas operaciones de mantenimiento, elevada flexibilidad y costes reducidos. Dentro de los procesos de membrana, los que utilizan membranas líquidas constituyen un campo de investigación creciente, con posibilidades de aplicación industrial y medioambiental en continuo crecimiento, fundamentalmente por la posibilidad que ofrecen de separar y concentrar, simultáneamente, un determinado compuesto (Sastre y col. 1998; Kislík, 2010).

La Tesis Doctoral que se presenta es el resultado de parte del trabajo desarrollado en esta línea de investigación en los últimos años. En concreto, los objetivos generales de esta Tesis Doctoral se pueden concretar en los siguientes términos:

1.- Estudiar la posibilidad de aplicación de la tecnología de membrana líquida a la eliminación de iones metálicos, en particular Cu^{+2} , y a la separación de mezclas de los mismos, en particular de Co^{+2} y Ni^{+2} .

2.- Utilizar las distintas variantes o tipos de membrana líquida: membranas líquidas compactas, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas en emulsión.

3.- Emplear distintos mecanismos de transporte facilitado: co-transporte y contra-transporte facilitados, lo que supone la presencia de un agente transportador en la fase membrana, la de un agente liberador en la fase producto y el transporte de otra especie química, bien desde la fase alimentación a la fase producto (co-transporte), bien desde la fase producto a la fase alimentación (contra-transporte).

4.- Definir los parámetros característicos que rigen los procesos de transporte en las membranas líquidas (flujos, permeabilidades, constantes cinéticas, etc.), introduciendo aportaciones que permitan aplicar tales parámetros a las especificidades de cada uno de los tipos de membrana líquida utilizados.

5.- Determinar los valores de esos parámetros característicos para comparar la eficacia u optimizar el proceso de separación en distintas condiciones (distinto agente transportador en el caso de las membranas líquidas compactas y distintas

condiciones experimentales en el caso de las membranas líquidas soportadas y en emulsión).

Estos objetivos generales se concretan, de manera específica, para cada una de las publicaciones que se presentan, de la siguiente forma.

Trabajo 1. Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as carrier

1.1. Estudiar el proceso de separación de Co(II) y Ni(II) con membranas líquidas soportadas mediante el uso de un mecanismo de contra-transporte facilitado con portador utilizando queroseno, como disolvente orgánico de la fase membrana, ácido bis(2,2,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272) como agente transportador en dicha fase membrana, y protones (ácido sulfúrico) como contraiones en la fase producto.

1.2. Utilizar el método basado en ultrasonidos en la preparación de la membrana líquida soportada, al objeto de obtener tanto una mayor eficacia en la introducción de la membrana líquida en los poros de la matriz polimérica, como una mayor estabilidad de la misma.

1.3. Utilizar el flujo a través de la membrana soportada y el factor de separación de Co(II) con respecto a Ni(II) como parámetros significativos para valorar la eficacia de la separación.

1.4. Optimizar el proceso de separación mediante el estudio de los parámetros reseñados en el apartado anterior en distintas condiciones experimentales: pH de la fase alimentación, concentración de agente transportador en la fase membrana, concentración de agente liberador (contraión) en la fase producto, velocidad de agitación de las fases alimentación y producto, y concentraciones iniciales de Co(II) y de Ni(II) en la fase alimentación.

Trabajo 2. Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers

2.1. Llevar a cabo un estudio comparativo del proceso de extracción y recuperación simultáneas de Cu(II) de sus disoluciones acuosas mediante mecanismos de co- y contra- transporte facilitado, utilizando seis agentes transportadores distintos. En el mecanismo de co-transporte facilitado se ha

utilizado tri-n-octilamina como agente transportador en la fase membrana e hidróxido amónico como agente liberador en la fase producto. En el mecanismo de contratransporte facilitado se han empleado bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis(2,2,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272), mezcla al 50% de 5-nonilsalicil aldoxima y 2-hidroxi-5-nonil acetofenonil oxima (LIX 984N), 8-hydroxiquinoleina y benzoilacetona como agentes transportadores en la fase membrana y ácido sulfúrico como agente liberador (H^+ como contraión).

2.2. Analizar de manera comparativa la eficacia de los mecanismos y agentes transportadores reseñados mediante la determinación de los flujos y permeabilidades a través de las interfases alimentación/membrana y membrana/producto (definidos de manera novedosa), y de los porcentajes de Cu(II) eliminado de la fase alimentación y recuperado en la fase membrana.

Trabajo 3. Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms

3.1. Estudiar la extracción y recuperación simultáneas de Cu(II) de sus disoluciones acuosas mediante mecanismos de co- y contra- transporte facilitado utilizando tres agentes transportadores distintos: tri-n-octilamina (cotransporte), y 8-hydroxiquinoleina y benzoilacetona (contratransporte).

3.2. Analizar de manera comparativa la eficacia de los mecanismos y agentes transportadores reseñados, modelizando el proceso de separación mediante una cinética de dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden y determinando las constantes cinéticas de los procesos de extracción y de recuperación, el flujo máximo de cobre (II) a través de la membrana líquida compacta y los porcentajes eliminación de la fase alimentación y su recuperación en la fase producto, en las condiciones experimentales utilizadas.

Trabajo 4. Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier

4.1. Analizar la posibilidad de utilizar la tecnología de membrana líquida en emulsión para eliminar Cu(II) de sus disoluciones acuosas empleando un mecanismo de contra-transporte facilitado con portador con benzoilacetona como

agente transportador y ácido clorhídrico como agente liberador (H^+ como contraíón).

4.2. Utilizar el porcentaje de ruptura de la emulsión como parámetro característico de la estabilidad de la misma y el flujo (definido de forma novedosa) y la permeabilidad aparentes a través de la membrana, y el porcentaje de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación, como parámetros característicos de la eficacia de la separación.

4.3. Optimizar el proceso de eliminación de Cu(II) mediante el estudio de los parámetros reseñados en el apartado anterior en distintas condiciones experimentales: pH de la fase alimentación, concentración de agente liberador (contraíón) en la fase producto, concentraciones de agente transportador y de agente emulsionante en la fase membrana, velocidad de agitación durante el proceso de extracción, relación de volúmenes alimentación/emulsión y membrana/permeado, y tiempo y velocidad de emulsificación utilizados en la preparación de emulsión primaria.

1.3 FUNDAMENTACIÓN DEL COMPENDIO DE PUBLICACIONES

La actividad industrial, principal fuente de riqueza de los países desarrollados, genera dos problemas fundamentales, la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos naturales (Azapagic y col., 2004).

En lo que respecta a la contaminación ambiental, los efluentes líquidos contaminados que se producen en numerosos procesos industriales, si se transfieren al medio natural, generan un grave problema medioambiental, ya que las enfermedades relacionadas con la contaminación del agua constituyen una de las causas de muerte más importante en el mundo, habiéndose cuantificado en más de dos millones de personas las que mueren al año por esta causa.

Si bien la contaminación presente en los efluentes industriales es de muy diversa naturaleza, la provocada por metales pesados es considerada como una de las más preocupantes, ya que no son biodegradables en condiciones naturales, por lo que tienden a acumularse en los organismos vivos causando enfermedades (Liu y col., 2007), e inhiben la biodegradación de los contaminantes orgánicos que puedan estar presentes en esos efluentes

(Bourgeois y col, 1991). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004), los metales a los que debe prestarse mayor atención son cromo, cobre, cinc, hierro, mercurio y plomo, estando el cobalto en un segundo grupo de metales peligrosos. Aunque cobre y cobalto son micronutrientes, cuando superan las concentraciones fisiológicas son considerados contaminantes peligrosos que producen diferentes enfermedades y desórdenes fisiológicos en animales y humanos.

Por otra parte, tanto cobre como cobalto son metales estratégicos. Se ha clasificado al cobre como "elemento crítico" con una expectativa de disponibilidad a partir de los recursos naturales de tan solo 60 años, si se mantienen los niveles de producción actuales (Harrmsen y col., 2013). Igualmente, se considera al cobalto "elemento de importancia estratégica" debido a su amplio potencial de aplicación en los campos científico y tecnológico. Su producción ha crecido de manera significativa en las últimas décadas pasando de 23.207 toneladas en 1995 a 56.635 toneladas en 2005 (Kapusca, 2007) y a 98.113 toneladas en 2015 (Cobalt Development Institute, 2016). Por ello, la eliminación/recuperación de estos metales de los efluentes industriales es un campo de investigación muy interesante tanto desde el punto de vista económico como del medioambiental.

Además, cobalto y níquel se encuentran juntos en la naturaleza, constituyendo su separación un importante problema práctico, dado que al tener propiedades fisicoquímicas muy parecidas, los métodos de separación clásicos no son aplicables.

Como ya se ha indicado en el apartado de antecedentes, a lo largo de los últimos años se han realizado numerosas investigaciones sobre la aplicación de distintas tecnologías para intentar resolver, con la mayor eficacia posible, los problemas que se acaben de reseñar.

Entre estas tecnologías, los procesos de membrana, y en particular, los procesos de membrana líquida ocupan un lugar destacado.

Esta Tesis Doctoral incluye cuatro publicaciones en las que se presentan los resultados obtenidos al aplicar los distintos tipos de membrana líquida (compacta, soportada y en emulsión) a la eliminación/recuperación de cobre de sus disoluciones acuosas y a la separación de cobalto y níquel. Por tanto la unidad

temática de las publicaciones que se aportan la constituyen, por un lado, la aplicación de los procesos de membrana líquida, en sus distintas variantes, y, por otro la separación de Co(II) y Ni(II) (ambos de interés económico y medioambiental) y la eliminación/recuperación de Cu(II) de disoluciones acuosas. Además, se utilizan y comparan distintos tipos de transporte facilitado con agente transportador y distintos tipos de agentes transportadores y se introducen, de manera novedosa, modificaciones en algunos parámetros de transporte que permiten tanto ampliar su posibilidad de aplicación a otros tipos de membrana líquida, como obtener su valor en las distintas interfases.

En el Trabajo 1 (Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as carrier) se estudia el proceso de separación de Co(II) y Ni(II) con membranas líquidas soportadas mediante el uso de un mecanismo de contratransporte facilitado con portador utilizando queroseno, como disolvente orgánico de la fase membrana, ácido bis(2,2,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272) como agente transportador en dicha fase membrana, y protones (ácido sulfúrico) como contraiones en la fase producto.

En el Trabajo 2 (Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers) se lleva a cabo un estudio comparativo del proceso de eliminación y recuperación simultáneas de Cu(II) de sus disoluciones acuosas mediante mecanismos de co- y contra- transporte facilitado utilizando seis agentes transportadores distintos, tri-n-octilamina (cotransporte) y bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis(2,2,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272), mezcla al 50% de 5-nonilsalicil aldoxima y 2-hidroxi-5-nonil acetofenonil oxima (LIX 984N), 8-hydroxiquinoleina y benzoilacetona (contratransporte), analizando de manera comparativa la eficacia de los mecanismos y de los agentes transportadores reseñados mediante la determinación de los flujos y permeabilidades del Cu(II) a través de las interfases alimentación/membrana y membrana/producto (obtenidos adaptando el cálculo de los parámetros flujo y permeabilidad, definidos para las membranas líquidas soportadas, a las características de las membranas líquidas compactas) y de los porcentajes de Cu(II) eliminado de la fase alimentación y recuperado en la fase producto.

En el Trabajo 3 (Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms) al objeto de comprender mejor el proceso de eliminación/recuperación de los agentes transportadores estudiados, se realiza el estudio cinético comparativo del proceso de eliminación/recuperación con los tres agentes transportadores que no analizados previamente en este sentido en la bibliografía, es decir, benzoilacetona, 8-hidroxiquinoleína (mecanismo de contra-transporte facilitado) y tri-n-octilamina (co-transporte facilitado). Se analiza la eficacia de los mecanismos y de los agentes transportadores utilizados, determinando las constantes cinéticas de los procesos de eliminación y de recuperación, y el flujo máximo de cobre (II) a través de la membrana líquida compacta (obtenidos todos modelizando el proceso de separación mediante una cinética de dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden), y los porcentajes de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase producto, en las condiciones experimentales utilizadas.

En el Trabajo 4 (Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier) se analiza la posibilidad de utilizar la tecnología de membrana líquida en emulsión para eliminar Cu(II) de sus disoluciones acuosas mediante un mecanismo de contratransporte facilitado, empleando benzoilacetona como agente transportador y ácido clorhídrico como agente liberador (H^+ como contraión), utilizando el porcentaje de ruptura de la emulsión como parámetro característico de la estabilidad de la misma y el flujo y la permeabilidad aparentes (obtenidos adaptando el cálculo de los parámetros flujo y permeabilidad definidos para las membranas líquidas soportadas a las características de las membranas líquidas en emulsión) y el porcentaje de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación como parámetros característicos de la eficacia de la separación. Se optimiza el proceso de eliminación de Cu(II) mediante la determinación de los parámetros reseñados en distintas condiciones experimentales: pH de la fase alimentación, concentración de agente liberador (contraión) en la fase producto, concentraciones de agente transportador y de agente emulsionante en la fase membrana, velocidad de agitación durante el proceso de extracción, relación de

volúmenes alimentación/emulsión y membrana/permeado, y tiempo y velocidad de emulsificación utilizados en la preparación de emulsión primaria.

**II – ARTÍCULOS QUE
COMPONEN LA TESIS
DOCTORAL**

II – ARTÍCULOS QUE COMPONEN LA TESIS DOCTORAL

**2.1. SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL USING NOVEL
ULTRASOUND-PREPARED SUPPORTED LIQUID MEMBRANES
CONTAINING CYANEX 272 AS CARRIER (PHYSICOCHEM. PROBL. MINER.
PROCESS. 52(1), 2016, 77-86)**

Physicochem. Probl. Miner. Process. 52(1), 2016, 77–86

www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/

Physicochemical Problems
of Mineral Processing

ISSN 1643-1049 (print)

ISSN 2084-4735 (online)

Received December 15, 2014; reviewed; accepted March 12, 2015

SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL USING NOVEL ULTRASOUND-PREPARED SUPPORTED LIQUID MEMBRANES CONTAINING CYANEX 272 AS CARRIER

Gerardo LEON*, Guillermo MARTINEZ*, Loreto LEON**,
María Amelia GUZMAN*

* Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena, Spain, gerardo.leon@upct.es

** Departamento de Ciencias Politécnicas, UCAM, Campus de los Jeronimos, Guadalupe, 30107 Murcia, Spain

Abstract: The demand for cobalt has increased significantly in recent years due to its use in a wide variety of products and processes. Cobalt and nickel often accompany each other in nature and close physicochemical properties of both metals make their separation a complicated practical problem. Organophosphorous extractants have been widely used to separate cobalt from nickel. This paper presents the preliminary results obtained for separation of cobalt from nickel using Cyanex 272 containing supported liquid membranes prepared by a novel ultrasound-assisted method. The results show that this novel supported liquid membrane preparation method leads to higher separation factors than those described in the literature under similar separation conditions.

Keywords: cobalt, nickel, separation, supported liquid membranes, ultrasound, facilitated counter-transport, Cyanex 272

Introduction

Cobalt is a metal of high economic value and strategic importance due its potential application in both scientific and technological fields. Cobalt is widely used in a variety of products and processes including alloys, hard materials (carbines), magnets, batteries, catalysts, glass, ceramics, pigments and lacquers (Cote, 2000). Its production has grown steadily over the last two decades, from a total production of 23.2 gigagrams (Gg) in 1995 to 56.6 Gg in 2005 (Kapusca, 2007) and to 77.2 Gg in 2012 (Cobalt Development Institute, 2013). Cobalt and nickel often accompany each other in nature and their separation is a complicated practical problem. As they have very close physicochemical properties, classical separations methods are not applicable and search for a new separation technologies has led to many achievements in solvent

<http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160107>

extraction (Flett, 2005; Reddy et al., 2009; Sun et al., 2010), ion exchange (Mendes and Martins, 2004; Li et al., 2012) and liquid membrane (Gega et al., 2001; Kumbasar, 2012) techniques.

Liquid membranes have shown great potential as a separation method, especially in cases where solute concentrations are relatively low and other techniques cannot be applied efficiently. They offer a potentially attractive alternative in that they combine the processes of extraction and stripping (removal and recovery) into a single unit operation (Sastre et al., 1998).

As cobalt is usually recovered from nickel, to improve the selectivity of the liquid membrane separation process, a carrier reagent is incorporated in the membrane phase to preferentially transfer Co(II), rather than Ni(II), from the feed to the receiving phase across the membrane. Widely used carriers are organophosphorus compounds (Juang, 1993; Youn et al., 1997; Gega et al., 2001; Ribeiro et al., 2004; Kumbasar, 2009a; Kumbasar, 2009b), though, other extractants such as Alamine 300, (Kumbasar and Tutkun, 2008; Surucu et al., 2012) and 8 hydroxyquinoline (Kumbasar, 2012) have also been used. Though Cyanex 272 has been widely used in separation of Co(II) from Ni(II) by extraction (Gandhi et al., 1993; Lindell et al., 2000; Evans et al., 2012), its use in the liquid membrane processes is not so common.

Three kinds of liquid membranes have been described: bulk, supported and emulsion liquid membranes (Sastre et al., 1998). Supported liquid membranes are obtained when a rigid porous substrate is filled with the organic solution of the carrier. Most of the studies on Co(II)/Ni(II) separation by liquid membranes has been the carried out using emulsion liquid membranes (Longquan et al., 1997; Ribeiro et al., 2004; Kumbasar, 2009a; Kumbasar, 2009b; Kumbasar, 2012). Only a few studies have used supported liquid membranes (Juang, 1993; Youn et al., 1997; Gega et al., 2001; Surucu et al. 2012) and only one of them have used Cyanex 272 as the carrier (Gega et al., 2001).

The object of this paper is to present the preliminary results obtained for separation of cobalt from nickel using supported liquid membranes prepared by a novel ultrasound-assisted method (León et al., 2013). This novel method enables higher values of transport efficiency, flux and permeability than other classical preparation methods (León et al., 2013). This is due to the modifications introduced in the structure of the polymeric support (increasing its pore radius and its pore density (Masselin et al., 2001; León et al. 2013)), and to increase in pore filling on the part of the organic solution of the carrier (Leon et al. 2013). These effects result from acoustical streaming and cavitation, generated when ultrasound passes through the organic solution (León et al., 2013), which decrease the viscosity of solution. It is due to higher temperature (Masselin et al., 2001), and high speed liquid jets directed at the support surface, which appear when cavitation occurs near the surface of the polymeric support used to prepare the supported liquid membrane (Kyllonen et al., 2005).

A carrier mediated counter-transport mechanism of Co(II) and Ni(II) ions through the supported liquid membrane, using Cyanex 272 as the carrier and H^+ as counter

ions, is presented in Fig.1. The carrier diffuses from the bulk membrane phase to the feed membrane interface, where metal(II) ions are exchanged for protons. Due to the high interfacial reactivity of Cyanex 272 (Vandergrift and Horowitz, 1980), a dimerized molecule undergoes acid dissociation and reacts with metal(II). During the process each metal(II) ion is exchanged for two protons (Reddy, Priya, 2006). The metal(II) carrier complexes formed diffuse through the membrane to the membrane receiving phase interface, where, by reversing the above reaction, protons are exchanged for metal(II) ions, which are released into the product phase; the carrier is regenerated, thus beginning a new separation cycle. The metal(II) transport mechanism is a coupled counter ion transport mechanism, with metal(II) and H^+ travelling in opposite directions.

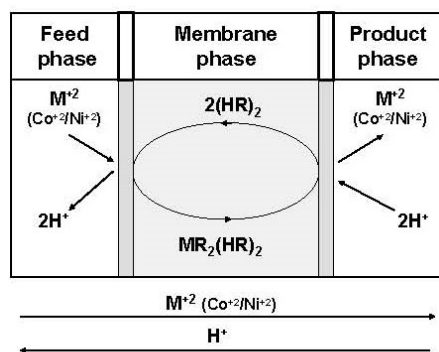


Fig. 1. Schematic representation of carrier-mediated counter-transport mechanism of Co(II) and Ni(II) through supported liquid membrane

Experimental

Experimental studies were carried out using two compartment permeation cells, which consisted of a feed phase (250 cm³) separated from a receiving phase chamber (250 cm³) by a supported liquid membrane with an effective area of 15 cm². A schematic illustration of the experimental cell is shown in Fig. 2a.

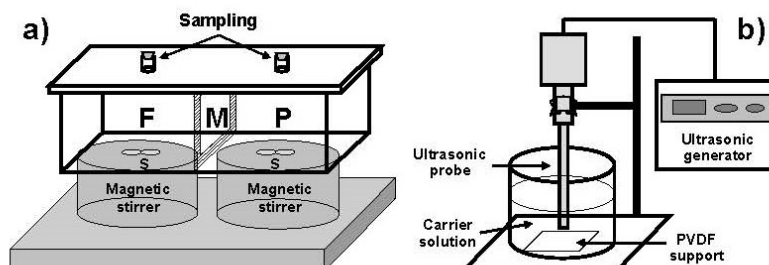


Fig. 2. Schematic representations of experimental transport cell (a) and sonication system (b)

Mixtures of cobalt(II) and nickel(II) at different concentrations ($8.5 \cdot 10^{-4}$ – $8.5 \cdot 10^{-3}$ M) in acetate buffer at different values of pH (3–6) were used as a feed phase. Aqueous sulphuric acid solutions (0.05–0.5 M) were used as a receiving phase. Both feed and receiving phases were mechanically stirred (50–300 rpm) at room temperature. A microporous hydrophobic PVDF GVHP film (20 cm² geometrical area) from Millipore Durapore (porosity 75%; pore dimension 0.22 μm; thickness 125 μm) was used as a solid porous support. The liquid membrane phase was formed of Cyanex 272 solutions of different concentrations (0.0689–0.6890 M) in commercial paraffin. The typical experimental conditions were: initial metal ion concentrations in the feed phase $3.4 \cdot 10^{-3}$ M, feed pH 5.5, carrier concentration in the membrane phase 0.344 M, sulphuric acid concentration in the receiving phase 0.2 M, and stirring speed in both feed and receiving phases 200 rpm.

