



UNIVERSIDAD DE CHILE

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

FELIPE DAVID POZO GUTIÉRREZ

**“ADSORCIÓN DE CROMO MEDIANTE EL EMPLEO DE
MICROCÁPSULAS QUE CONTIENEN EXTRACTANTES ANIÓNICOS
COMERCIALES”**

**DIRECTORES DE TESIS:
Dr. CARLOS BASUALTO F.
Prof. JAIME SAPAG-HAGAR.**

**PROFESOR PATROCINANTE:
M. Ing. FERNANDO VALENZUELA L.**

Un ser inteligente, es aquel que sólo cree la mitad de lo que escucha.

Sin embargo, uno brillante es aquel que sabe cuál mitad debe elegir....

Dedicado a mis padres y a mi mamita Nova, quienes durante todos estos años fueron el principal apoyo en la realización de mi principal sueño y meta, ser un profesional de la Universidad de Chile. Muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

- A mi papi Romilio, gracias por enseñarme y mostrarme que cada cosa tiene su cuota de ingenio, y que somos capaces de arreglar innumerables cosas con un alicate y un trozo de alambre.
- A mi mamá Dita, gracias por forjar valores tan importantes como el respeto, la responsabilidad y la verdad. He aquí los frutos de tu crianza.
- A mi mamita Nova, gracias por animarme y alentarme a superar los principales obstáculos de la vida, gracias por todas tus oraciones y muchas gracias por brindarme los mejores años de mi vida, mi niñez.
- A todos los docentes y académicos de nuestra Facultad, principales formadores de personas, profesionales y científicos de nuestro país.
- Al profesor Fernando Valenzuela, por su constante apoyo y motivación para el desarrollo de esta memoria.
- A Don Jaime Sapag-Hagar, por su enorme preocupación y muy buena voluntad a la hora de solicitar un favor o consejo. Voy a extrañar sus conversaciones y las simpáticas discusiones a la hora de lavar la loza.
- Al profesor Carlos Basualto, por su incansable apoyo al desarrollo de esta memoria y en la presentación de nuestro trabajo en seminarios y congresos.
- A Carlos Basualto, con quien compartí muchas cosas y encontré un muy buen amigo. Gracias por tu confianza.
- A mis amigos del Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia, Fabián, Juan Canales, Claudio, Carla, Hugo, Víctor, Nicole, Andrea, Giancarlo y tantos otros que están presente en mí.
- A la profesora Inés Ahumada, con quien tuve el privilegio de trabajar y compartir en varias actividades. Agradezco también su amabilidad a la hora de utilizar su equipo de AAS en innumerables ocasiones.
- A mis amigos del Laboratorio de Química Ambiental, Profesor Pablo, Loreto, Adolfo, Ady, Mario, Cristina, Mauricio, Coco, Claudio, Carlos, Gaby, Pamela, Carla, con quienes compartimos cumpleaños y varios happy hours.
- A mis compañeros y amigos a lo largo de estos años, Kenneth, Mary, Mauricio, Christian, Retter, Juan Pablo González, y tantos otros que están presentes en mis recuerdos.
- Al grupo de funcionarios de nuestra Facultad, quienes me brindaron las facilidades de trabajo y ayuda en varias ocasiones. A la Sra. Carmen, Julio y a Ilse Valencia, quienes siempre me ayudaron y atendieron amablemente en la búsqueda de bibliografía.
- A mi gran amigo Eduardo Ibáñez Altamirano, gracias por tu ayuda, tu excelente voluntad y buen humor.
- A