The pores of micro porous support were filled with the organic solution of Cyanex 272 by soaking the polymeric support in the organic solution, at atmospheric pressure, assisted by ultrasound, using a Labsonic M (Sartorius) ultrasound equipment (titanium probe 10 mm diameter, sound rating density 130W/cm²), at 30 KHz, 150 μm, for 30 minutes (three times, 10 minutes each time at 5 minute intervals). The active layer of polymeric support was positioned perpendicularly to the direction of ultrasound and at a distance of 16 mm from the ultrasound probe (Fig. 2b).

Samples from the receiving phase compartment were taken at given time intervals and Co(II) and Ni(II) concentrations were measured by flame atomic absorption spectrophotometry using a Shimadzu AA-2600 equipment. Significant separation factor values were obtained after times of 120 minutes, which was selected as the end time. The experiments were carried out in duplicate and the results obtained showed less than 3% deviation.

Membrane fluxes (J) were determined by monitoring cobalt(II) and nickel(II) concentrations in the receiving phase as the function of time, based on the following equation (Hor et al., 2010):

$$J = \frac{V}{A} \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

where V is volume of the product phase, A effective surface area of the membrane (geometrical area multiplied by porosity (Parhi, Sarangi, 2008)), C metal(II) concentration in the receiving phase, and t time elapsed. The metal(II) fluxes were calculated from the slope of straight line obtained, when plotting the metal concentration in the product phase as a function of time.

The Co/Ni separation factor (α), under different experimental conditions, was calculated by the following equation (Youn et al., 1997).

$$\alpha = \frac{\frac{J_{\text{Co}}}{[\text{Co}]_{f,0}}}{\frac{J_{\text{Ni}}}{[\text{Ni}]_{f,0}}} \quad (2)$$

where $[\text{Co}]_{f,0}$ and $[\text{Ni}]_{f,0}$ are the initial concentrations of Co(II) and Ni(II) in the feed phase, and J_{Co} and J_{Ni} are de initial fluxes of Co(II) and Ni(II), respectively.

Results and discussion

Cobalt-nickel separation by Cyanex 272 containing supported liquid membranes prepared by an ultrasound-assisted method leads to Co(II) fluxes that are about one hundred-folds higher than the fluxes of Ni(II) under all the experimental conditions assayed and to cobalt/nickel separation factors ranging from 20 to 200 (Figs. 3–7).

The effect of initial feed phase pH on the initial fluxes of Co(II) and Ni(II) and on their separation factor is shown in Figs. 3a and 3b. The Co(II) initial flux increases from pH 3 to 5.5 and then remains constant. The Ni(II) initial flux increases over the studied range of pH, although the increase between pH 3 and 5.5 is slightly lower than that observed for Co(II). The result of these flux variations with feed pH is increase in the separation factor above pH 3, which reaches a maximum at pH 5.5.

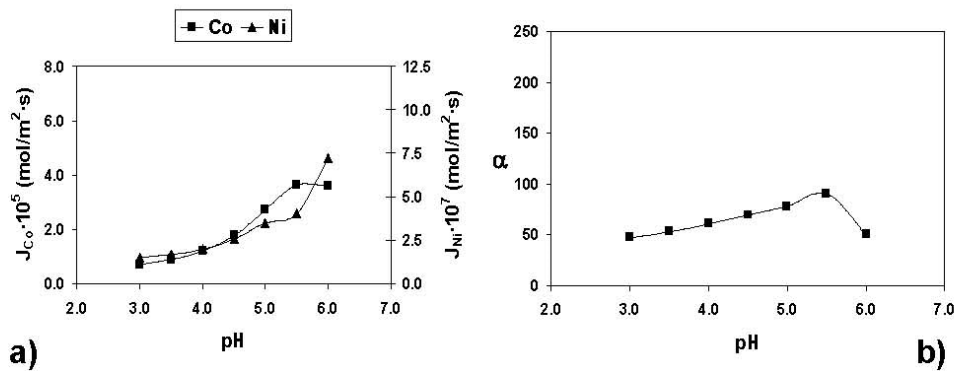


Fig. 3. Variation of initial fluxes of Co(II) and Ni(II) (a) and separation factor (b) with initial feed pH

The effect of carrier concentration in the membrane phase on the initial fluxes of Co(II) and Ni(II), and on their separation factor is shown in Figs. 4a and 4b. It can be seen that two metals behave differently. While the Co(II) initial flux increases with carrier concentration between 0.0689 and 0.344 mol/dm^3 and then remains constant, the Ni(II) flux increases over the whole range of studied Cyanex 272 concentration. It leads to continuous decrease in the separation factor as the Cyanex 272 concentration increases.

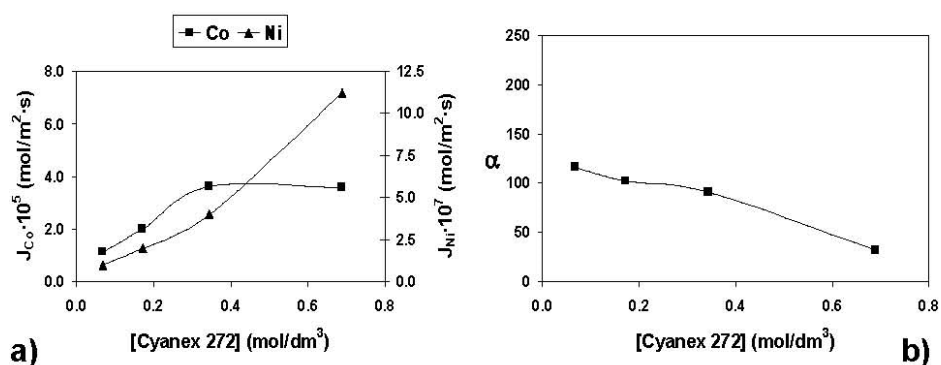


Fig. 4. Variation of initial fluxes of Co(II) and Ni(II) (a) and separation factor (b) with Cyanex 272 concentration in membrane phase

The effect of sulphuric acid concentration in the receiving phase on the initial fluxes of Co(II) and Ni(II), and on their separation factor is shown in Figs. 5a and 5b. Both metals behave similarly, their initial flux increasing as the sulphuric acid concentration increases from 0.05 to 0.20 M, while the initial fluxes of both metals remain constant above this concentration (a slight increase of Ni(II) initial flux is observed). It leads to gentle decrease in the Co/Ni separation factor, as the sulphuric acid concentration increases.

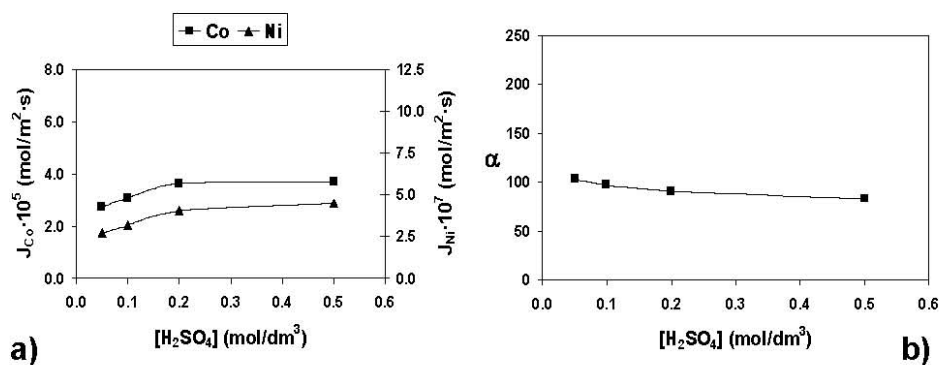


Fig. 5. Variation of initial fluxes of Co(II) and Ni(II) (a) and separation factor (b) with H₂SO₄ concentration in receiving phase

The effect of stirring rate on the initial fluxes of Co(II) and Ni(II), and on their separation factor is shown in Figs. 6a and 6b. For both metals, the initial flux increases when the stirring rate increases from 50 to 200 rpm (the increase is higher for the Ni(II) flux), and remains constant at higher stirring rates. It leads to decrease in the separation factor between 50 and 200 rpm and to a constant value above this stirring rate value.

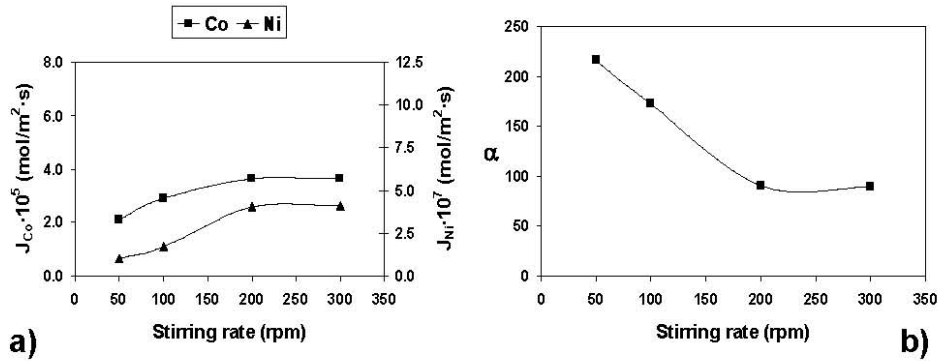


Fig. 6. Variation of initial fluxes of Co(II) and Ni(II) (a) and separation factor (b) with stirring rate

The effect of feed concentration on initial fluxes of Co(II) and Ni(II) and on their separation factor is shown in Figs. 7a and 7b. The flux of both metals increases with the metal concentration in the feed phase, although the increase in the Ni(II) flux is greater. It leads to decrease in the separation factor as the metal concentration in the feed phase increases (this decrease is four-fold when the metal concentration decreases ten-fold).

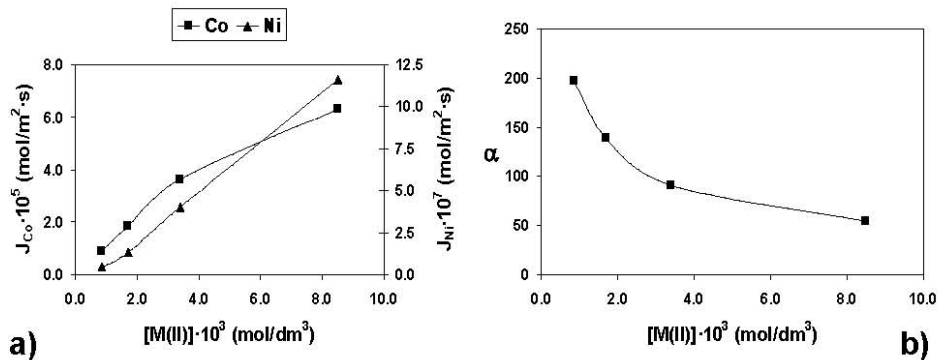


Fig. 7. Variation of initial fluxes of Co(II) and Ni(II) (a) and separation factor (b) with Co(II), Ni(II) concentrations in feed phase

According to these results, higher Co(II)/Ni(II) separation factors were obtained with a feed pH of 5.5, Cyanex 272 concentration in the membrane phase of 0.0689 M, sulphuric acid concentration in the receiving phase of 0.05 M, 50rpm stirring rate and $8.5 \cdot 10^{-4}$ M metallic ion concentration in the feed phase. Comparison of the results obtained in this work with those related with separation of cobalt(II) and nickel(II) by liquid membranes mentioned in the literature is difficult due to different experimental conditions used, that is different type of liquid membrane, carrier nature, receiving

phase nature, polymeric support, etc. Only Gega et al. (2001) used the same carrier and receiving phase (but different polymeric support), and a classical liquid membrane preparation method (soaking the polymeric support in the organic solution during 12 hours) can be compared. The separation factors obtained using our ultrasound-assisted method are about twenty-fold higher than those obtained by Gega et al. (2001). A possible explanation is that the supported liquid membrane prepared by the ultrasound-assisted method increases the preferential transport of Co(II) over Ni(II), due to higher pore size and porosity of the polymeric support, and to the greater degree of pore filling by the Cyanex 272 organic solution derived from the ultrasound-assisted preparation method.

Conclusions

In this work we present the preliminary results obtained for separation of cobalt from nickel through supported liquid membranes prepared by a novel ultrasound-assisted method. Separation was carried out through a carrier mediated counter-transport mechanism by using Cyanex 272 as the carrier and protons (H₂SO₄) as the counterions, under different experimental conditions. The supported liquid membrane was prepared by filling the pores of the microporous support with the organic solution of Cyanex 272 through soaking the polymeric support in the organic solution, at atmospheric pressure, assisted by ultrasound. The supported liquid membranes prepared by the ultrasound-assisted method led to fluxes of Co(II) that they are about one hundred-folds higher than the fluxes of Ni(II) under any of the experimental conditions assayed, and the cobalt-nickel separation factors ranging from 20 to 200. The highest Co(II)/Ni(II) separation factors were obtained at pH 5.5, at Cyanex 272 concentration in the membrane phase of 0.0869 M, 0.051 M sulphuric acid concentration in the receiving phase, 50 rpm stirring rate and $8.5 \cdot 10^{-4}$ M metallic ion concentration in the feed phase. The Co(II)/Ni(II) separation factors obtained in this work are about twenty-fold higher than those described in the literature (Gega et al., 2001) using the same carrier and receiving phase. This is due to increase in the preferential transport of Co(II) over Ni(II) through the supported liquid membrane prepared by the ultrasound-assisted method, derived from the higher pore size and porosity of the polymeric support and from the greater degree of pore filling by the Cyanex 272 organic solution.

References

- COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE, 2013. *First Half Production Statistics*. Cobalt News. 13, 3-4.
- COTE G., 2000. *Hydrometallurgy of strategic materials*, Solv. Extr. Ion Exch. 18, 703-727.
- EVANS H.A., VU L., BAHRI P.A., BARNARD K.R., 2012. *Development of an integrated model for cobalt solvent extraction using Cyanex 272*. Comput. Aid. Chem. Eng. 31, 550-554.
- FLETT D.S., 2005. *Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants*. J. Organometallic Chem. 690, 2426-2438.

- GANDHI M.N., DEORKAR N.V., KHOPKAR S.M., 1993. *Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272*. Talanta 40, 1535-1539.
- GEHA J., WALKOWIAK W., GAJDA B., 2001. *Separation of Co(II) and Ni(II) ions by supported and hybrid liquid membranes*. Sep. Purif. Technol. 22-23, 551-558.
- HOR M., RIAD A., BENIJJAR A., LEBRUM L., HLAÏBI M., 2010. *Technique of supported liquid membranes (SLMs) for the facilitated transport of vanadium ions (VO₂⁺). Parameters and mechanism on the transport*. Desalination 255, 188-195.
- JUANG R.S., 1993. *Modelling of the competitive permeation of cobalt and nickel in a di(2-ethylhexyl)phosphoric acid supported liquid membrane process*. J. Membr. Sci. 85, 157-166.
- KAPUSCA J.P.T., 2007. *Cobalt production and markets: A brief overview*. Cobalt News 7, 9-12.
- KUMBASAR R.A., 2009a. *Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant*. Sep. Purif. Technol. 64, 273-279.
- KUMBASAR R.A., 2009b. *Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier*. Sep. Purif. Technol. 68, 208-215.
- KUMBASAR R.A., 2012. *Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using 8-hydroxyquinoline*. J. Ind. Eng. Chem. 18, 145-151.
- KUMBASAR R.A., TUTKUN O. 2008. *Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier*. Desalination 224, 201-208.
- KYLLONEN, H.M., PIRKONEN, P., NYSTROM, M., 2005. *Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review*. Desalination 181, 319-335.
- LEÓN G., MARTÍNEZ G., GUZMÁN M.A., MORENO J.I., MIGUEL B., FERNÁNDEZ-LÓPEZ J.A., 2013. *Increasing stability and transport efficiency of supported liquid membranes through a novel ultrasound-assisted preparation method: Its application to cobalt(II) removal*. Ultrason. Sonochem. 20, 650-654.
- LI B., LIU F., WANG J., LING C., LI L., HOU P., LI A., BAI Z., 2012. *Efficient separation and high selectivity for nickel from cobalt-solution by a novel chelating resin: Batch, column and competition investigation*. Chem. Eng. J. 195-196, 31-39.
- LINDELL E., JÄÄSKELÄINEN E., PAATERO E., NYMAN B., 2000. *Effect of reversed micelles on Co/Ni separation by Cyanex 272*. Hydrometallurgy 56, 337-357.
- LONGQUAN L., CHENG W., YADONG L. 1997. *Separation of cobalt and nickel by emulsion liquid membrane with the use of EDTA as masking reagent*. J. Membr. Sci. 135, 173-177.
- MASSELIN I., CHASSERAY X., DURAND-BOURLIER L., LAINE J.M., SYZARET P.Y., LEMORDANT D., 2001. *Effect of sonication on polymeric membranes*. J. Membr. Sci. 181, 213-220.
- MENDES F.D., MARTINS A.H., 2004. *Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins*. Int. J. Min. Proc. 74, 359-371.
- PARHI P.K., SARANGI K., 2008. *Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and CYANEX 272*. Sep. Purif. Technol. 59, 169-174.
- REDDY B.R., PRIYA D.N., 2006. *Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium batteries using Cyanex 923 and 272*. J. Power Sources 161, 1428-1434.
- REDDY B.R., RAO S.V., PARK K.H., 2009. *Solvent extraction separation and recovery of cobalt and nickel from sulphate medium using mixtures of TOPS 99 and TIBPS extractants*. Min. Eng. 22, 500-505.

- RIBEIRO C.P., COSTA A.O.S., LOPES I.P.B., CAMPOS F.F., FERREIRA A.A., SALUD A., 2004. *Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier*. J. Membr. Sci. 241, 45-54.
- SASTRE A.M., KUMAR A., SHUKLA J.P., SINGH R.K., 1998. *Improved techniques in liquid membrane separations: An overview*. Sep. Purif. Meth. 27, 213-298.
- SUN X., JI Y., ZHANG L., CHEN J., LI D., 2010. *Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE)*. J. Hazard. Mater. 182, 447-452.
- SURUCU A., EYUPOGLU V., TUTKUN O., 2012. *Selective separation of cobalt and nickel by flat sheet supported liquid membrane using Alamine 300 as carrier*. J. Ind. Eng. Chem. 18, 629-634.
- VANDERGRIFT C.F., HOROWITZ E.P., 1980. *Interfacial activity of liquid-liquid extraction reagents-I: Dialkyl phosphorous based acids*. J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 119-125.
- YOUN I.J., LEE Y., JEONG J., LEE W.H., 1997. *Analysis of Co-Ni separation by a supported liquid membrane containing HEH(EHP)*. J. Membr. Sci. 125, 231-236.

2.2. COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES CONTAINING SIX DIFFERENT CARRIERS (METALURGIJA 56(1-2), 2017, 153-156)

L. LEÓN, G. LEÓN, J. SENENT, M. A. GUZMÁN

ISSN 0543-5846
METABK 56(1-2) 153-156 (2017)
UDC – UDK 546.56.004.86:541.8:542.6:531.79=111

COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES CONTAINING SIX DIFFERENT CARRIERS

Received – Priljeno: 2016-05-16
Accepted – Prihvaćeno: 2016-09-25
Preliminary Note – Prethodno priopćenje

The removal/recovery of metals from secondary sources is an interesting research field from both economic and environmental view points. In this paper we study the removal/recovery of copper(II) from aqueous solutions by bulk liquid membranes through a carrier mediated transport mechanism using six different carriers. The efficiency of the different carriers is analyzed bases on the values of different transport parameters (flux and permeability through feed/membrane and membrane/product interfaces) and on the percentages of copper (II) removed from the feed phase, recovered in the product phase and accumulated in the membrane phase.

Key words: copper, removal/recovery, bulk liquid membranes, counter-transport, co-transport

INTRODUCTION

Copper is among the most prevalent and valuable metals used by industry. Considered as an energy critical element due to its conductive properties, it is a scarce mineral, with only sixty year of expected availability at current production levels [1]. Copper is also one of the most toxic metals, regarded as being of most immediate concern by the World Health Organization [2] and classified as a priority pollutant by US EPA [3].

Therefore, the removal/recovery of copper from raw materials and secondary sources is an interesting field in hydrometallurgical investigations from both economic and environmental view points.

Several methods has been described for copper (II) removal/recovery from wastewater during last years, including cementation [4], chemical precipitation [5], adsorption [6], ion exchange [7], chelation [8] electrocoagulation [9], electrodialysis [10], pressure driven membrane processes [11] and liquid membranes [12,13].

Liquid membranes have shown great potential as for use in removal/recovery processes, since they combine the extraction and stripping processes into a single unit operation [14]. In a liquid membrane, two miscible liquids (feed and product phases) are separated by a third immiscible liquid, which constitutes the membrane phase.

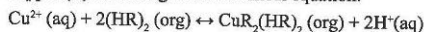
In order to improve the effectiveness of the separation process, facilitated transport mechanisms, which maximize both the extraction velocity and the reception capacity of the diffusing specie into the product phase, have been described [15]. In carrier facilitated transport, the transport of the diffusing specie is facilitated by an ion exchange reagent, which is incorporated in

the membrane phase to carry the diffusing specie from the feed to the product phase across the membrane phase, a process that is usually accompanied by the transport of other chemical specie (coupled transport), either from the feed to the product phase (carrier facilitated co-transport) or from the product to the feed phase (carrier facilitated counter-transport).

This paper represents a comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions through bulk liquid membranes containing six different carriers, bis-2-ethylhexyl phosphoric acid (DP8R), bis-2,2,4-trimethyl pentyl phosphinic acid (CYANEX 272), mixture (50 %) of 5-nonylsalicylaldoxime and 2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime (LIX 984N), benzoyl acetone (BA), 8-hydroxy quinoline (8-OHQ) and tri-n-octyl amine (TOA).

Two types of carrier facilitated transport mechanisms are involved, a counter-transport mechanism, which uses DP8R, CYANEX 272, LIX 984N, BA or 8OHQ as carriers and protons (H_2SO_4) as counter-ions (Figure 1a), and a co-transport mechanism, that uses TOA as carrier and chloride and protons as co-ions (Figure 1b).

In the counter-transport mechanism (Figure 1a), the carrier diffuses from the bulk membrane phase to the feed/membrane interface where it reacts with copper (II). Two types of reactions can be considered according to the carrier used. When an organophosphorous carrier is used (DP8R or CYANEX 272), due to their high interfacial reactivity, two dimerized molecules of carrier $(HR)_2$ [16], undergo acid dissociation and react with copper (II) according to the chemical equation:



When LIX 984N, BA or 8OHQ are used as carrier, two molecules of carrier (HR) react with copper (II), according to the chemical equation:

L. León, J. Senent, UCAM-Murcia, Spain
G. León, M.A. Guzmán, Technical University of Cartagena, Spain

L. LEÓN et al.: COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS...

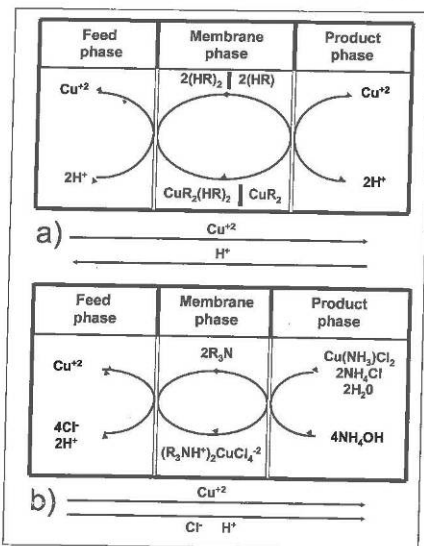
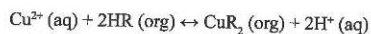
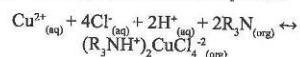


Figure 1 Carrier facilitated transport of Cu (II). a) Counter-transport and b) Co-transport

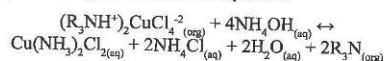


In both cases, the copper(II)-carrier complex formed ($\text{CuR}_2(\text{HR})_2$ or CuR_2) diffuses through the membrane to the membrane/product interface where, by reversing the above reactions, protons are exchanged for copper (II) ions, which are released into the product phase. Carrier is regenerated, thus initiating a new separation cycle.

In the co-transport mechanism (Figure 1b), the carrier diffuses from the bulk membrane phase to the feed membrane interface, where it reacts with copper (II) (copper chloride) (which in HCl media is forming CuCl_4^{2-}), according to the chemical equation:



The complex formed ($(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$) diffuses through the membrane to the membrane/product interface where, the NH_4OH present in the product phase, breaks up the complex, leading to the stripping of Cu (II) according to the chemical equation:



EXPERIMENTAL

Transport experiments were performed in a stirred transfer Lewis type cell with the liquid membrane layered over the feed and product phases (Figure 2).

In the experiments involving carrier facilitated co-transport (TOA as carrier), a 0,025 M copper (II) chlo-

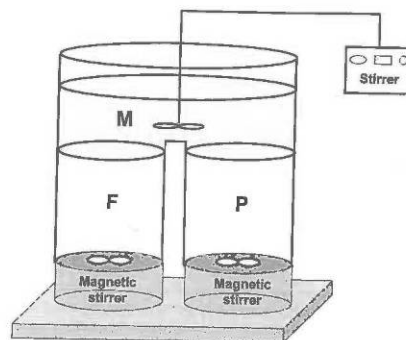


Figure 2 Schematic representation of the experimental cell (F, feed phase; M, membrane phase; P, product phase)

ride solution in 0,5 M HCl was used as feed phase. The membrane phase comprised a 3 % solution of TOA in kerosene, while a 0,5 M aqueous NH_4OH solution was used as product phase. In the carrier facilitated counter-transport experiments (the rest of the carriers), 0,025 M copper (II) chloride solutions in formic acid/sodium formate buffer (pH 4,0), were used as feed phase. Three percent (3 %) solutions of each different carrier in kerosene were used as membrane phase and 1M solution of sulphuric acid was used as product phase.

The volumes of feed, membrane and product phases were 25 ml and the areas of the feed/ membrane and membrane/product interfaces were both 3,2 cm². Three phases were stirred at 200 rpm and 25 °C for 12 hours.

At the end of the experiments, copper (II) ion concentrations in both feed and product phases were determined by atomic absorption spectrometry, using a Shimadzu AA-6200 instrument at a wavelength of 324,8 nm. The copper (II) concentration in the membrane phase was established from the material balance.

Feed/membrane and membrane/product interfaces fluxes were obtained by monitoring copper (II) concentrations in the feed and product phases as a function of time, based on the following equations [17]

$$J_{f/m} = -\frac{V}{A} \frac{dC_{f,t}}{dt} \quad (1)$$

$$J_{m/p} = \frac{V}{A} \frac{dC_{p,t}}{dt} \quad (2)$$

where $C_{f,t}$ and $C_{p,t}$ are copper (II) concentrations in the feed and product phases, respectively, at a time t , $C_{f,0}$ is the initial concentration of copper (II) in the feed phase, V is the volume of feed, product and membrane phases and A is the area of the feed/membrane and membrane/product interfaces.

In the same way, the permeability through the feed/membrane and membrane/product interfaces was obtained, respectively, from the expressions [18]:

L. LEÓN et al.: COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS...

$$\ln \frac{C_{fi}}{C_{fo}} = -\frac{A}{V} P_{fm} t \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_{fo} - C_{pt}}{C_{fo}} = -\frac{A}{V} P_{mp} t \quad (4)$$

The percentages of copper (II) removed from the feed phase (RmF) and copper (II) recovered in the product phase (RcP) were determined by the equations:

$$RmF = 100 \cdot \frac{C_{fo} - C_{fi}}{C_{fo}} \quad (5)$$

$$RcP = 100 \cdot \frac{C_{pt}}{C_{fo}} \quad (6)$$

Copper accumulated in the organic membrane phase (AcM) was calculated through a material balance.

RESULTS AND DISCUSSION

The values of Cu (II) flux and permeability through both feed/membrane and membrane/product interfaces using the six different studied carriers are shown in Figure 3a, while Figure 3b shows percentages of copper (II) removed from the feed phase (RmF), recovered in the product phase (RcP) and accumulated in the membrane phase (AcM) for the same six carriers.

In all cases, flux and permeability through the feed/membrane interface was higher than that through the membrane/product interface, which led to some copper being accumulated in the membrane phase, due to the

higher percentage of copper removed from the feed phase than copper recovered in the product phase. The copper accumulated in the membrane phase was very similar for all the carriers used in the study, which means that similar flux and permeability differences, through the feed/membrane and the membrane/product interfaces, existed for all the studied carriers.

Figure 3 shows that the highest Cu (II) flux and permeability values, through both the feed/membrane and the membrane/product interfaces, were obtained in the carrier facilitated counter-transport of Cu (II) using benzoyl acetone as carrier. This led to the highest degree of Cu (II) removal from the feed phase and to the highest degree of Cu (II) recovery in the product phase, while the lowest Cu (II) accumulation percentage in the membrane phase was observed.

In contrast, the carrier facilitated co-transport of Cu (II) using tri-n-octylamine as carrier led to the lowest degree of Cu (II) transport, as can be seen from the lowest values of Cu (II) flux and permeability through both interfaces. This produced the lowest Cu (II) removal percentage from the feed phase and recovery in the product phase, while the highest value of Cu (II) accumulation in the membrane phase was observed. LIX 984N was the second best carrier for the removal of Cu (II) from the feed phase and its recovery in the product phase. It showed better transport parameters than CYANEX 272, DP8R and 8-hydroxy quinoline in that order.

CONCLUSIONS

The compared removal/recovery of copper(II) from aqueous solutions by bulk liquid membranes using six different carriers was studied in this paper. Fluxes and permeabilities through the feed/membrane interface were in all cases higher than those through the membrane/product interface, leading to higher copper removal from the feed phase than copper recovery in the product phase, and hence, to copper accumulation in the membrane phase.

The highest Cu (II) flux and permeability, through both interfaces, were obtained using benzoyl acetone (BA) as carrier, which led to the highest degree of Cu (II) removal from the feed phase (80 %), the highest level of Cu (II) recovery in the product phase (65 %) and the lowest degree of Cu (II) accumulation in membrane phase (19 %).

REFERENCES

[1] J.H.M. Harnsen, A.L. Roes, M.K. Patel, The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios, *Energy* 50 (2013), 62-73.
 [2] World Health Organization, Geneva, Guidelines for Drinking Water Quality, 1984.
 [3] US Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria document: copper. EPA 440/5-84-031. Office of Regulations and Standards, Criteria and Standards Division, Washington, DC, 1985.

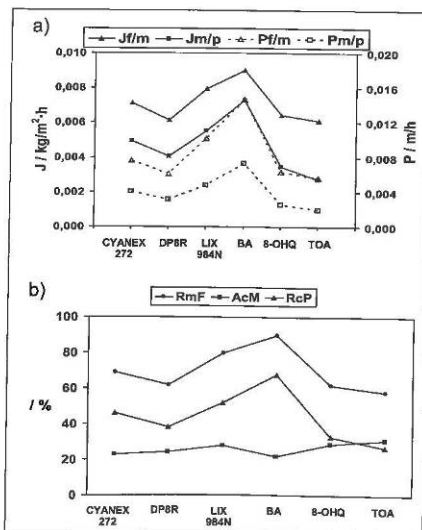


Figure 3 Values of studied parameters of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions through bulk liquid membranes using different carriers

L. LEÓN et al.: COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS...

- [4] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha, Optimization of copper cementation by iron using central composite design experiments, *Chemical Engineering Journal* 233 (2007), 1-6.
- [5] A.H.M. Veeken, S. de Vries, A. van der Mark, W.H. Rulkens, Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode, *Separation Science and Technology* 38 (2003), 1-19.
- [6] Y. Wen, J. Ma, J. Chen, C. Shen, H. Li, W. Liu, Carbonaceous sulfur-containing chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water, *Chemical Engineering Journal* 259 (2015), 372-380.
- [7] R. N. Ntimbani, G. S. Simate, S. Ndlovu, Removal of copper ions from dilute synthetic solution using staple ion exchange fibres: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015), 1258-1266.
- [8] F.H. Wang, Y.X. Ji, J.J. Wang, Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N1,N2,N4,N5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 241-242 (2012), 427-432.
- [9] F. Akbal, S. Camcı, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 269 (2011), 214-222.
- [10] T. Mohammadi, A. Moheb, M. Sadrzadeh, A. Razmi, Separation of copper ions by electrodialysis using Taguchi experimental design, *Desalination* 169 (2004), 21-31.
- [11] A.L. Ahmad, B.S. Ooi, A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010), 257-263.
- [12] H. Zheng, B. Wang, Y. Wu, Q. Ren, Instability mechanisms of supported liquid membranes for copper (II) ion extraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 351 (2009), 38-45.
- [13] H. Zheng, J. Chen, B. Wang, S. Zhao, Recovery of Copper Ions from Wastewater by Hollow Fiber Supported Emulsion Liquid Membrane, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 21 (2013), 827-834.
- [14] A.M. Sastre, A. Kumar, J.P. Shukla, R.K. Singh, Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Separation Purification Methods* 27 (1998), 213-298.
- [15] M.E. Vitt, W.S.W. Ho, N.N. Li, *Liquid membranes. Comprehensive Membrane Science and Engineering*, (E. Drioli, L. Giorno, eds), Elsevier, Amsterdam 4 (2010), 79-106.
- [16] I. Komazawa, T. Otake, Y. Higaki, Equilibrium studies of the extraction of divalent metals from nitrate media with di-(2ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal Inorganic Nuclear Chemistry* 43 (1981), 3351-3356.
- [17] M. Hor, A. Riad, A. Benijar, L. Lebrum, M. Hlaïbi, Technique of supported liquid membranes (SLMs) for the facilitated transport of vanadium ions (VO_2^+). Parameters and mechanism on the transport, *Desalination* 255 (2010), 188-195.
- [18] H.K. Alpoguz, S. Memon, M. Ersoz, M. Yilmaz, Transport of Hg^{2+} ions across a supported liquid membrane containing calix[4]arene nitriled derivatives as a specific ion carrier. *Separation Science and Technology* 40 (2005), 2365-2372.

Note: The responsible translator for English language is Mr. Philip Thomas (Thomas Language Services), Spain

2.3. KINETIC STUDY OF COPPER(II) SIMULTANEOUS EXTRACTION/STRIPPING FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES USING COUPLED TRANSPORT MECHANISMS (METALS 2016, 6, 212; DOI:10.3390)



Communication

Kinetic Study of Copper(II) Simultaneous Extraction/Stripping from Aqueous Solutions by Bulk Liquid Membranes Using Coupled Transport Mechanisms

Loreto León ², Gerardo León ^{1,*}, Javier Senent ² and María Amelia Guzmán ¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena, Spain; maguzmanmv@gmail.com

² Departamento de Ciencias Politécnicas, UCAM, Campus de los Jerónimos, Guadalupe, 30107 Murcia, Spain; lleon@ucam.edu (L.L.); jsenent@ucam.edu (J.S.)

* Correspondence: gerardo.leon@upct.es; Tel.: + 34-868-071-002

Academic Editor: Hugo F. Lopez

Received: 5 July 2016; Accepted: 29 August 2016; Published: 2 September 2016

Abstract: Heavy metals removal/recovery from industrial wastewater has become a prime concern for both economic and environmental reasons. This paper describes a comparative kinetic study of the removal/recovery of copper(II) from aqueous solutions by bulk liquid membrane using two types of coupled facilitated transport mechanisms and three carriers of different chemical nature: benzoylacetone, 8-hydroxyquinoline, and tri-*n*-octylamine. The results are analyzed by means of a kinetic model involving two consecutive irreversible first-order reactions (extraction and stripping). Rate constants and efficiencies of the extraction (k_1 , EE) and the stripping (k_2 , SE) reactions, and maximum fluxes through the membrane, were determined for the three carriers to compare their efficiency in the Cu(II) removal/recovery process. Counter-facilitated transport mechanism using benzoylacetone as carrier and protons as counterions led to higher maximum flux and higher extraction and stripping efficiencies due to the higher values of both the extraction and the stripping rate constants. Acceptable linear relationships between EE and k_1 , and between SE and k_2 , were found.

Keywords: copper(II); removal/recovery; bulk liquid membrane; kinetics; coupled facilitated transports

1. Introduction

In recent years, the removal and recovery of heavy metals from wastewaters of industrial effluents, water supplies, and mine waters have received much attention. Copper is one of the most widespread heavy metals, widely used in industrial processes such as mining, metallurgy, plating, steel manufacturing, paper and pulp, fertilizer, paint and pigments, petroleum refining, wood preservatives, and printing circuits [1,2], and it is often present in the wastewater of these industrial processes. It is a micronutrient, but it is also considered to be one of the most toxic metals by the World Health Organization [3] and as a priority pollutant by the US EPA [4]. As copper has been classified as a critical element, with only 60 years of expected availability at current production levels, its removal/recovery from raw materials and secondary sources is considered a valid hydrometallurgical research field for both economic and environmental reasons [5].

A wide variety of techniques has been developed for the removal/recovery of copper ions from wastewater including cementation [6], precipitation [7], solvent extraction [8], adsorption [9] reduction [10], biosorption [11], ion exchange [12], chelation [13], electrocoagulation [14],

electrodialysis [15], pressure driven membrane processes [16], liquid membranes [17–20], and combined methods (chelation plus pressure-driven membranes processes) [21].

Liquid membranes have shown great potential for use in removal/recovery processes, especially in cases where solute concentrations are relatively low and other techniques cannot be applied efficiently, since they combine the processes of extraction and stripping in a single unit operation [22]. The extraction chemistry is basically the same as that found in liquid–liquid extraction, but the transport is governed by kinetic rather than equilibrium parameters, that is, by a non-equilibrium mass transfer.

In a liquid membrane, two miscible liquids (feed and product phases) are separated by a third immiscible liquid, which constitutes the membrane phase. If the feed and the product phases are aqueous, the membrane phase must be organic; however, if the feed and the product phases are organic, the membrane phase must be aqueous. Three basic kinds of liquid membranes have been described: bulk, supported, and emulsion liquid membranes [22]. In bulk liquid membranes, a thick layer of the liquid that constitutes the membrane phase directly separates the feed and the product phases. In supported liquid membranes, the membrane phase fills the pores of a rigid porous support that separates the feed and the product phases. Emulsion liquid membranes are obtained by forming an emulsion between the membrane and the product phases and then dispersing this emulsion in the feed phase via stirring; the membrane separates the encapsulated internal droplets of the product phase in the emulsion from the external feed phase.

Transport of the diffusing species in the liquid membrane system, may be facilitated by carrier mediated transport. In such a transport mechanism, an ion exchange reagent is incorporated in the membrane phase to carry the diffusing species from the feed to the product phase across the membrane phase, a process that is usually accompanied by the transport of other chemical species (coupled transport), either from the feed to the product phase (coupled co-transport) or from the product to the feed phase (coupled counter-transport). These coupled facilitated transport mechanisms are interesting because they offer the possibility of transporting a component against its own concentration gradient [23].

A comparative kinetic study of the carrier mediated transport of copper through bulk liquid membranes containing three carriers of different chemical nature:—benzoyl acetone (HBA), 8-hydroxy quinoline (HOQ), and tri-*n*-octyl amine (Oct₃N)—is carried out in this paper. The chemical structure of the different carriers is shown in Figure 1.

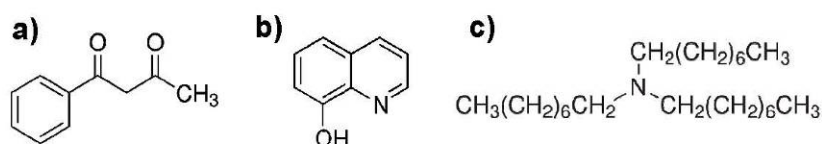


Figure 1. Chemical structure of carriers used in this study (a) benzoylacetone; (b) 8-hydroxyquinoline; (c) tri-*n*-octylamine.

Two types of facilitated transport mechanisms are involved: a carrier-mediated counter-transport mechanism, which uses HBA or HOQ as carriers and protons as counter-ions (Figure 2a), and a carrier-mediated co-transport mechanism, which uses (Oct₃N) as carrier and chloride and protons as co-ions (Figure 2b).

In the counter-transport mechanism (Figure 2a), the carrier (HBA or HOQ) diffuses from the bulk membrane phase to the feed/membrane interface where it reacts with copper(II). The copper(II)-carrier complex formed diffuses through the membrane to the membrane/product interface where, by reversing the reaction, protons are exchanged for copper(II) ions, which are released into the product phase. The carrier is regenerated, thus initiating a new separation cycle. The copper(II) transport mechanism is therefore a coupled counter-transport mechanism, with Cu(II) and H⁺ travelling in the opposite direction.

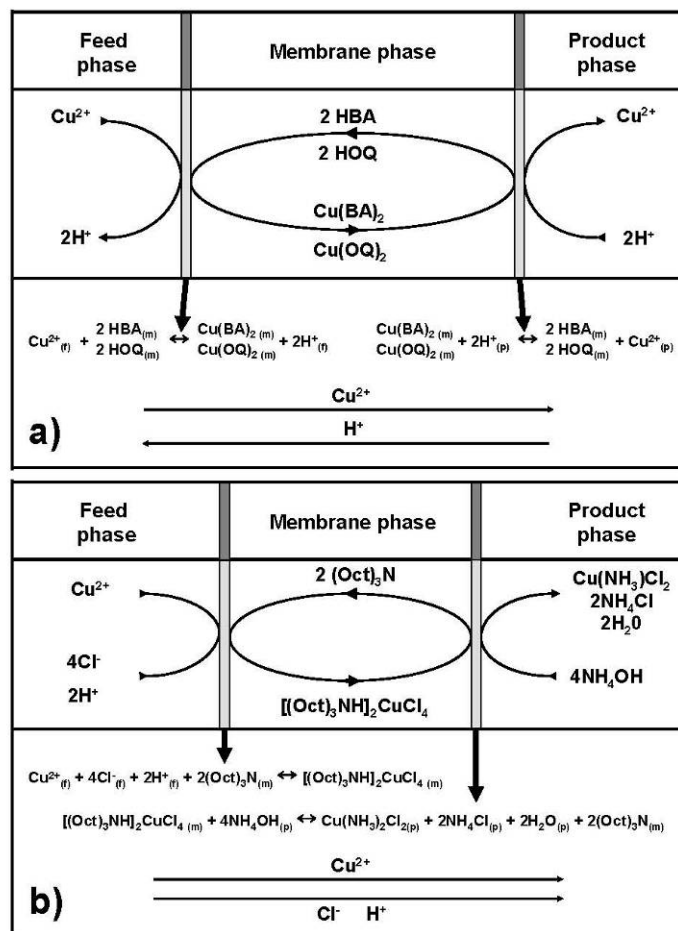


Figure 2. Facilitated transport of Cu(II) through bulk liquid membranes using (a) a carrier-mediated counter-transport mechanism and (b) a carrier-mediated co-transport mechanism.

In the co-transport mechanism (Figure 2b), the carrier ($(\text{Oct})_3\text{N}$) diffuses from the bulk membrane phase to the feed/membrane interface where it reacts with copper(II), which forms CuCl_4^{2-} in HCl media. The chloro-copper(II)-carrier complex formed ($[(\text{Oct})_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$) diffuses through the membrane to the membrane/product interface where it reacts with the NH_4OH , present in product phase, breaking the complex and leading to the stripping of Cu(II) in that product phase. The copper(II) transport mechanism is therefore a coupled co-transport mechanism, with Cu(II), Cl^- , and H^+ travelling in the same direction.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

Analytical grade copper(II) chloride, 8-hydroxyquinoline, sodium acetate and glacial acetic acid, hydrochloric acid (37%), and sulphuric acid (96%) were purchased from Panreac. Benzoylacetone

(99%), tri-*n*-octylamine (98%), and ammonium hydroxide (25%) were obtained from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). Kerosene (99%) was supplied by BDH.

2.2. Transport Experiments

Transport experiments were carried out using a stirred transfer Lewis type cell with the organic phase layered over the feed and the product aqueous phases, bridging the feed and the product aqueous phases (Figure 3). When carrier-facilitated coupled co-transport was studied (using Oct₃N as carrier), a 0.025 M copper(II) chloride solution in 0.5 M HCl was used as feed phase. The membrane phase comprised a 3% solution of Oct₃N in kerosene, while a 0.5 M aqueous NH₄OH solution was used as product phase. In the experiments of carrier-facilitated coupled counter-transport (using HBA or HOQ as carriers), a 0.025 M copper(II) chloride solution in acetate buffer, pH 4.0, was used as feed phase, 3% solutions of carrier in kerosene as membrane phase, and 1M solution of sulphuric acid as product phase. The volumes of feed, membrane, and product phases were 25 mL, and the areas of both feed/membrane and membrane/product interfaces were 3.2 cm². The three phases were stirred at 200 rpm, and all the experiments were carried out at 25 °C.

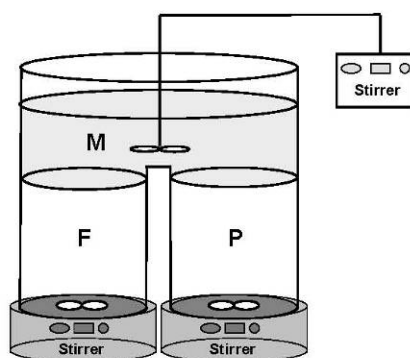


Figure 3. Schematic representation of the experimental cell (F: feed phase; M: membrane phase; P: product phase).

2.3. Analytical Methods and Calculations

Samples of feed and product phases were taken at intervals, and the copper(II) ion concentration was determined by atomic absorption spectrometry using a Shimadzu AA-6200 instrument (IZASA, Madrid, Spain) at a wavelength of 324.8 nm. Copper(II) ion concentration in the membrane phase was established from the material balance. Experiments were carried out in duplicate with a maximum standard deviation of 2%. For practical reasons, dimensionless reduced concentrations of copper(II) in the feed ($R_f = C_{ft}/C_{f0}$), membrane ($R_m = C_{mt}/C_{f0}$), and product ($R_p = C_{pt}/C_{f0}$) phases were used (the sum of $R_f + R_m + R_p$ obviously being unity). In addition, the efficiency of Cu(II) extraction from the feed phase (EE) and of Cu(II) stripping in the product phase (SE), were calculated, at 24 h, from the following equations [24]:

$$EE (\%) = \frac{C_{f0} - C_{ft}}{C_{f0}} \times 100 \quad (1)$$

$$SE (\%) = \frac{C_{pt}}{C_{f0} - C_{ft}} \times 100 \quad (2)$$

where C_{f0} is the initial concentration of Cu(II) in the feed phase, and C_{ft} , C_{mt} , and C_{pt} are the concentrations of Cu(II) in the feed, membrane, and product phase, respectively, at time t .

3. Results and Discussion

Variation with time of feed, membrane, and product copper(II)-reduced concentrations, for the three studied carriers, is shown in Figure 4. It can be appreciated that, in all three cases, R_f decreases monoexponentially with time, R_p follows an increasing sigmoided type curve, and R_m time dependence presents a maximum.

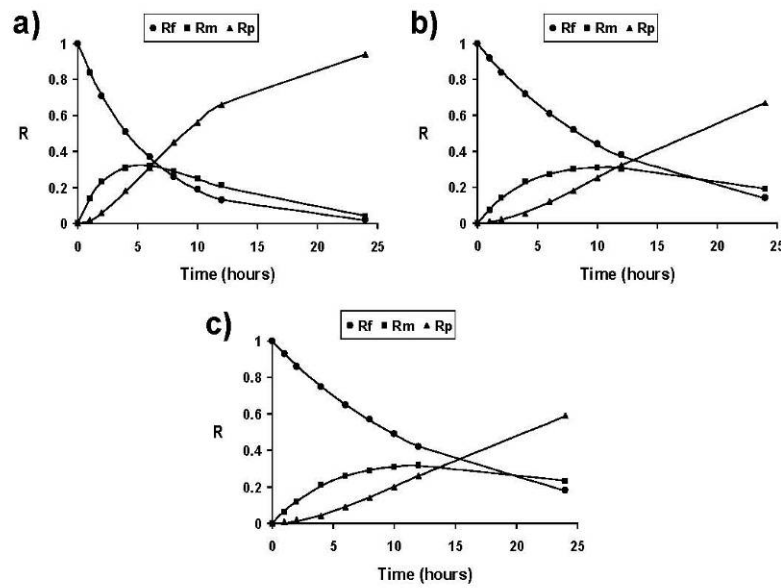
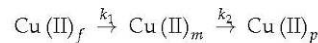


Figure 4. Time dependence of R_f in feed phase, R_m in membrane phase, and R_p in product phase in the facilitated counter transport of Cu(II) using benzoylacetone (a), 8-hydroxyquinoline (b), and tri-*n*-octylamine (c) as carriers. (Points, experimental values; line, model values).

The results suggest that copper(II) transport follows the kinetic laws of two consecutive irreversible first-order reactions, the extraction (rate constant, k_1), and the stripping (rate constant, k_2) reactions:



The irreversibility must be expected by the fact that R_f and R_m tend to zero, while R_p tends to one, that is, the copper(II) transport from the feed phase to the product phase seems to be virtually complete.

In this kinetic behaviour, the variation rate of the metal reduced concentration in each phase can be described by the following equations [25–27]:

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_1 R_f \equiv J_{f/m} \tag{3}$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_f - k_2 R_m = J_m \tag{4}$$

$$\frac{dR_p}{dt} = k_2 R_m \equiv J_{m/p} \tag{5}$$

where J_f , J_m , and J_p represent the instantaneous metal flux in each of the three phases.

Integration of these differential equations, leads to expressions of variation of R_f , R_m , and R_p with time:

$$R_f = \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (7)$$

$$R_p = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \quad (8)$$

The time leading to the maximum value of R_m can be obtained from $dR_m/dt = 0$.

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2} \quad (9)$$

Substitution of this time value in Equations (3)–(5) allows the maximum flux expressions to be obtained:

$$\left[\frac{dR_f}{dt}\right]_{\max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-\frac{k_1}{k_1 - k_2}} = J_f^{\max} \quad (10)$$

$$\left[\frac{dR_p}{dt}\right]_{\max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_p^{\max} \quad (11)$$

$$-\left[\frac{dR_f}{dt}\right]_{\max} = +\left[\frac{dR_p}{dt}\right]_{\max} \Rightarrow -J_f^{\max} = +J_p^{\max} \quad (12)$$

Numerical analysis of the experimental results by non-linear curve fitting permits the rate constants of the extraction and stripping processes to be determined (Table 1) and the model curves for the time dependence of R_f , R_m , and R_p , (calculated from Equations (4)–(6)) to be obtained (Figure 4). Good agreement between experimental and model data can be observed. Maximum fluxes, extraction efficiencies, and stripping efficiencies for the three studied carriers are also shown in Table 1.

Table 1. Rate constants for extraction (k_1) and stripping (k_2) processes, maximum flux (J_{\max}) extraction efficiency (EE), and stripping efficiency (SE) for the coupled transport of Cu(II) using different carriers.

Mechanism	Carrier	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	J_{\max} (h ⁻¹)	EE (%)	SE (%)
Counter-transport	HBA	0.1679	0.2151	0.0696	98.1	96.1
Counter-transport	HOQ	0.0825	0.1143	0.0354	85.9	77.9
Co-transport	(Oct ₃ N)	0.0716	0.0961	0.0303	81.8	71.8

As can be seen, Cu(II) ion extraction/stripping is greater with the counter-facilitated transport mechanism using benzoylacetone as carrier and protons as counterions (higher maximum flux and higher extraction and stripping efficiencies). This is due to the higher values of both the extraction and the stripping rate constants. The lower values of these rate constants in the counter-facilitated transport mechanism that uses 8-hydroxy quinoline as carrier and protons as counterions lead to much lower maximum fluxes and extraction and stripping efficiencies. The values of the extraction and stripping rate constants obtained when a co-transport mechanism is used (trioctylamine as carrier) show this process to be the worst for the removal/recovery of copper(II) because of the low maximum flux and extraction and stripping efficiencies obtained. Differences in the observed efficiencies of the different carriers should be the result of differences in the diffusion coefficient of the different Cu(II)-carrier complexes in the membrane phase and of differences in the formation constants of those complexes (also in the breaking constant in the case of co-transport mechanism, where formation and breaking reactions are different).

Extraction and stripping efficiencies (98.1% and 96.1%, respectively) obtained with benzoylacetone as a carrier are similar (or higher in some cases) to those described in the literature using the bulk liquid membrane technique with other carriers [25], using other liquid membrane techniques with other carriers [19,20], and using extraction processes [8,28,29].

Acceptable linear relationships between EE(%) and k_1 ($R^2 = 0.98$) and between SE(%) and k_2 ($R^2 = 0.99$) have been obtained from the values of these parameters in the studied carriers.

4. Conclusion

This paper describes a comparative kinetic study of the removal/recovery of copper(II) from aqueous solutions by bulk liquid membrane using two types of coupled facilitated transport mechanisms and three carriers of different chemical nature: benzoylacetone, 8-hydroxyquinoline and tri-*n*-octylamine. Both carrier mediated transport mechanisms follow the kinetic laws of two irreversible consecutive first-order reactions (extraction and stripping). Rate constants and efficiencies of the extraction and the stripping reactions, and maximum fluxes through the membrane have been determined for the three carriers. Counter-facilitated transport mechanism using benzoylacetone as carrier and protons as counterions leads to higher maximum flux and higher extraction and stripping efficiencies due to the higher values of both the extraction and the stripping rate constants. An acceptable linear relationship between both extraction efficiency and extraction rate constant and stripping efficiency and stripping rate constant has been found.

Acknowledgments: This work was been mainly supported by Universidad Politécnica de Cartagena. Numerical analysis of experimental results has been supported by UCAM.

Author Contributions: G. León, L. León, and M.A. Guzmán conceived and designed the experiments; G. León, L. León, and M.A. Guzmán performed the experiments; G. León, L. León, and J. Senent analyzed the data; G. León and J. Senent contributed reagents/materials/analysis tools; G. León wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Awual, M.R.; Yaita, T.; El-Safty, S.A.; Shiwaku, H.; Suzuki, S.; Okamoto, Y. Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 322–330. [CrossRef]
2. Tofighy, M.A.; Mohammadi, T. Copper ions removal from water using functionalized carbon nanotubes–mullite composite as adsorbent. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *68*, 54–59. [CrossRef]
3. World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1984.
4. US Environmental Protection Agency. *Ambient Water Quality Criteria Document: Copper*; EPA 440/5-84-031; Office of Regulations and Standards, Criteria and Standards Division: Washington, DC, USA, 1985.
5. Harmsen, J.H.M.; Roes, A.L.; Patel, M.K. The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios. *Energy* **2013**, *50*, 62–73. [CrossRef]
6. Demirkıran, N.; Ekmekyapar, A.; Künkül, A.; Baysar, A. A kinetic study of copper cementation with zinc aqueous solutions. *Int. J. Min. Process.* **2007**, *82*, 80–85. [CrossRef]
7. Choi, J.Y.; Kim, D.S.; Lim, J.Y. Fundamental features of copper ion precipitation using sulphide as a precipitant in a wastewater system. *J. Environ. Sci. Health A* **2006**, *41*, 1155–1172. [CrossRef] [PubMed]
8. Li, L.; Zhong, H.; Cao, Z.; Yuan, L. Recovery of copper(II) and nickel(II) from plating wastewater by solvent extraction. *Chin. J. Chem. Eng.* **2011**, *19*, 926–930. [CrossRef]
9. Awual, M.R. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater. *Chem. Eng. J.* **2015**, *266*, 368–375. [CrossRef]
10. Swain, B.; Mishra, C.; Hong, H.S.; Cho, S.S. Selective recovery of pure nanopowder from indium-tin-oxide wastewater by various wet chemical reduction process: Understanding their chemistry and comparisons of sustainable valorization processes. *Environ. Res.* **2016**, *147*, 249–258. [CrossRef] [PubMed]
11. Yargıç, A.S.; Şahin, R.A.Y.; Özbay, N.; Önal, E. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *J. Clean. Prod.* **2015**, *88*, 152–159. [CrossRef]

12. Siu, P.C.C.; Koong, L.F.; Saleem, J.; Barford, J.; McKay, G. Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange. *Chin. J. Chem. Eng.* **2016**, *24*, 94–100. [CrossRef]
13. Wang, F.F.H.; Ji, Y.X.; Wang, J.J. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N^1 , N^2 , N^4 , N^5 -tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241–242*, 427–432. [CrossRef] [PubMed]
14. Akbal, F.; Camc, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* **2011**, *269*, 214–222. [CrossRef]
15. Caprarescu, S.; Corobea, M.C.; Purcar, V.; Spataru, C.I.; Ianchis, R.; Vasilievici, G.; Vuluga, Z. San copolymer membranes with ion exchangers for Cu(II) removal from synthetic wastewater by electrodialysis. *J. Environm. Sci.* **2015**, *35*, 27–37. [CrossRef] [PubMed]
16. Ahmad, A.L.; Ooi, B.S. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 257–263. [CrossRef]
17. Kocherginsky, N.M.; Yang, Q. Big carousel of copper removal from ammoniacal wastewater through supported liquid membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54*, 104–116. [CrossRef]
18. Venkatesan, S.; Begum, K.M.M.S. Removal of copper and zinc from aqueous solutions and industrial effluents using emulsion liquid membrane technique. *Asia Pacific J. Chem. Eng.* **2008**, *3*, 387–399. [CrossRef]
19. Zhang, W.; Cui, C.; Ren, Z.; Dai, Y.; Meng, H. Simultaneous removal and recovery of copper(II) from acidic wastewater by hollow fiber renewal liquid membrane with LIX984N as carrier. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157*, 230–237. [CrossRef]
20. Chiha, M.; Hamdaoui, O.; Ahmedchekkat, F.; Pétrier, C. Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 318–325. [CrossRef] [PubMed]
21. Ennigrou, D.J.; Ali, M.B.S.; Dhahbi, M. Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration. *Desalination* **2012**, *343*, 82–87. [CrossRef]
22. Sastre, A.M.; Kumar, A.; Shukla, J.P.; Singh, R.K. Improved techniques in liquid membrane separations: An overview. *Sep. Purif. Rev.* **1998**, *27*, 213–298. [CrossRef]
23. Gyves, J.; Rodríguez, E. Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2182–2202. [CrossRef]
24. Ng, Y.S.; Jayakumar, N.S.; Hashim, M.A. Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization. *Desalination* **2011**, *278*, 250–258. [CrossRef]
25. Szpakowska, M. Kinetics of coupled transport of Cu(II) ions through liquid membranes composed of technical solvents and paraffin mixtures. *J. Membr. Sci.* **1994**, *92*, 267–273. [CrossRef]
26. He, D.; Ma, M.; Zhao, Z. Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *J. Membr. Sci.* **2000**, *169*, 53–59. [CrossRef]
27. León, G.; Guzmán, M.A. Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing D2EHPA as carrier. Kinetic study of the influence of some operational variables. *Desal. Water Treat.* **2010**, *13*, 267–273. [CrossRef]
28. Bidari, E.; Irannejas, M.; Gharabaghi, M. Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1269–1274. [CrossRef]
29. Janssen, C.H.C.; Macías-Ruvalcaba, N.A.; Aguilar-Martínez, M.; Kobrak, M.N. Copper extraction using protic ionic liquids: Evidence of the Hofmeister effect. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *168*, 275–283. [CrossRef]



2.4. OPTIMIZATION OF COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING EMULSION LIQUID MEMBRANES WITH BENZOYLACETONE AS A CARRIER (METALS 2017, 7, 19; DOI:10.3390)



Article

Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier

Loreto León ¹, Gerardo León ^{2,*}, Javier Senent ¹ and Carmen Pérez-Sirvent ³

¹ Departamento de Ciencias Politécnicas, UCAM, Campus de los Jerónimos, Guadalupe, 30107 Murcia, Spain; lleon@ucam.edu (L.L.); jsenent@ucam.edu (J.S.)

² Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, 30203 Cartagena, Spain

³ Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Química, Universidad de Murcia, 30169 Murcia, Spain; melita@um.es

* Correspondence: gerardo.leon@upct.es; Tel.: +34-868-071-002

Academic Editor: Hugo F. Lopez

Received: 5 December 2016; Accepted: 4 January 2017; Published: 10 January 2017

Abstract: The presence of heavy metals in aqueous solutions above certain limits represents a serious threat to the environment due to their toxicity and non-degradability. Thus, the removal of these metals from contaminated waters has received increasing attention during recent decades. This paper describes the removal of Cu(II) from aqueous solutions by emulsion liquid membranes, through a carrier-facilitated counter-transport mechanism, using benzoylacetone as the carrier and HCl as the stripping agent (protons as counter-ions). To optimize the Cu(II) removal process, the effect of the following operating parameters on the stability of the emulsion liquid membrane and on the Cu(II) removal efficiency was studied: feed pH, HCl concentration in the permeate phase, carrier and emulsifier concentration in the membrane phase, feed phase/emulsion phase and permeate phase/membrane phase volume ratios, emulsification time and speed in the primary emulsion preparation and stirring speed in the whole feed phase/emulsion phase system. Typical membrane transport parameters, such as flux and permeability, were also determined. Optimal Cu(II) removal conditions were: 5.5 feed pH, 10 kg/m³ benzoylacetone concentration in the membrane phase, 18.250 kg/m³ HCl concentration in the permeate phase, 50 kg/m³ Span 80 concentration in the membrane phase, 200 rpm stirring rate, 5 min emulsification time, 2700 rpm emulsification rate, 2:1 feed:emulsion volume ratio and 1:1 permeate:membrane volume ratio. In these optimal conditions, 80.3% of Cu(II) was removed in 15 min with an apparent initial flux and permeability of 0.3384 kg·m⁻³·min⁻¹ and 0.3208 min⁻¹, respectively.

Keywords: emulsion liquid membrane; copper(II); benzoylacetone; carrier mediated countertransport

1. Introduction

Illnesses related to water pollution are considered among the major causes of death in the world, and it is estimated that over two million people die each year for this reason [1]. The contamination of industrial and natural waters by organic and heavy metal pollutants is recognized as one of the greatest environmental problems nowadays. Heavy metals are not biodegradable in natural conditions, so they tend to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders [2]; furthermore, their presence in wastewater inhibits the biodegradation of organic pollutants, which might be present in the wastewater [3]. According to the World Health Organization, the metals of most immediate concern are chromium, copper, zinc, iron, mercury and lead [4].

Copper(II) is introduced in large quantities into the aqueous environment in the wastewater of many industries, including mining, metallurgy, plating, steelworks, paper and pulp, fertilizer, petroleum refining, wood preservatives, and circuits printing [5,6].

Although copper(II) is a micronutrient element, it is considered a hazardous pollutant when it cannot be maintained at an appropriate physiological concentration, and several disorders have been described as a consequence of copper accumulation in animals and humans. Acute copper poisoning causes gastroenteritis, diarrhea, anorexia, dehydration, and shock, while chronic copper poisoning contributes to Alzheimer's, Memkes and Wilson's diseases [7]. For these reasons, copper(II) has been classified as one of the priority pollutants by the US Environmental Protection Agency [8].

Several approaches have been studied and developed for the effective removal/recovery of copper ions including chemical precipitation [9], cementation [10], adsorption [6,11–13], biosorption [14–16], ion exchange [17], chelation [18], electro-driven processes [19–21] and pressure-driven membrane processes [22,23]. Liquid membranes have also been used for the removal of copper from aqueous solution [24–26].

Liquid membranes have demonstrated considerable potential as effective tools for the removal of a wide variety of compounds from aqueous solutions [27]. Liquid membrane systems involve two miscible liquids (feed and product phases) separated by a third immiscible liquid (membrane phase). Three kinds of liquid membranes are usually considered: bulk, supported and emulsion liquid membranes [27]. Emulsion liquid membranes are obtained by forming an emulsion between the membrane and the product phases and dispersing this emulsion in the feed phase. The membrane phase separates the encapsulated internal droplets of the product phase from the external feed phase (Figure 1). The possibility of regenerating the membrane to permit its reuse [28,29] makes this technique as interesting as the adsorption processes which use recently developed easily recyclable adsorbents [30,31]

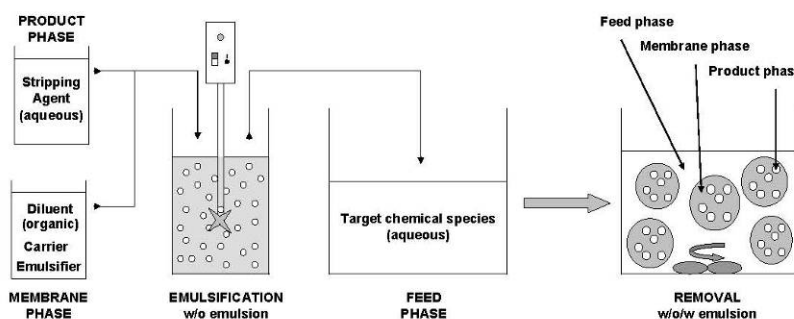


Figure 1. Schematic representation of an emulsion liquid membrane process.

In order to maximize the removal process, facilitated transport mechanisms have been described [32]. Carrier-mediated transport combines chemical reactions with diffusion processes: the carrier reacts with the target chemical species to form a complex, which diffuses through the membrane to finally release the target species in the product phase. The process is usually accompanied by the transport of other chemical species from the product to the feed phase. This coupled carrier-facilitated counter-transport mechanism is interesting because it offers the possibility of transporting a component against its own concentration gradient [33].

This paper studies the removal of Cu(II) from aqueous solutions by emulsion liquid membranes through a carrier-facilitated counter-transport mechanism using benzoylacetone (HBA) as the carrier and protons (HCl) as counter-ions. In order to optimize the Cu(II) removal process, the effect of the different operating parameters (feed pH, HCl concentration in the permeate phase, carrier and

emulsifier concentration in the membrane phase, feed phase/emulsion phase (V_f/V_{emul}) and permeate phase/membrane phase (V_p/V_m) volume ratios, emulsification time (t_{emul}) and rate (r_{emul}) in the primary emulsion preparation and stirring rate (r_{stir}) in the whole feed phase/emulsion phase system) on the stability of the emulsion liquid membrane, the Cu(II) removal efficiency and the value of typical membrane transport parameters, such as flux and permeability, is analyzed.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Analytical grade chemicals and distilled water were used throughout this study. Benzoylacetone (99%), kerosene and Span 80 were obtained from Sigma Aldrich (Madrid, Spain); copper(II) chloride (98.5%) and HCl (37%) were supplied by Panreac (Barcelona, Spain).

2.2. Procedure

The aqueous external feed phase comprised a solution of Cu(II) 0.025 M in acetate buffer, while the organic membrane phase was prepared by dissolving the carrier (benzoylacetone) and the surfactant (Span 80) in the solvent kerosene. The internal phase consisted of aqueous solutions of hydrochloric acid.

To prepare stable water in oil emulsions (w/o), the internal aqueous phase was added drop wise to the organic phase under stirring and the mixture was emulsified at a high stirring rate, using an OMNI MIXER homogeniser (Omni International, Kennesaw, GA, USA), to obtain a stable milky white emulsion. This emulsion was slowly poured on the external Cu(II) aqueous phase in a glass cell, equipped with a variable-rate propeller, and stirred to disperse the w/o emulsion in the external aqueous phase.

To study the breakdown of the emulsion, pure water was used as external phase and the pH was measured at intervals using a Crison micro pH 2000 pH-meter (Crison, Barcelona, Spain).

In the studies of Cu(II) removal, the external feed phase was periodically sampled and the samples were allowed to settle for 3 min to separate the (w/o) emulsion phase from the external aqueous phase. The Cu(II) content in the aqueous feed phase was analyzed by atomic absorption spectrometry, using a ContrAA 700 (Analytik Jena) instrument (Edinburgh Instruments, Livingston, UK) at a wavelength of 324.8 nm. All the experiments were performed at room temperature and in duplicate. The results obtained showed a maximum deviation of 3%. No Cu(II) removal from the feed phase was observed in the transport experiments without carrier present in the membrane phase.

Different experimental conditions analyzed to study emulsion breakage and Cu(II) removal are shown in Table 1.

Table 1. Values of the different parameters studied.

Parameter	Values	Parameter	Values
Feed pH	4.0; 4.5; 5.0; 5.5 *	[HCl] (kg/m ³)	1.825; 3.650; 18.250*; 36.500
[HBA] (kg/m ³)	1; 5; 10*; 20	[Span 80] (kg/m ³)	5; 10; 50*; 100
r_{stir} (rpm)	50; 100; 200*; 300	V_f/V_{emul}	1; 2*; 4; 8
V_p/V_m	0.75; 1.00*; 1.25; 1.50	t_{emul} (min)	2.5; 5.0*; 10.0
		r_{emul} (rpm)	1800; 2700*; 3600

* typical values used in the experiments.

2.3. Methods

Emulsion breakage is determined from the ratio between the volume of internal product phase leaked into the external feed phase by splitting (V_{leak}) and the initial volume of the internal phase (V_p) [34].

$$\text{BR}(\%) = \frac{V_{\text{leak}}}{V_p} \times 100 \quad (1)$$

The volume V_{leak} is calculated by the material balance obtained from the feed phase pH at any time before or after contact [35], according to:

$$V_{\text{leak}} = V_f \frac{10^{-\text{pH}_{f,0}} - 10^{-\text{pH}_{f,t}}}{10^{-\text{pH}_{f,t}} - 10^{-\text{pH}_{p,0}}} \quad (2)$$

where V_f is the initial feed phase volume, $\text{pH}_{f,0}$ and $\text{pH}_{f,t}$ are the pH in the feed phase at time 0 and at time t , respectively, and $\text{pH}_{p,0}$ is the initial pH of in the product phase.

The extent of Cu(II) removal from the feed phase (RE), was calculated, as a percentage, by using the following equation:

$$R(\%) = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{f,0} - [\text{Cu}^{2+}]_{f,t}}{[\text{Cu}^{2+}]_{f,0}} \times 100 \quad (3)$$

where $[\text{Cu}^{2+}]_{f,0}$ and $[\text{Cu}^{2+}]_{f,t}$ are the concentrations of Cu(II) in the feed phase initially and at time t , respectively. Higher removal efficiencies were obtained at 15 min.

Initial copper(II) apparent fluxes (J) and permeabilities (P) through the membrane phase were calculated from the slopes of the straight lines obtained when plotting the Cu(II) concentration in the feed phase and $\ln[C_{f,t}/C_{f,0}]$, respectively, against time during the first 5 min of the experiments, according to Equations (4) and (5) [32]. The use of these equations assumes that A is proportional to the volume of the emulsion ($A = k \cdot V_{\text{emul}}$), that the stripping reaction at the membrane phase/internal phase interface is very fast, with no accumulation of solute in the membrane phase, and that the emulsion globules obtained are of uniform size when the emulsion preparation conditions are the same [36].

$$J = - \frac{V_f \cdot dC_f}{V_{\text{emul}} \cdot dt} \quad (4)$$

$$\ln \frac{C_{f,t}}{C_{f,0}} = - \frac{V_{\text{emul}} \cdot P \cdot t}{V_f} \quad (5)$$

3. Results

3.1. Emulsion Stability

Breaking percentages, at 30 min, of the emulsion liquid membranes prepared at different values of the different parameters are shown in Table 2. The results show that breaking percentages lower than 3% were obtained in most of the experimental conditions. Only a high hydrochloric acid concentration in the internal product phase, low Span concentrations in the membrane phase and high stirring rates led to higher breakage values. The respective reasons for this were the hydrolytic rupture of some of the ester bonds of Span 80 at high HCl concentrations in the product phase [37], which leads to some destabilization of the emulsion, the increase in surface tension between the inner phase and kerosene at low Span concentrations in the membrane phase [38], and the rupture of the emulsion globules through impact with the impeller with the wall of the cell and with other emulsion globules at high stirring rates [39].

Table 2. Breaking percentages (*B*), at 30 min, of emulsion liquid membranes in different experimental conditions.

Parameter	Value	<i>B</i> (%)	Parameter	Value	<i>B</i> (%)
Feed pH	4.0	0.8	[HCl] (kg/m ³)	1.825	0.5
	4.5	0.9		3.650	0.8
	5.0	0.9		18.250	0.9
	5.5	0.8		36.500	4.2
[HBA] (kg/m ³)	1	0.8	[Span 80] (kg/m ³)	5	4.1
	5	0.8		10	2.8
	10	0.9		50	0.9
	20	1.3		100	0.3
γ_{stir} (rpm)	50	0.6	V_i/V_{emul}	1	2.5
	100	0.8		2	0.9
	200	0.9		4	0.6
	300	3.7		8	0.4
V_p/V_m	0.75	0.4	t_{emul} (min)	2.5	0.6
	1.00	0.9		5.0	0.9
	1.25	1.8		10.0	2.2
	1.50	2.3		900	0.7
			γ_{emul} (rpm)	1800	0.8
				2700	0.9

3.2. Copper(II) Removal

3.2.1. Transport Mechanism

The carrier-facilitated counter-transport of Cu(II) using benzoylacetone (HBA) as a carrier in the membrane phase and protons (HCl) as counter-ions in the product phase is represented in Figure 2.

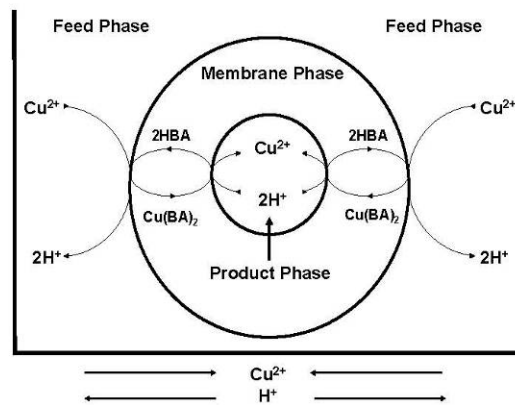
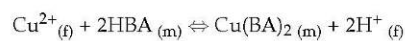


Figure 2. Schematic representation of the carrier-mediated transport of Cu²⁺ using benzoylacetone as a carrier and protons as counter-ions.

The Cu(II) present in the feed phase reacted, at the feed/membrane interface, with the carrier (HBA), which diffused from the bulk membrane phase to the interface, according to the chemical equation:



The formed $\text{Cu}(\text{BA})_2$ complex diffused through the membrane (down its concentration gradient) to the membrane/product interface, where the high proton concentration of the product phase led to the break of the complex, by exchanging protons for $\text{Cu}(\text{II})$ and reversing the above reaction, which resulted in the release of $\text{Cu}(\text{II})$ into the product phase and in the regeneration of the HBA, thus initiating a new separation cycle. The described mechanism is therefore a coupled counter-transport mechanism, with $\text{Cu}(\text{II})$ and H^+ traveling in opposite directions.

3.2.2. Influence of Different Experimental Parameters on Flux, Permeability and Removal Efficiency

The effect of feed pH on $\text{Cu}(\text{II})$ removal was studied between pH 4.0 and pH 5.5 (Figure 3). A higher pH was not considered because cupric hydroxide begins to precipitate above pH 6. In the studied range, $\text{Cu}(\text{II})$ flux, permeability and removal efficiency increased as the feed pH increased. This result was expected because the driving force of the transport process is the gradient of the proton chemical potential (concentration) between the product and the feed phases [40], so the higher the feed pH, the higher the proton gradient and the driving force. The presence of acetate buffer to maintain the feed pH constant is therefore an important factor of the transport process.

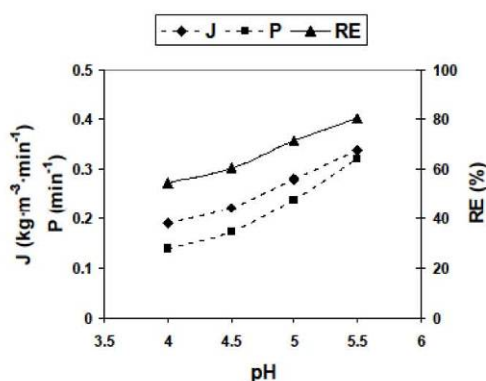


Figure 3. Effect of initial feed phase pH on $\text{Cu}(\text{II})$ flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

Figure 4 shows the influence of the concentration of hydrochloric acid in the internal aqueous phase on the extent of $\text{Cu}(\text{II})$ removal. It can be observed that $\text{Cu}(\text{II})$ flux, permeability and removal efficiency increased with the increasing HCl concentration from 1.825 to 18.250 kg/m^3 , due to the greater difference in hydrogen ion concentrations between the internal and the external phases, which increases the stripping driving force, delaying the accumulation of the $\text{Cu}(\text{II})$ -BA complex in the membrane phase [40]. A further increase in the HCl concentration to 36,500 kg/m^3 led to a decrease in the $\text{Cu}(\text{II})$ flux, permeability and removal efficiency due to both an increase in the emulsion viscosity, which leads to the increase in the size of the emulsion droplets (decreasing the mass transfer surface area), and a decrease in the emulsion stability, due to the hydrolysis of Span 80, which produces a partial loss of its surfactant properties and, consequently, a partial destabilization of the emulsion, which leads to a diminution in the removal performance [37].

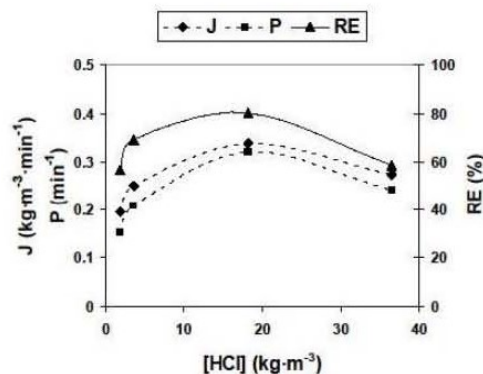


Figure 4. Effect of stripping agent concentration on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The effect of the benzoylacetone concentration in the membrane phase on Cu(II) removal is shown in Figure 5. The Cu(II) flux, permeability and removal efficiency increased as the carrier concentration in the membrane phase increased from 1 to 10 kg/m³, but a further increase of the carrier concentration had little effect on the transport efficiency. This is the result of two contrary effects: (i) the increase in the HBA concentration enhances the extraction of Cu(II) as a higher number of HBA molecules are associated to the Cu(II) ions to form the Cu(BA)₂ complex, increasing its concentration gradient through the membrane phase and favoring its diffusion to the membrane/product interface; and (ii) the increase in the carrier concentration leads to a slight increase in the emulsion viscosity, which leads to an increase of the droplet size, with a corresponding decrease in the mass transfer surface area, which leads to a decrease in the transport efficiency.

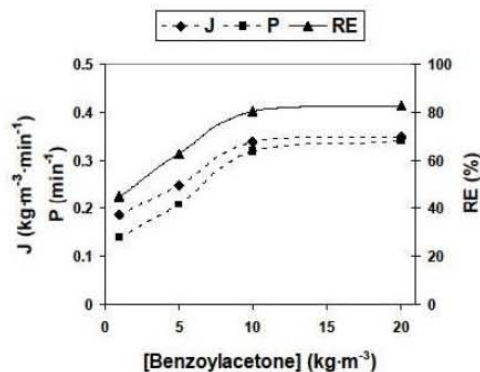


Figure 5. Effect of carrier concentration on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The effect of the surfactant concentration on Cu(II) removal is shown in Figure 6. As can be seen, the Cu(II) flux, permeability and removal efficiency increased as the surfactant concentration in the membrane phase increased from 5 to 50 kg/m³. The increase of the surfactant concentrations tends to reduce the interfacial tension between the phases [38], which favors the formation of smaller emulsion droplets, leading to a much larger mass transfer surface area. A further increase in the

surfactant concentration leads to a slight decrease in Cu(II) transport through the membrane due to the increase in the viscosity of the emulsion, which produces an increase in the emulsion droplet size and, consequently, a decrease in the mass transfer surface area, and to the increase in the thickness of the liquid membrane in the emulsion droplets [41], which leads to an increase in the Cu(II) mass transfer resistance.

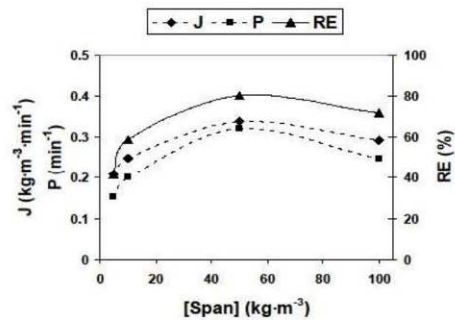


Figure 6. Effect of surfactant concentration on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The effect of the stirring speed, used to mix the emulsion and the feed solution, on the removal of Cu(II) is shown in Figure 7. The Cu(II) flux, permeability and removal efficiency increased as the stirring speed increased from 50 to 200 rpm, due to the increase in the number of smaller emulsion droplets, which increased the interfacial area between the feed phase and the membrane phase, leading to an increase in the mass transfer surface area. Any further increase in the stirring speed drastically affects the emulsion stability, leading to a decrease in Cu(II) transport through the membrane, resulting in the rupture of the emulsion globules, as already mentioned, through impact with the impeller with the wall of the cell and with other emulsion globules [39].

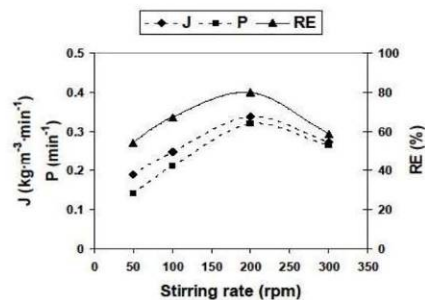


Figure 7. Effect of stirring rate on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The effect of the feed phase/emulsion phase volume ratio on the permeation of Cu(II) was studied at a constant permeate phase/membrane phase volume ratio by changing the volume of the feed aqueous phase while keeping the volume of the emulsion (membrane phase volume plus permeate phase volume) constant. As can be seen from Figure 8, the Cu(II) flux and permeability through the membrane significantly increased when that volume ratio increased from one to four, but increased only slightly when the ratio increased from four to eight. As the volume ratio increased, the number of

Cu(II) ions to be transported increased, but with no change in the number of molecules of carrier (in the membrane phase) or in the number of counter-ion molecules (in the product phase). The result was an increase in both flux and permeability through the membrane as the ratio increased from one to four, but with no further increase at a higher ratio. This was accompanied by a decrease in the removal efficiency (the percentage of Cu(II) ions removed from the total Cu(II) ions present in the feed phase), as a consequence of the substantial increase in the number of Cu(II) ions to be removed in the feed phase (due to the increase in the feed phase volume) compared with the number of Cu(II) ions that can be effectively transported by a constant number of carrier and counter-ion molecules.

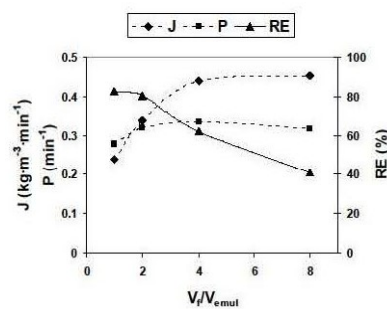


Figure 8. Effect of feed phase/emulsion phase volume ratio on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The effect of the permeate phase/membrane phase volume ratio on the removal of Cu(II) was studied at a constant feed phase/emulsion phase volume ratio. The results showed that the removal of Cu(II) increased as the volume ratio increased to one, while higher ratios led to a decrease in Cu(II) removal (Figure 9). This may be explained by the fact that the increase of the internal aqueous phase volume produces two contrary effects: (i) an increase in both the viscosity of the emulsion phase (producing an increase in the size of the emulsion droplets and, consequently, a decrease of the mass transfer surface area) and the emulsion breakage, which leads to a decrease of the removal efficiency; and (ii) an increase in the amount of stripping agent in the product phase at a constant amount of Cu(II) in the feed phase, which increases the stripping driving force, delaying the accumulation of the Cu(II)-BA complex in the membrane phase [40] and leading to an increase in the removal efficiency. The overall result of these two effects was an increase in the Cu(II) removal as the volume ratio increased to one, but a decrease at higher volume ratios.

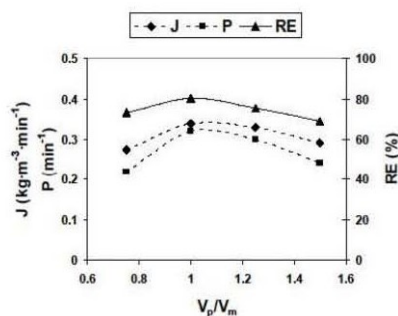


Figure 9. Effect of permeate phase/membrane phase volume ratio on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

The emulsification time and emulsification rate had no significant effect on the removal of Cu(II), as can be seen in Figure 10. This can be explained if we assume that the expected decrease in Cu(II) removal caused by the slight increase in the emulsion breakage when the emulsification time and emulsification rate are increased is counteracted by a slight increase in the removal efficiency, the result being no significant effect on Cu(II) removal. Whatever the case, the removal was slightly higher for a 5 min emulsification time and a 2700 rpm emulsification rate.

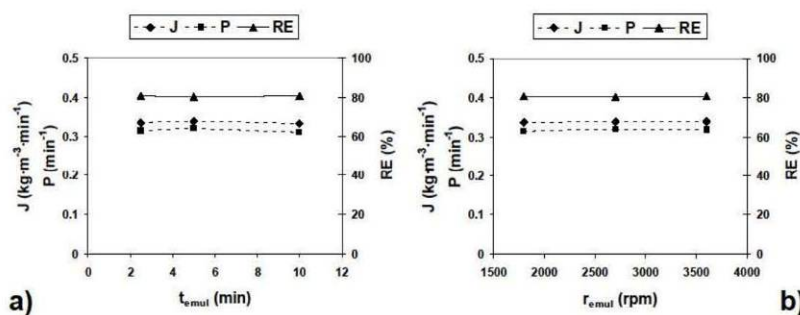


Figure 10. Effect of emulsification time (a) and emulsification rate (b) on Cu(II) flux (J), permeability (P) and removal efficiency (RE). Value of other parameters: typical experimental conditions.

3.2.3. Optimal Removal Conditions

From the results shown in Figures 3–10 and Table 2, it can be concluded that the optimal experimental conditions for Cu(II) removal from aqueous acetate buffer solutions by emulsion liquid membranes using a facilitated counter-transport mechanism with HBA as the carrier, protons as counter-ions (HCl as the stripping agent), Span 80 as the emulsifier and kerosene as the organic diluent are: 5.5 feed pH, 10 kg/m³ HBA concentration in the membrane phase, 18.250 kg/m³ HCl concentration in the permeate phase, 50 kg/m³ Span concentration in the membrane phase, 200 rpm stirring rate, 5 min emulsification time, 2700 rpm emulsification rate, 2:1 feed:emulsion volume ratio and 1:1 permeate:membrane volume ratio. In these optimal conditions, 80.3% of Cu(II) was removed in 15 min with an apparent initial flux and permeability of 0.3384 kg·m⁻³·min⁻¹ and 0.3208 min⁻¹, respectively.

4. Conclusions

We have described the removal of Cu(II) from aqueous acetate buffered solutions by emulsion liquid membranes using a facilitated counter-transport mechanism with benzoyl acetone as the carrier, HCl as the stripping agent, Span 80 as the emulsifier and kerosene as the organic diluent. The effects of different experimental conditions on the Cu(II) removal were studied in order to obtain the optimal removal conditions. Cu(II) removal increased by increasing the HCl concentration in the internal aqueous phase from 0.1 to 1.0 M, the surfactant concentration in the membrane phase from 0.5% to 5.0%, the stirring speed from 50 to 200 rpm, and the treatment and phase ratios up to one. Removal was slightly affected by changes in the emulsification time and emulsification speed. The initial apparent fluxes and permeabilities of Cu(II) through the liquid membrane in the different experimental conditions were also determined and were seen, in general, to follow a similar variation as that of Cu(II) removal. Optimal Cu(II) experimental/economical removal conditions were: 5.5 feed pH, 10 kg/m³ HBA concentration in the membrane phase, 18.250 kg/m³ HCl concentration in the permeate phase, 50 kg/m³ Span concentration in the membrane phase, 200 rpm stirring rate, 5 min emulsification time, 2700 rpm emulsification rate, 2:1 feed:emulsion volume ratio and 1:1 permeate:membrane volume ratio. In these optimal conditions, 80.3% of Cu(II) removal was attained in 15 min with an apparent initial flux and permeability of 0.3384 kg·m⁻³·min⁻¹ and 0.3208 min⁻¹, respectively.

Acknowledgments: This work has been partially supported by the Euro-Mediterranean Water Institute.

Author Contributions: Gerardo León and Loreto León conceived and designed the experiments; Gerardo León and Loreto León performed the experiments; Gerardo León, Carmen Pérez-Sirvent and Javier Senent analyzed the data; Gerardo León, Javier Senent and Carmen Pérez-Sirvent contributed reagents/materials/analysis tools; Gerardo León wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Gleick, P.H. Global fresh water resources: Soft-path solutions for the 21st century. *Science* **2003**, *302*, 524–528. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Liu, J.; Goyer, R.A.; Gualkes, M.P. Toxic effects of metals. In *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 7th ed.; Klaassen, C.D., Ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2007; pp. 931–980.
3. Bourgeois, W.; Burgess, J.E.; Stuets, R.M. On-line monitoring of wastewater quality: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *76*, 337–348. [[CrossRef](#)]
4. World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2004.
5. Awual, M.R.; Yaita, T.; El-Safty, S.A.; Shiwaku, H.; Suzuki, S.; Okamoto, Y. Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 322–330. [[CrossRef](#)]
6. Tofighy, M.A.; Mohammadi, T. Copper ions removal from water using functionalized carbon nanotubes-mullite composite as adsorbent. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *68*, 54–59. [[CrossRef](#)]
7. Strausak, D.; Mercer, J.F.B.; Dieter, H.H.; Stremmel, W.; Multhaup, G. Copper in disorders with neurological symptoms: Alzheimer's, Menkes, and Wilson diseases. *Brain Res. Bull.* **2001**, *55*, 175–185. [[CrossRef](#)]
8. US Environmental Protection Agency. *Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria-Copper 2007 Revision*; EPA-822-R-07-001; Office of Water/Office of Science and Technology: Washington, DC, USA, 2007.
9. Sampaio, R.M.M.; Timmers, R.A.; Xua, Y.; Keesman, K.J.; Lens, P.N.L. Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 256–265. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. El-Ashtouky, E.S.Z.; Andel-Aziz, M.H. Removal of copper from aqueous solutions by cementation in a bubble column reactor fitted with horizontal screens. *Int. J. Miner. Process.* **2013**, *121*, 65–69. [[CrossRef](#)]
11. Awual, M.R. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater. *Chem. Eng. J.* **2015**, *266*, 368–375. [[CrossRef](#)]
12. Wang, X.; Li, Y.; Li, H.; Yang, C. Chitosan membrane adsorber for low concentration copper ion removal. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *146*, 274–281. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Lee, C.G.; Lee, S.; Park, J.A.; Park, C.; Lee, S.G.; Kim, S.B.; An, B.; Yun, S.T.; Lee, S.H.; Choi, J.W. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. *Chemosphere* **2017**, *166*, 203–211. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Amimia, S.; Ray, M.B.; Margaritis, A. Copper ion removal by Acer saccharum leaves in a regenerable continuous-flow column. *Chem. Eng. J.* **2016**, *287*, 755–764. [[CrossRef](#)]
15. Park, S.H.; Cho, H.J.; Ryu, C.; Park, Y.K. Removal of copper(II) in aqueous solution using pyrolytic biochars derived from red macroalga *Porphyra tenera*. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *36*, 314–319. [[CrossRef](#)]
16. Taskin, O.S.; Kiskan, B.; Aksu, A.; Balkis, N.; Yagci, Y. Copper(II) removal from the aqueous solution using microporous benzidine-based adsorbent material. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 899–907. [[CrossRef](#)]
17. Ntimbani, R.N.; Simate, G.S.; Ndlovu, S. Removal of copper ions from dilute synthetic solution using staple ion exchange fibres: Equilibrium and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3143–3150. [[CrossRef](#)]
18. Wang, F.H.; Ji, Y.X.; Wang, J.J. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N¹,N²,N⁴,N⁵-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241–242*, 427–432. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Akbal, F.; Camc, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* **2011**, *269*, 214–222. [[CrossRef](#)]
20. Liu, Y.; Chen, J.; Cai, Z.; Chen, R.; Sun, Q.; Sun, M. Removal of copper and nickel from municipal sludge using an improved electrokinetic process. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 1008–1016. [[CrossRef](#)]

21. Rahimi, M.; Schoener, Z.; Zhu, X.; Zhang, F.; Gorski, C.A.; Logan, B.E. Removal of copper from water using a thermally regenerative electrodeposition battery. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *322*, 551–556. [CrossRef] [PubMed]
22. Ennigrou, D.J.; Ali, M.B.S.; Dhahbi, M. Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration. *Desalination* **2014**, *343*, 82–87. [CrossRef]
23. Ghaemi, N.; Daraei, P. Enhancement in copper ion removal by PPy@Al₂O₃ polymeric nanocomposite membrane. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *40*, 26–33. [CrossRef]
24. Lu, D.; Chang, Y.; Wang, W.; Xie, F.; Asselin, E.; Dreisinger, D. Copper and Cyanide Extraction with Emulsion Liquid Membrane with LIX 7950 as the Mobile Carrier: Part 1, Emulsion Stability. *Metals* **2015**, *5*, 2034–2047. [CrossRef]
25. León, L.; León, G.; Senent, J.; Guzmán, M.A. Kinetic study of Cu(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms. *Metals* **2016**, *6*, 212. [CrossRef]
26. Duan, H.; Wang, Z.; Yuan, X.; Wang, S.; Guo, S.; Yang, X. A novel sandwich supported liquid membrane for simultaneous separation of copper, nickel and cobalt in ammoniacal solution. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *173*, 323–329. [CrossRef]
27. Kislik, V.S. Introduction, General Description, Definitions and Classification. Overview. In *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical SEPARATION and Wastewater Treatment*; Kislik, V.S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 1–15.
28. Lende, A.B.; Kulkarni, P.S. Selective recovery of tungsten from printed circuit board recycling unit wastewater by using emulsion liquid membrane process. *J. Water Process Eng.* **2015**, *8*, 75–81. [CrossRef]
29. Noah, N.F.M.; Othman, N.; Jusoh, N. Highly selective transport of palladium from electroplating wastewater using emulsion liquid membrane process. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *64*, 134–141. [CrossRef]
30. Awual, M.R.; Hasan, M.M.; Khaleque, M.A.; Sheik, M.C. Treatment of copper containing wastewater by a newly developed ligand based facial conjugate materials. *Chem. Eng. J.* **2016**, *288*, 368–376. [CrossRef]
31. Awual, M.R. New type mesoporous conjugate material for selective optical copper(II) ion monitoring & removal from polluted water. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 85–94.
32. León, G. Facilitated transport. In *Encyclopedia of Membranes*, 1st ed.; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016; pp. 763–764.
33. Gyves, J.; Rodríguez, E. Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2182–2202. [CrossRef]
34. Dâas, A.; Hamdaoui, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 973–981. [CrossRef] [PubMed]
35. Bouranene, S.; Samar, M.E.H.; Abbaci, A. Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. *Acta Chem. Slov.* **2003**, *50*, 663–675.
36. Kedari, C.S.; Pandit, S.S.; Parikh, K.J.; Tripathi, S.C. Removal of ²⁴¹Am from aqueous nitrate solutions by liquid surfactant membrane containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester as ion carrier. *Chemosphere* **2010**, *80*, 433–437. [CrossRef] [PubMed]
37. Abou-Nemech, I.; van Poteghem, A.P. Some aspects of emulsion instability on using sorbitan monooleate (SPAN 80) as a surfactant in liquid emulsion membranes. *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *62*, 420–421. [CrossRef]
38. Chakraborty, M.; Bhattacharya, C.; Datta, S. Emulsion liquid membranes: Definitions and classification, theories, module design, applications, new directions and perspectives. In *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separation and Wastewater Treatment*; Kislik, V.S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 141–199.
39. Kulkarni, P.S.; Mahajani, V.V. Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of Molybdenum from aqueous solutions. *J. Membr. Sci.* **2002**, *201*, 123–135. [CrossRef]
40. Ahmad, A.L.; Kusumastuti, A.; Derek, C.J.C.; Ooi, B.S. Emulsion liquid membranes for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 870–882. [CrossRef]
41. García, M.G.; Acosta, A.O.; Marchese, J. Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier. *Desalination* **2013**, *318*, 88–96. [CrossRef]



**III – RESUMEN GLOBAL DE
LOS RESULTADOS
OBTENIDOS**

III – RESUMEN GLOBAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En el estudio de la separación de Co(II) y Ni(II) utilizando membranas líquidas soportadas, preparadas mediante la técnica de ultrasonidos, un mecanismo de contra-transporte facilitado, con CYANEX 272 como agente transportador y ácido sulfúrico como agente liberador (protones como contraiones), se han logrado factores de separación veinte veces superiores a los descritos hasta ahora en la bibliografía y se han determinado las condiciones experimentales que optimizan esa separación mediante el cálculo del factor de separación a partir de los flujos de Co(II) y Ni(II) en las distintas condiciones experimentales estudiadas.

En la Figura 6, se representan los resultados obtenidos. En ella se observa que el factor de separación aumenta con el pH hasta un valor de 5.5 para después decrecer, disminuye de forma continua con el incremento de la concentración de Cyanex 272 en la fase membrana, disminuye muy ligeramente con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico en la fase producto, disminuye con el aumento de la velocidad de agitación de las fases alimentación y producto hasta 200 rpm, permaneciendo después constante, y disminuye con el incremento de la concentración de Co(II) y de Ni(II) en la fase alimentación. De acuerdo con ello, en el rango de valores estudiados de los distintos parámetros, las condiciones óptimas de la separación de Co(II) de Ni(II) son: pH 5.5 en la fase alimentación, 20 kg/m³ de Cyanex 272 en queroseno en la fase membrana, 5 kg/m³ de ácido sulfúrico en la fase producto, velocidad de agitación de las fases alimentación y producto de 50 rpm y 0.05 kg/m³ de concentración inicial de Co(II) y Ni(II) en la fase alimentación.

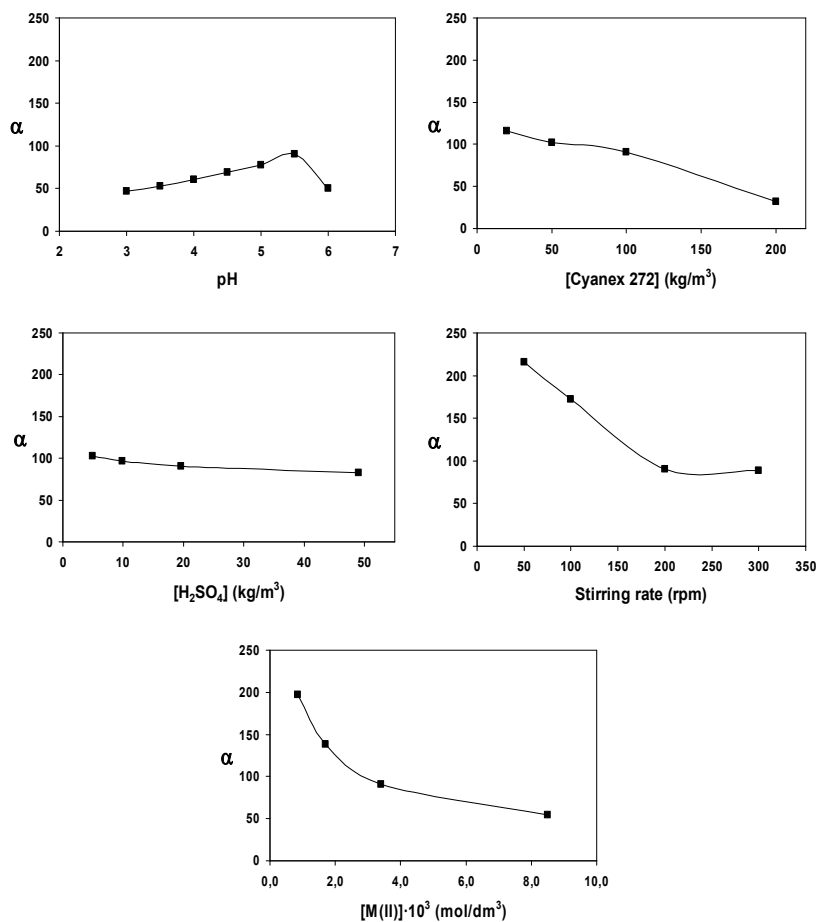


Figura 6. Influencia de los valores de los diferentes parámetros experimentales estudiados en el factor de separación Co(II)/Ni(II) (α)

Los resultados obtenidos en el estudio comparativo de la eliminación/recuperación de Cu(II) de disoluciones acuosas mediante membranas líquidas compactas, empleando distintos agentes transportadores y utilizando los mecanismos de co-transporte y contra-transporte facilitados con transportador se ilustra en la Figura.

En todos los casos, el flujo y la permeabilidad a través de la interfase alimentación/membrana es superior que el de la interfase membrana/producto, lo que apunta a una acumulación de Cu(II) en la fase membrana (en forma de

complejo con el agente transportador) que se confirma al observar que el porcentaje de Cu(II) eliminado de la fase alimentación es mayor que el recuperado en la fase producto. El porcentaje de Cu(II) acumulado en la fase membrana es similar en todos los casos (entre un 20% y un 30%), es decir no depende, de manera decisiva, ni del tipo de mecanismo de transporte, ni del agente transportador utilizado.

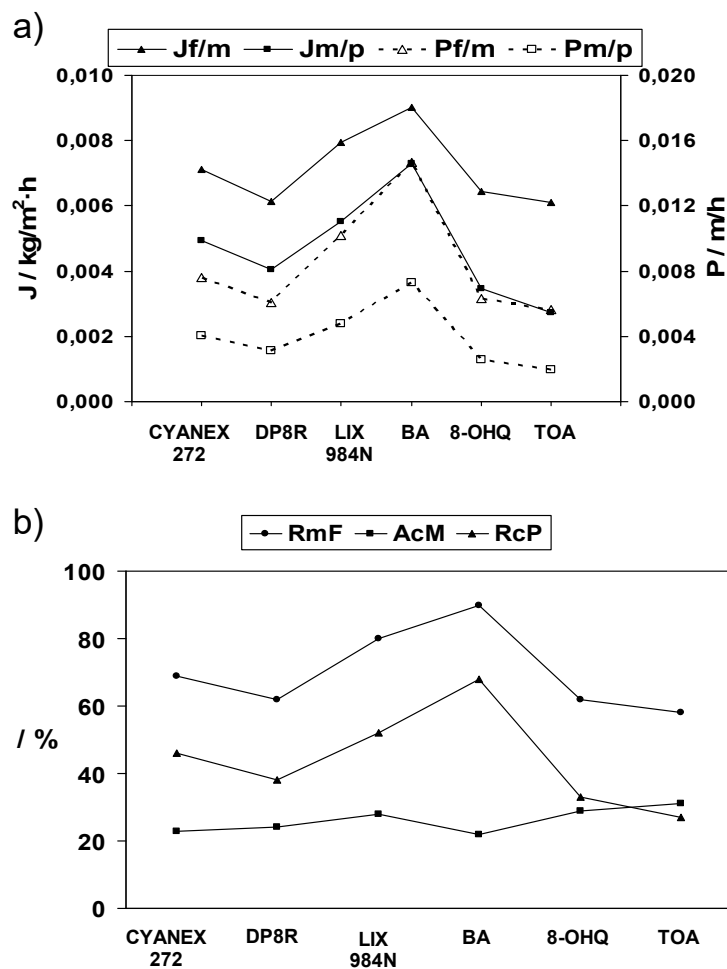


Figura 7. Valores de los distintos parámetros estudiados en la eliminación/recuperación simultánea de Cu(II) mediante membranas líquidas compactas utilizando distintos agentes transportadores.

Los valores más altos de flujo y de permeabilidad, a través tanto de la interfase alimentación/membrana como de la interfase membrana/producto, se obtienen para el caso del contra-transporte facilitado de Cu(II) con benzoilacetona como agente transportador y ácido sulfúrico como agente liberador, lo que se traduce en los mayores valores de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase producto.

Por el contrario, el co-transporte facilitado de Cu(II) con tri-n-octilamina como agente transportador e hidróxido amónico como agente liberador, es el que conduce a los peores resultados de transporte de Cu(II), como ponen de manifiesto los valores más bajos de flujo y permeabilidad a través de las dos interfases y los menores porcentajes de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase membrana.

El segundo mejor agente transportador para eliminar Cu(II) de la fase alimentación y recuperarlo en la fase producto es Lix 984N, que muestra mejores parámetros de transporte que Cyanex 272, DP8R y 8-hidroxi quinoleína, en ese orden decreciente de capacidad de eliminación/recuperación.

Al objeto de comprender mejor el proceso de eliminación/recuperación de los agentes transportadores estudiados, se ha llevado a cabo el estudio cinético del proceso de eliminación recuperación con los tres agentes transportadores no analizados previamente, en este sentido, en la bibliografía, y que son benzoilacetona, 8-hidroxiquinoleína y tri-n-octilamina.

La variación, con el tiempo, de las concentraciones reducidas (relación, en cada una de las fases, de la concentración en un instante determinado dividido por la concentración inicial en la fase alimentación) para los tres agentes transportadores, se muestra en la Figura 8. Puede observarse que en los tres casos, R_f decrece exponencialmente, R_p crece sigmoïdalmente y R_m presenta un máximo.

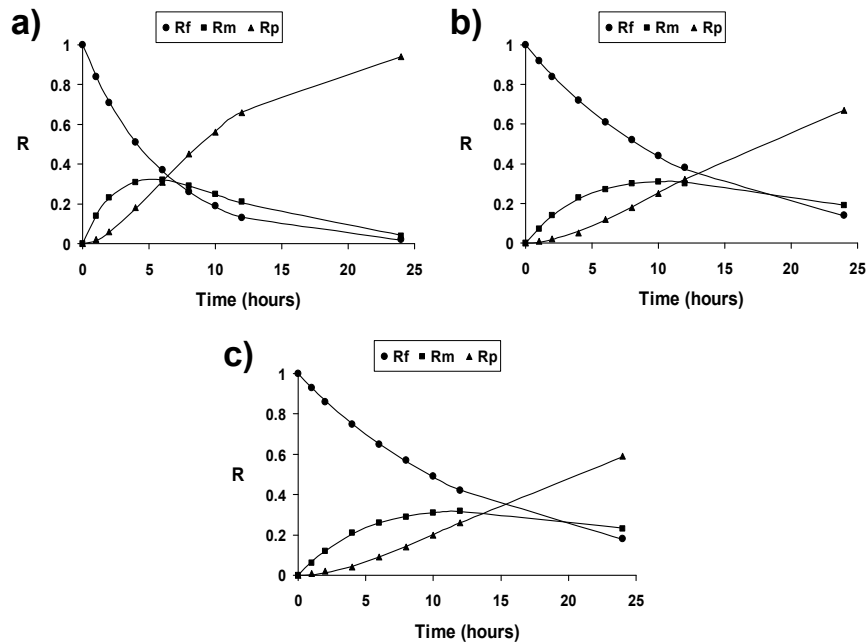


Figura 8. Dependencia con el tiempo de R_f en la fase alimentación, R_m en la fase membrana y R_p en la fase producto, en el contratransporte facilitado de Cu(II) utilizando (a) benzoiacetona, (b) 8-hidroxiquinoleina y (c) tri-n-octilamina como agentes transportadores. (Puntos, valores experimentales; líneas, valores del modelo).

Estos resultados indican que el transporte de Cu(II) sigue, en los tres casos, una cinética de dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden, la reacción de eliminación (de constante cinética k_1) y la de recuperación (de constante cinética k_2). La irreversibilidad se deduce del hecho de que R_f y R_m tienden a cero, mientras que R_p tiende a uno, lo que significa que el transporte de Cu(II) de la fase alimentación a la fase producto tiende a ser completo.

El análisis numérico de la variación de las concentraciones reducidas con el tiempo mediante ajuste no lineal permite determinar las constantes de velocidad y los flujos máximos del proceso de transporte para los distintos agentes transportadores estudiados (Tabla I) y modelizar el proceso de eliminación/recuperación. Igualmente se han calculado, y se incluyen en la tabla, los porcentajes de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase producto.

Tabla 1. Contantes de velocidad de de los procesos de eliminación (k_1) y de liberación (k_2), flujos máximos (J_{max}), eficiencia de eliminación (EE) y eficiencia de liberación (SE) en el transporte acoplado de Cu(II) utilizando diferentes agentes transportadores.

Mecanismo	Transportador	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	J_{max} (h)	EE (%)	SE (%)
Contra-transporte	HBA	0.1679	0.2151	0.0696	98.1	96.1
Contra-transporte	HOQ	0.0825	0.1143	0.0354	85.9	77.9
Co-transporte	(Oct ₃ N)	0.0716	0.0961	0.0303	81.8	71.8

Los datos indicados en la Tabla 1 confirman que la máxima eficacia del proceso de eliminación/recuperación simultánea de Cu(II) de las disoluciones acuosas se obtiene mediante el mecanismo de contra-transporte facilitado que utiliza benzoilacetona como agente transportador y ácido sulfúrico como agente liberador (protones como contraiones), ya que tiene los valores más altos de las constantes de velocidad y da lugar a los mayores valores de flujo máximo, porcentaje de eliminación y porcentaje de recuperación. Por el contrario, los valores mas bajos de las constantes de velocidad, del flujo máximo y de los porcentajes de eliminación y recuperación de Cu(II) se obtienen en el caso del co-transporte facilitado de Cu(II) que utiliza tri-n-octilamina como agente transportador e hidróxido amónico como agente liberador.

Estas diferencias deben ser resultado de diferencias en los coeficientes de difusión de los complejos Cu(II)-transportador a través de la fase membrana y de diferencias en las constantes de formación/destrucción de de esos complejos.

Se ha comprobado la existencia de una buena correlación entre los valores de los porcentajes de eliminación y los de la constante cinética de la reacción de eliminación ($R^2 = 0.98$) y entre los valores de los porcentajes de recuperación y los de la constante cinética de la reacción de recuperación ($R^2 = 0.99$). Igualmente se ha comprobado un buen ajuste de los datos experimentales y los del modelo.

Una vez comprobado, mediante el uso de membranas líquidas compactas, que la benzoilacetona es el agente transportador que conduce a los mejores resultados de eliminación/recuperación de Cu(II) de las disoluciones acuosas, se ha realizado un estudio de la optimización del uso de este agente transportador en su eliminación mediante el uso de membranas líquidas en emulsión. Para ello se ha estudiado la influencia que sobre la estabilidad de la membrana y sobre la

eficacia de la eliminación de Cu(II) tiene el valor de distintos parámetros experimentales: pH de la alimentación (pH_f , 4.0 a 5.5), concentración de agente liberador ([HCl], 1.825 a 36.500 kg/m³) en la fase producto, concentración de agente transportador ([HBA], 1 a 50 kg/m³) y de surfactante ([Span 80], 5 a 100 kg/m³) en la fase membrana, relaciones de volumen fase alimentación/fase emulsión (V_f/V_{emul} , 1 a 8) y fase producto/fase membrana (V_p/V_m , 0.75 a 1.50), tiempo (t_{emul} , 2.5 a 10.0 min.) y velocidad (r_{emul} , 900 a 2700 rpm) de emulsificación utilizados en la preparación de la emulsión primaria y velocidad de agitación sistema fase alimentación/fase emulsión (r_{emul} , 50 a 300 rpm).

Se ha estudiado en primer lugar la estabilidad de la membrana, analizando el porcentaje de ruptura en las distintas condiciones experimentales utilizadas. En la Tabla 2 se indican las condiciones experimentales utilizadas (parámetros y valores de los mismos) y los porcentajes de ruptura producidos en cada una de esas condiciones experimentales.

Tabla 2. Porcentajes de ruptura (B%), a los 30 minutos, de membranas líquidas en emulsión preparadas en distintas condiciones experimentales (* valores estándar).

Parámetro	Valor	B(%)	Parámetro	Valor	B(%)
Feed pH	4.0	0.8	[HCl] (kg/m ³)	1.825	0.5
	4.5	0.9		3.650	0.8
	5.0	0.9		18.250*	0.9
	5.5*	0.8		36.500	4.2
[HBA] (kg/m ³)	1	0.8	[Span 80] (kg/m ³)	5	4.1
	5	0.8		10	2.8
	10*	0.9		50*	0.9
	20	1.3		100	0.3
r_{stir} (rpm)	50	0.6	V_f/V_{emul}	1	2.5
	100	0.8		2*	0.9
	200*	0.9		4	0.6
	300	3.7		8	0.4
V_p/V_m	0.75	0.4	t_{emul} (min)	2.5	0.6
	1.00*	0.9		5.0*	0.9
	1.25	1.8		10.0	2.2
	1.50	2.3		1800	0.7
			r_{emul} (rpm)	2700*	0.8
				3600	0.9

Los resultados muestran porcentajes de ruptura inferiores al 3% en la mayor parte de las condiciones experimentales utilizadas. Solo altas concentraciones de ácido clorhídrico en la fase producto, bajas concentraciones de emulsionante (Span 80) en la fase membrana y elevadas velocidades de agitación del sistema alimentación-emulsión primaria, producen valores superiores al 3%. Las razones de los elevados porcentajes de ruptura en estos tres casos son la hidrólisis de los enlaces éster del emulsionante a altas concentraciones de ácido clorhídrico (que desestabiliza la emulsión), el incremento de la tensión superficial entre la fase producto y la fase membrana a bajas concentraciones de emulsionante en esa fase membrana, y la ruptura de los glóbulos de emulsión a altas velocidades de agitación, como consecuencia del impacto entre ellos, con el núcleo de agitación empleado y con la superficie de la pared de la célula de separación.

Para optimizar la eficacia del proceso de eliminación de Cu(II), se han analizado como parámetros significativos los flujos y las permeabilidades aparentes iniciales y el porcentaje de eliminación (eficacia de la eliminación).

El flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la membrana y, consecuentemente, la eficacia de su eliminación de Cu(II), aumentan al aumentar el pH de la alimentación de 4.0 a 5.5 (no se estudiaron valores de pH superiores al empezar a precipitar el hidróxido cúprico a pH 6), como consecuencia del incremento del gradiente de concentración de protones entre la fase producto y la fase alimentación, que constituye la fuerza conductora del proceso de transporte.

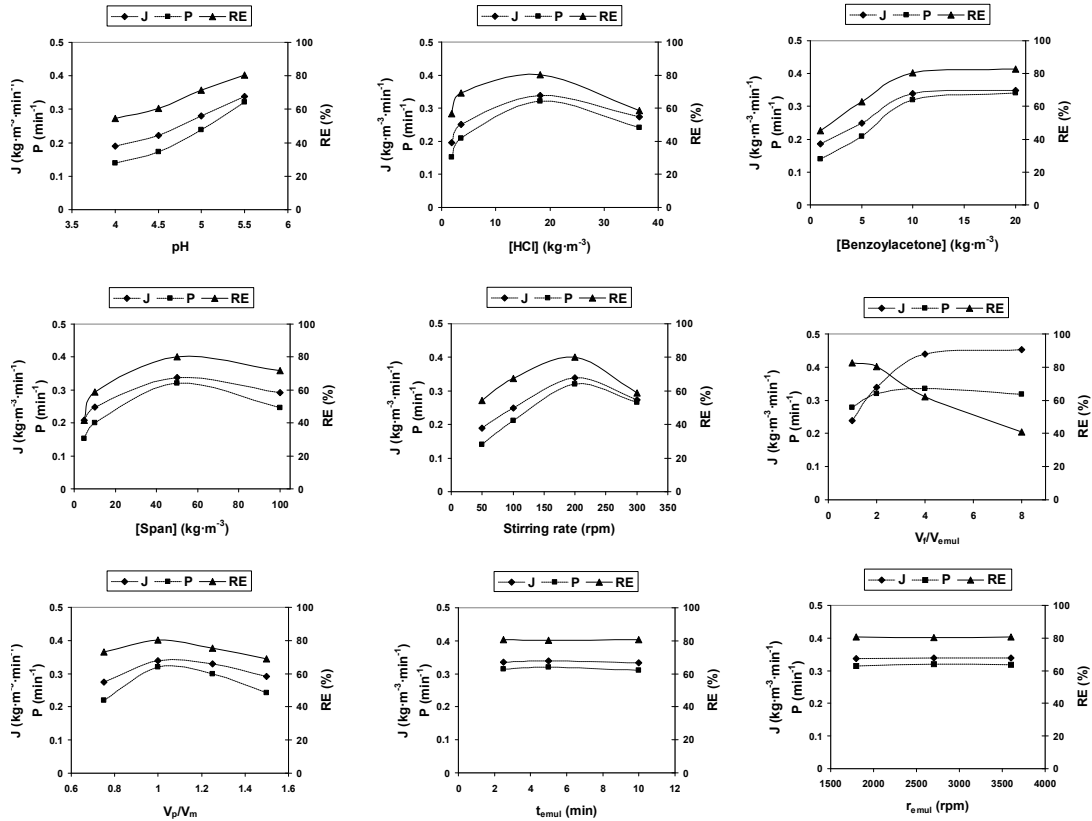


Figura 9. Influencia de los valores de los diferentes parámetros experimentales en el flujo (J) y la permeabilidad (P) aparentes de Cu(II) a través de la membrana y en la eficiencia de la eliminación (RE).

Igualmente, y por la misma causa, el valor de los citados parámetros aumenta al aumentar la concentración de HCl en la fase producto de 1.825 a 18.250 kg/m³. Sin embargo, un incremento superior de la concentración de HCl produce una disminución de flujo, permeabilidad y eficacia de la eliminación, debido tanto al aumento de la viscosidad de la emulsión, que produce un aumento del tamaño de los glóbulos de emulsión (disminuyendo la superficie de transferencia de materia), como a la disminución de la estabilidad de la emulsión, producida por la hidrólisis parcial del Span 80, que reduce sus propiedades emulsionantes.

El aumento de la concentración de benzoylacetona entre 1 y 10 kg/m³ da lugar a un incremento del flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la

membrana y de su eficacia de eliminación, debido a la existencia de mayor número de moléculas de agente transportador que pueden formar complejo con el Cu(II) en la interfase alimentación/membrana y, en consecuencia, de un mayor número de moléculas de complejo formadas: Ello incrementa su gradiente de concentración a través de la membrana, favoreciendo su difusión a través de la misma hacia la interfase membrana/producto. Un mayor incremento de la concentración de benzoylacetona no tiene efecto significativo en el transporte, debido a que el efecto que produce el aumento del número de moléculas de agente transportador, se ve neutralizado por el aumento que se produce en la viscosidad de la emulsión, lo que genera un aumento del tamaño de los glóbulos de emulsión que conduce a una disminución de la superficie de transferencia de materia y, en consecuencia, a una disminución del transporte del Cu(II)

El aumento de la concentración de surfactante entre 5 y 50 kg/m³ produce un aumento del flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la membrana y a una mayor eficacia en su eliminación, debido a la reducción de la tensión entre fases que genera glóbulos de emulsión más pequeños, con lo que se incrementa el área de transferencia de materia y el transporte. Aumentos superiores de la concentración de surfactante conducen a una ligera disminución del transporte de Cu(II), debido a que el efecto que se acaba de reseñar se ve neutralizado por el aumento de la viscosidad de la emulsión, que favorece glóbulos de emulsión de mayor tamaño, con menor área de transferencia de materia, y por el incremento del espesor de la fase membrana, que aumenta la resistencia al transporte del Cu(II).

El flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de fase membrana y su eficacia de eliminación de la fase alimentación aumentan al aumentar entre 50 y 200 rpm la velocidad de agitación utilizada para mezclar las fases alimentación y emulsión, debido a la formación de glóbulos de emulsión más pequeños y, por tanto, al aumento del área de transferencia de materia entre las fases alimentación y membrana. Aumentos superiores de la velocidad de agitación conducen a la ruptura de los glóbulos de emulsión, como consecuencia, como ya se dijo al estudiar la estabilidad de la membrana, del impacto entre ellos, con el núcleo de agitación empleado y con la superficie de la pared de la célula de separación.

El análisis del efecto de la relación de volumen alimentación/emulsión sobre el transporte de Cu(II) y su eficacia de eliminación de la fase alimentación se ha estudiado, a valor constante de la relación de volumen producto/membrana, modificando el volumen de la fase alimentación y manteniendo constante el de la emulsión. El flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la membrana aumentan significativamente al incrementar la relación de volumen de 1 a 4, pero aumenta solo ligeramente cuando esa relación se incrementa de 4 a 8. Esta variación puede explicarse teniendo en cuenta que al aumentar la relación, aumenta el número de iones Cu(II) que pueden ser transportados, pero no aumenta ni el número de moléculas de agente transportador en la fase membrana, ni el de agente liberador en la fase producto. Además, disminuye la eficacia de la eliminación (porcentaje de iones Cu(II) eliminados del total de iones Cu(II) presentes en la fase alimentación), como consecuencia de que el aumento del número de iones Cu(II) que pueden ser eliminados de la fase alimentación (producido por el aumento del volumen de fase alimentación) es mayor que el del aumento de iones Cu(II) que son realmente transportados/liberados por un número constante de moléculas tanto de agente transportador en la fase membrana, como de agente liberador en la fase producto.

El análisis del efecto de la relación de volumen producto/emulsión sobre el transporte de Cu(II) y su eficacia de eliminación de la fase alimentación se ha estudiado, a valor constante de la relación de volumen alimentación/emulsión. El flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la membrana líquida y la eficacia de su eliminación de la fase alimentación aumentan al aumentar la relación de volumen producto/membrana has el valor 1, disminuyendo a valores de más altos de esa relación. Este hecho puede explicarse a partir de los dos efectos contrarios que el aumento del volumen de la fase producto tiene. Por un lado el incremento tanto de la viscosidad (generándose glóbulos de emulsión de mayor tamaño y, en consecuencia menores áreas de transferencia de materia), como de la ruptura de la emulsión (que disminuye el transporte del Cu(II)). Por otro, el aumento de la cantidad de agente liberador en la fase producto, que aumenta el gradiente de concentración de protones entre la fase producto y la fase alimentación, es decir, la fuerza conductora del proceso de transporte, lo que impide la acumulación del

complejo Cu(II)-BA en la fase membrana, aumentando la eficacia de la eliminación del Cu(II).

El tiempo y la velocidad de emulsificación no tienen efecto significativo alguno ni en el flujo y la permeabilidad del Cu(II) a través de la membrana, ni en la eficacia de su eliminación de la fase alimentación.

De acuerdo con todo ello, puede afirmarse que las condiciones óptimas económico/experimentales para la eliminación de Cu(II) de disoluciones acuosas (de pH regulado con acetato/ácido acético) mediante membranas líquidas compactas utilizando un mecanismo de contra-transporte facilitado, con benzolacetona como agente transportador y HCl como agente liberador (protones como contraiones), Span 80 como agente emulsionante y queroseno como fase orgánica, son: pH de la fase alimentación 5.5, concentración de benzoilacetona 10 kg/m³, concentración de ácido clorhídrico 18.250 kg/m³, concentración de Span en la fase membrana 50 kg/m³, velocidad de agitación del sistema alimentación/emulsión primaria 200rpm, relación de volumen alimentación/emulsión 2:1, relación de volumen producto/membrana 1:1, tiempo de emulsificación 5 minutos y velocidad de emulsificación 2700 rpm. En estas condiciones óptimas se elimina un 80.3% del Cu(II) de la fase alimentación en 15 minutos, siendo el flujo y la permeabilidad aparente del proceso de transporte a través de la membrana de 0.3384 kg·m⁻³·min⁻¹ and 0.3208 min⁻¹, respectivamente.

IV - CONCLUSIONES

IV – CONCLUSIONES

1. Se ha estudiado la separación de Co(II) y Ni(II) utilizando membranas líquidas soportadas, preparadas mediante la técnica de ultrasonidos, y CYANEX 272 como agente transportador, a través de un mecanismo de contra-transporte facilitado con ácido sulfúrico como agente liberador (protones como contraiones).

Los factores de separación obtenidos son veinte veces superiores a los descritos hasta ahora en la bibliografía, siendo los flujos de cobalto del orden de cien veces superiores a los de Ni(II) en todas las condiciones experimentales estudiadas.

Se han determinado los valores de los parámetros experimentales (pH de la fase alimentación, concentración de Cyanex 272 en la fase membrana, concentración de ácido sulfúrico en la fase producto, velocidad de agitación de las fases alimentación y producto y concentración inicial de Co(II) y Ni(II) en la fase alimentación) que optimizan esa separación mediante el cálculo del factor de separación a partir de los flujos de Co(II) y Ni(II) en las distintas condiciones experimentales estudiadas. Las condiciones óptimas para separar el Co(II) del Ni(II) son: pH 5.5 en la fase alimentación, 20 kg/m³ de Cyanex 272 en queroseno en la fase membrana, 5 kg/m³ de ácido sulfúrico en la fase producto, velocidad de agitación de las fases alimentación y producto de 50 rpm y 0.05 kg/m³ de concentración inicial de Co(II) y Ni(II) en la fase alimentación.

2. Se ha llevado a cabo un estudio comparativo del proceso de eliminación/recuperación simultáneo de Cu(II) de disoluciones acuosas mediante mecanismos de co-transporte y contra-transporte facilitados, utilizando seis agentes transportadores distintos, tri-n-octilamina (co-transporte) y bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis(2,2,4-trimetilpentil) fosfínico (CYANEX 272), mezcla al 50% de 5-nonilsalicil aldoxima y 2-hidroxi-5-nonil acetofenonil oxima (LIX 984N), 8-hydroxiquinoleina y benzoilacetona (contra-transporte).

Para determinar la eficacia de los distintos mecanismos y agentes transportadores empleados, se han determinado los flujos y las permeabilidades,

a través de las interfases alimentación/membrana y membrana/producto, y los porcentajes de Cu(II) eliminado de la fase alimentación y recuperado en la fase producto.

En todos los casos, el flujo y la permeabilidad a través de la interfase alimentación/membrana son superiores que los de la interfase membrana/producto, lo que demuestra una acumulación de Cu(II) en la fase membrana (en forma de complejo con el agente transportador), confirmada por el mayor porcentaje de Cu(II) eliminado de la fase alimentación que el recuperado en la fase producto. El porcentaje de Cu(II) acumulado en la fase membrana es similar en todos los casos.

Los valores más altos de flujo y permeabilidad, a través tanto de la interfase alimentación/membrana como de la interfase membrana/producto, se obtienen para el caso del contra-transporte facilitado de Cu(II) con benzoilacetona con agente transportador, lo que conduce a los mayores valores de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación (80%) y de su recuperación en la fase producto (65%).

El segundo mejor agente transportador para eliminar Cu(II) de la fase alimentación y recuperarlo en la fase producto es Lix 984N, que muestra mejores parámetros de transporte que Cyanex 272, que DP8R y que 8-hidroxi quinoleína, en ese orden decreciente de capacidad de eliminación/recuperación.

El co-transporte facilitado de Cu(II) con tri-n-octilamina como agente transportador e hidróxido amónico como agente liberador, es el que conduce a los peores resultados del transporte de Cu(II), como ponen de manifiesto los valores más bajos de flujo y permeabilidad a través de las dos interfases y los menores porcentajes de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase membrana.

3. Se ha realizado igualmente el estudio cinético del contra-transporte facilitado utilizando benzoilacetona y 8-hidroxiquinoleína y del co-transporte facilitado utilizando tri-n-octilamina. Se ha considerado que ambos transportes siguen una cinética de dos reacciones consecutivas irreversibles de primer orden, la reacción de eliminación (de constante cinética k_1) y la de recuperación (de constante cinética k_2). Esta hipótesis se ha visto confirmada por el hecho de que

las concentraciones reducidas en la fase alimentación (R_i) y en la fase membrana (R_m) tienden a cero, mientras que la concentración reducida en la fase producto (R_p) tiende a uno, lo que significa que el transporte de Cu(II) de la fase alimentación a la fase producto tiende a ser completo.

El análisis numérico de la variación de las concentraciones reducidas con el tiempo, mediante ajuste no lineal, permite determinar las constantes de velocidad y los flujos máximos del proceso de transporte para los distintos agentes transportadores estudiados. Igualmente se han calculado los porcentajes de eliminación de Cu(II) de la fase alimentación y de su recuperación en la fase producto.

La máxima eficacia del proceso de eliminación/recuperación simultánea de Cu(II) de las disoluciones acuosas se obtiene mediante el mecanismo de contra-transporte facilitado que utiliza benzoilacetona como agente transportador, con los valores más altos de las constantes de velocidad, del flujo máximo y de los porcentajes de eliminación y de recuperación.

Por el contrario, los valores más bajos de todos estos parámetros se obtienen en el caso del co-transporte facilitado de Cu(II) que utiliza tri-n-octilamina como agente transportador e hidróxido amónico como agente liberador.

Estas diferencias deben ser resultado de diferencias en los coeficientes de difusión de los complejos Cu(II)-transportador a través de la fase membrana y de diferencias en las constantes de formación/destrucción de esos complejos.

Finalmente, se ha comprobado la existencia de una buena correlación entre los valores de los porcentajes de eliminación y los de la constante cinética de la reacción de eliminación ($R^2 = 0.98$) y entre los valores de los porcentajes de recuperación y los de la constante cinética de la reacción de recuperación ($R^2 = 0.99$). Igualmente se ha comprobado un buen ajuste de los datos experimentales y los del modelo.

4. Comprobado, mediante el uso de membranas líquidas compactas, que el contra-transporte facilitado con benzoilacetona como agente transportador es el que conduce a los mejores resultados, se ha realizado un estudio de la optimización del uso de este agente transportador en membranas líquidas en emulsión. Para ello se ha estudiado la influencia, tanto sobre estabilidad de la

membrana líquida en emulsión, como sobre la eficacia de la eliminación de Cu(II), de distintos parámetros experimentales: pH de la alimentación, concentración de agente liberador en la fase producto, concentraciones de agente transportador y de surfactante en la fase membrana, relaciones de volumen fase alimentación/fase emulsión y fase producto/fase membrana, tiempo y velocidad de emulsificación utilizados en la preparación de la emulsión primaria y velocidad de agitación sistema fase alimentación/fase emulsión.

Como parámetros de análisis de los resultados experimentales se han empleado el porcentaje de ruptura de la emulsión (para analizar la estabilidad de la membrana líquida en emulsión) y los flujos y las permeabilidades aparentes iniciales y el porcentaje de eliminación (para analizar eficacia de la eliminación de Cu(II)).

En la mayor parte de las condiciones experimentales utilizadas se obtienen porcentajes de ruptura inferiores al 3% en. Solo altas concentraciones de ácido clorhídrico en la fase producto, bajas concentraciones de emulsionante (Span 80) en la fase membrana y elevadas velocidades de agitación del sistema alimentación-emulsión primaria, producen valores superiores al 3% en el porcentaje de ruptura. Ello es debido, respectivamente, a la hidrólisis de los enlaces éster del emulsionante a altas concentraciones de ácido clorhídrico, al incremento de la tensión superficial entre la fase producto y la fase membrana a bajas concentraciones de emulsionante en esa fase membrana, y a la ruptura de los glóbulos de emulsión a altas velocidades de agitación, como consecuencia del impacto entre ellos, con el núcleo de agitación empleado y con la superficie de la pared de la célula de separación.

Las condiciones óptimas económico/experimentales para la eliminación de Cu(II) de sus disoluciones acuosas (de pH regulado con acetato/ácido acético) mediante membranas líquidas compactas utilizando un mecanismo de contra-transporte facilitado, con benzoilacetona como agente transportador y HCl como agente liberador (protones como contraiones), Span 80 como agente emulsionante y queroseno como fase orgánica, son: pH de la fase alimentación 5.5, concentración de benzoilacetona 10 kg/m³, concentración de ácido clorhídrico 18.250 kg/m³, concentración de Span en la fase membrana 50 kg/m³, velocidad de agitación del sistema alimentación/emulsión primaria 200rpm, relación de

volumen alimentación/emulsión 2:1, relación de volumen producto/membrana 1:1, tiempo de emulsificación 5 minutos y velocidad de emulsificación 2700 rpm. En estas condiciones óptimas se elimina un 80.3% del Cu(II) de la fase alimentación en 15 minutos, siendo el flujo y la permeabilidad aparente del proceso de transporte a través de la membrana de $0.3384 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ and 0.3208 min^{-1} , respectivamente.

V – BIBLIOGRAFÍA

V – BIBLIOGRAFÍA

Ahmad, A.L., Ooi, B.S. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 257-263.

Aji, B.A., Yavuz, Y., Savaş Koparal, A. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 86 (2012) 248–254.

Akbal, F., Camc, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 269 (2011) 214-222.

Araki, T., Tsukube, H. *Liquid membranes: Chemical Applications*. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida (1990).

Azapagic, A., Perdan, S., Clift, R. *Sustainable Development in Practice: Case Studies for Engineers and Scientists*. John Wiley & Sons, Chichester (2004).

Awual, M.R., Yaita, T., El-Safty, S.A., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y. Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent. *Chemical. Engineering. Journal* 221 (2013) 322–330.

Bartsch, R.A., Way, J.D. *Chemical Separations with Liquid Membranes*. ACS Symposium Series Volume 642, American Chemical Society, Washington (1996)

Bouranene, S., Samar, M.E.H., Abbaci, A. Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. *Acta Chimica Slovenica* 50 (2003) 663-675.

Bourgeois, W., Burgess, J.E., Stuetz, R.M., On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76 (1991) 337-348.

Cholico-Gonzalez, D., Chagnes, A., Cote, G., Avila-Rodriguez, M. Separation of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions by bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl (tetradecyl)

phosphonium chloride (Cyphos) as solvent. *Journal of Molecular Liquids* 209 (2015) 203-208.

Cobalt Development Institute. 2015 Production Statistics. *Cobalt News*, 16 (2016) 3-5.

Cote, G. Hydrometallurgy of strategic materials, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 18 (2000) 703-727.

Dâas, A., Hamdaoui, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 973-981.

Djoudi, W., Aissani-Benissad, F., Bourouina-Bacha, S. Optimization of copper cementation by iron using central composite design experiments. *Chemical Engineering Journal* 233 (2007) 1-6.

Flett, D.S. Cobalt–nickel separation in hydrometallurgy: a review. *Chemistry for Sustainable Development* 12 (2004) 81-91

Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.

Hachemaoui, A., Belhamel, K. Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membrane using Cyanex 301 as extractant. *International Journal of Mineral Processing* 161 (2017) 7-12.

Halwachs, W., Schügerl, K. The liquid membrane technique: a promising extraction technique. *Int. Chem. Eng.*, 20 (1980) 519-528.

Harmsen, J.H.M., Roes, A.L., Patel, M.K. The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios. *Energy* 50 (2013) 62-73.

He, D., Ma, M., Zhao, Z. Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *Journal of Membrane Science* 169 (2000) 53-59.

Hereijgers, J., Vandermeersch, T., Van Oeteren, N., Breugelmans, T., De Malsche, W. Separation of Co(II)/(Ni(II) with Cyanex 272 using a flat membrane microcontactor: Stripping kinetics study, upscaling and continuous operation. *Chemical Engineering Research and Design* 111 (2016a) 305-315.

Hereijgers, J., Vandermeersch, T., Van Oeteren, Verelst, H., Song, H., Cabooter, D., N., Breugelmans, T., De Malsche, W. Separation of Co(II)/(Ni(II) with Cyanex 272 using a flat membrane microcontactor. *Journal of Membrane Science* 499 (2016b) 370-378.

Heuss-Aßbichler, S., John, M., Klapper, D., Bläß, U.W. Gennadii Kochetov, Recovery of copper as zero-valent phase and/or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. *Journal of Environmental Management* 181 (2016) 1-7.

Ho, W. S. W. Sirkar, K.K. *Membrane Handbook*. Van Nostram Reinhold. New York (1993).

Hor, M., Riad, A., Benijjar, A., Lebrum, L., Hlaïbi, M. Technique of supported liquid membranes (SLMs) for the facilitated transport of vanadium ions (VO₂⁺). Parameters and mechanism on the transport. *Desalination* 255 (2010) 188-195.

Kapusca J.P.T. Cobalt production and markets: A brief overview. *Cobalt: Winning, Recycling, and Applications* 7 (2007) 9-12.

Kazeminezhad, I., Mosivand, S. Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017) 84-92.

Kedari, C.S., Pandit, S.S., Parikh, K.J., Tripathi, S.C. Removal of ²⁴¹Am from aqueous nitrate solutions by liquid surfactant membrane containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester as ion carrier. *Chemosphere* 80 (2010) 433-437.

Khandegar, V., Saroha, A.K.. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluente: a review. *Journal of Environmental Management* 128 (2013) 949-963.

Kislik, V.S. *Liquid Membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*. Elsevier Amsterdam (2010).

Kursunoglu, S., Ichlas, Z.T., Kaya, M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy* 169 (2017) 135-141.

León, G. Apuntes asignatura Tecnologías Avanzadas de Separación (tema Procesos de Membrana). Máster en Ingeniería Ambiental y de Procesos Sostenibles. Universidad Politécnica de Cartagena (2015).

León, G. Facilitated transport. *Encyclopedia of Membranes*. Springer. Germany (2016) 763.

León, G., Guzmán, M.A. Facilitated transport of valine through bulk liquid membranes containing Aliquat 336: A kinetic study. *Desalination and Water Treatment* 27 (2011) 114-119.

León G., Martínez G., Guzmán M.A., Moreno J.I., Miguel B., Fernández-López J.A. Increasing stability and transport efficiency of supported liquid membranes through a novel ultrasound-assisted preparation method: Its application to cobalt(II) removal. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 650-654.

Li, N.N. Facilitated transport through liquid membranes – an extended abstract. *Journal of membrane Science* 3 (178) 265 – 269.

Liu, J., Goyer, R.A., Gualkes, M.P. Toxic effects of metals. In Casarett & Doull's *Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 7th ed.; Klaassen, C.D., Ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, (2007) 931-980.

Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., Razmi, A. Separation of copper ions by electrodialysis using Taguchi experimental design. *Desalination* 169 (2004) 21-31.

Mubaroka, M.Z., Hanifa, L.I. Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10. *Procedia Chemistry* 19 (2016) 743-750.

Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Netherland (1992).

Muthuraman, G., Palanivelu, K. Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane. *Dyes and Pigments* 70 (2006) 99-104.

Ntimbani, R.N., Simate, G.S., Ndlovu, S. Removal of copper ions from dilute synthetic solution using staple ion exchange fibres: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2015) 3 1258-1266.

Parhi, P.K., Sarangi, K. Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and CYANEX 272. *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 169-174.

Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47 (2013) 3931–3946.

Sarı, A.; Çıtak, D.; Tuzen, M.; Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 521-527.

Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P., Singh, R.K. Improved techniques in liquid membrane separations: An overview. *Separation and Purification Reviews* 27 (1998) 213-298.

Szpakowska, M., Nagy, O.B. Membrane material effect on copper coupled transport through liquid membranes. *Journal of Membrane Science* 64 (1991) 129-143.

Tofighy, M.A., Mohammadi, T. Copper ions removal from water using functionalized carbon nanotubes–mullite composite as adsorbent. *Materials Research Bulletin* 68 (2015) 54-59.

US Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria document: copper. EPA 440/y5-84-031. Office of Regulations and Standards, Criteria and Standards Division, Washington, DC, 1985.

Veeken, A.H.M., De Vries, S., Van der Mark, A., Rulkens, W.H., Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. *Separation Science and Technology* 38 (2003) 1-19.

Vitt M.E., Ho W.S.W., Li, N.N. Liquid membranes. In: Drioli E, Giorno L (eds) *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 1st edn. Elsevier, Amsterdam, vol 4 (2010) 79-106

Wang, F.H., Ji, Y.X., Wang, J.J. Synthesis of heavy metal chelating agent with four chelating groups of N1, N2, N4, N5-tetrakis (2-mercaptoethyl) benzene-1,2,4,5-tetracarboxamide (TMBTCA) and its application for Cu-containing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 241-242 (2012) 427-432.

Wen, Y., Ma, J., Chen J., Shen, C., Li, H., Liu, W. Carbonaceous sulfur-containing chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water. *Chemical Engineering Journal* 259 (2015) 372-380.

WHO. *Guidelines for Drinking Water Quality*; World Health Organization: Geneva, Switzerland (2004).

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z. Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the total Environment* 424 (2012) 1-10.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Hu, S., Feng, C.L., Lai, C., Zhao, M.H., Huang, C., Li, N., Wei, Z., Xie, G. Synthesis of iron oxide nanoparticles and their application in *Phanerochaete chrysosporium* immobilization for Pb(II) removal. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419 (2013) 147-155.

Youn I.J., Lee Y., Jeong J., Lee W.H. Analysis of Co-Ni separation by a supported liquid membrane containing HEH(EHP). *Journal of Membrane Science* 125 (1997) 231-236.

Zheng, H., B Wang, B., Wu, Y., Ren, Q., Instability mechanisms of supported liquid membranes for copper (II) ion extraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 35 (2009) 138-145.

Zheng, H., Chen, J., Wang, B., Zhao, S. Recovery of Copper Ions from Wastewater by Hollow Fiber Supported Emulsion Liquid Membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 21 (2013) 827-834.

VI – APÉNDICE

VI – APÉNDICE. DATOS RELATIVOS A LA CALIDAD DE LAS PUBLICACIONES

6.1. SEPARATION OF COBALT FROM NICKEL USING NOVEL ULTRASOUND-PREPARED SUPPORTED LIQUID MEMBRANES CONTAINING CYANEX 272 AS CARRIER (PHYSICOCHEM. PROBL. MINER. PROCESS. 52(1), 2016, 77–86)

En las Figuras 6, 7 y 8 se reflejan los datos relativo a la revista *Physicochemical Problems of Mineral Processing* en la que fue publicado el artículo *Separation of cobalt from nickel using novel ultrasound-prepared supported liquid membranes containing Cyanex 272 as carrier*, primero de los artículos que conforman la presente Tesis Doctoral.

Physicochemical Problems of Mineral Processing
ISSN: 1643-1049
OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
WYBRZEZE WYSPIANSKIEGO 27, 50-370 WROCLAW, POLAND
POLAND

[Go to Journal Table of Contents](#) [Go to Ulrich's](#)

Titles
ISO: Physicochem. Probl. Mineral Pro.
JCR Abbrev: PHYSICOCHEM PROBL MI

Categories
CHEMISTRY, PHYSICAL - SCIE;
MINING & MINERAL
PROCESSING - SCIE;

Languages
ENGLISH

2 Issues/Year;

Figura 6. Título y datos de la revista de publicación

Key Indicators													
Year	Total Cites	Journal Impact Factor	Impact Factor Without Journal Self Cites	5 Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-Life	Citing Half-Life	Eigenfactor Score	Article Influence Score	% Articles in Citable Items	Normalized Eigenfactor	Average JIF Percentile
2015	396	0.977	0.727	0.935	0.172	64	4.2	9.8	0.00081	0.193	100.00	0.09213	33.854
2014	296	0.926	0.581	0.821	0.224	67	3.6	>10.0	0.00054	0.157	100.00	0.06074	36.844
2013	256	0.862	0.660	0.802	0.354	65	3.5	8.4	0.00056	0.190	100.00	0.06186	40.783
2012	178	0.580	0.443	0.582	0.228	57	5.3	8.7	0.00041	0.147	100.00	Not A...	33.750
2011	135	0.500	0.250	Not A...	0.135	52	5.5	>10.0	0.00023	Not A...	100.00	Not A...	31.465

Figura 7. Indicadores clave de los últimos 5 años



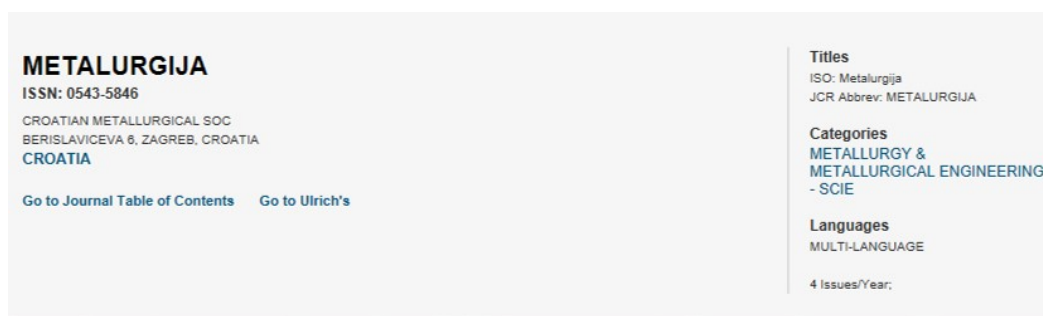
The image shows a screenshot of a JCR Impact Factor table. The table is titled "JCR Impact Factor" and is for the "MINING & MINERAL PROCESSING" category. It displays data for the years 2011 through 2015. The columns are "JCR Year", "Rank", "Quartile", and "JIF Percentile".

JCR Year	MINING & MINERAL PROCESSING		
	Rank	Quartile	JIF Percentile
2015	11/21	Q2 Q3	50.000
2014	9/20	Q2	57.500
2013	8/21	Q2	64.286
2012	9/20	Q2	57.500
2011	11/23	Q2	54.348

Figura 8. Factor de impacto de los últimos 5 años

6.2. COMPARATIVE STUDY OF COPPER (II) REMOVAL/RECOVERY FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES CONTAINING SIX DIFFERENT CARRIERS (METALURGIJA 56(1-2), 2017, 153-156)

En las Figuras 9, 10 y 11 se reflejan los datos relativo a la revista *Metalurgija* en la que fue publicado el artículo *Comparative study of copper (II) removal/recovery from aqueous solutions by bulk liquid membranes containing six different carriers*, segundo de los artículos que conforman la presente Tesis Doctoral.



METALURGIJA
ISSN: 0543-5846
CROATIAN METALLURGICAL SOC
BERISLAVICEVA 6, ZAGREB, CROATIA
CROATIA

[Go to Journal Table of Contents](#) [Go to Ulrich's](#)

Titles
ISO: Metalurgija
JCR Abbrev: METALURGIJA

Categories
METALLURGY &
METALLURGICAL ENGINEERING
- SCIE

Languages
MULTI-LANGUAGE

4 Issues/Year;

Figura 9. Título y datos de la revista de publicación

Key Indicators													
Year ▼	Total Cites Graph	Journal Impact Factor Graph	Impact Factor Without Journal Self Cites Graph	5 Year Impact Factor Graph	Immediacy Index Graph	Citable Items Graph	Cited Half-Life Graph	Citing Half-Life Graph	Eigenfactor Score Graph	Article Influence Score Graph	% Articles in Citable Items Graph	Normalized Eigenfactor Graph	Average JIF Percentile Graph
2014	517	0.959	0.441	0.848	0.200	180	2.7	7.9	0.00079	0.112	97.78	0.08818	61.488
2013	380	0.755	0.414	0.731	0.197	142	3.7	7.1	0.00088	0.116	79.58	0.07505	59.333
2012	283	0.690	0.431	0.571	0.208	125	3.8	7.4	0.00080	0.122	100.00	Not A...	62.500
2011	145	0.259	0.198	0.338	0.095	83	4.3	9.4	0.00053	0.110	92.06	Not A...	28.000
2010	166	0.348	0.303	0.407	0.132	53	4.4	>10.0	0.00070	0.137	81.13	Not A...	37.500

Figura 10. Indicadores clave de los últimos 5 años

JCR Impact Factor			
JCR Year ▼	METALLURGY & METALLURGICAL ENGINEERING		
	Rank	Quartile	JIF Percentile
2014	29/74	Q2	61.486
2013	31/75	Q2	59.333
2012	29/76	Q2	62.500
2011	56/75	Q3	26.000
2010	48/76	Q3	37.500

Figura 11. Factor de impacto de los últimos 5 años

6.3. KINETIC STUDY OF COPPER(II) SIMULTANEOUS EXTRACTION/STRIPPING FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY BULK LIQUID MEMBRANES USING COUPLED TRANSPORT MECHANISMS (METALS 2016, 6, 212; DOI:10.3390)

En las siguientes Figuras se reflejan los datos relativo a la revista *Metals* en la que fue publicado el artículo *Kinetic study of copper(II) simultaneous extraction/stripping from aqueous solutions by bulk liquid membranes using coupled transport mechanisms*, tercero de los artículos que conforman la presente Tesis Doctoral.

Metals
ISSN: 2075-4701
MDPI AG
POSTFACH, CH-4005 BASEL, SWITZERLAND
SWITZERLAND

Go to Journal Table of Contents Go to Ulrich's

Titles
ISO: Metals
JCR Abbrev: METALS-BASEL

Categories
MATERIALS SCIENCE,
MULTIDISCIPLINARY - SCIE;
METALLURGY &
METALLURGICAL ENGINEERING
- SCIE;

Languages
ENGLISH

4 Issues/Year;
Open Access from 2011

Figura 12. Título y datos de la revista de publicación

Key Indicators													
Year	Total Cites	Journal Impact Factor	Impact Factor Without Journal Self Cites	5 Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-Life	Citing Half-Life	Eigenfactor Score	Article Influence Score	% Articles in Citable Items	Normalized Eigenfactor	Average JIF Percentile
2015	234	1.574	1.147	1.495	0.507	152	1.6	8.3	0.00072	0.455	88.16	0.08232	61.353
2014	78	0.883	0.833	1.030	0.205	39	Not A...	>10.0	0.00029	0.281	84.62	0.03304	41.697

Figura 13. Indicadores clave de los últimos 2 años



JCR Impact Factor			
JCR Year ▾	METALLURGY & METALLURGICAL ENGINEERING		
	Rank	Quartile	JIF Percentile
2015	18/73	Q1	76.027
2014	32/74	Q2	57.432

Figura 14. Factor de impacto de los últimos 2 años

6.4. OPTIMIZATION OF COPPER REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING EMULSION LIQUID MEMBRANES WITH BENZOYLACETONE AS A CARRIER (METALS 2017, 7, 19; DOI:10.3390)

En las siguientes Figuras se reflejan los datos relativo a la revista *Metals* en la que fue publicado el artículo *Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes with Benzoylacetone as a Carrier*, cuarto de los artículos que conforman la presente Tesis Doctoral.

Metals
ISSN: 2075-4701
MDPI AG
POSTFACH, CH-4005 BASEL, SWITZERLAND
SWITZERLAND

[Go to Journal Table of Contents](#) [Go to Ulrich's](#)

Titles
ISO: Metals
JCR Abbrev: METALS-BASEL

Categories
MATERIALS SCIENCE,
MULTIDISCIPLINARY - SCIE;
METALLURGY &
METALLURGICAL ENGINEERING
- SCIE;

Languages
ENGLISH

4 Issues/Year;
 Open Access from 2011

Figura 15. Título y datos de la revista de publicación

Key Indicators													
Year	Total Cites	Journal Impact Factor	Impact Factor Without Journal Self Cites	5 Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-Life	Citing Half-Life	Eigenfactor Score	Article Influence Score	% Articles in Citable Items	Normalized Eigenfactor	Average JIF Percentile
2015	234	1.574	1.147	1.495	0.507	152	1.6	8.3	0.00072	0.455	88.16	0.08232	61.353
2014	76	0.883	0.833	1.030	0.205	39	Not A...	>10.0	0.00029	0.281	84.82	0.03304	41.697

Figura 16. Indicadores clave de los últimos 2 años



The image shows a screenshot of a JCR Impact Factor table. The table is titled "JCR Impact Factor" and is for the field "METALLURGY & METALLURGICAL ENGINEERING". It displays data for the years 2015 and 2014, including Rank, Quartile, and JIF Percentile.

JCR Year	METALLURGY & METALLURGICAL ENGINEERING		
	Rank	Quartile	JIF Percentile
2015	18/73	Q1	76.027
2014	32/74	Q2	57.432

Figura 17. Factor de impacto de los últimos 2 años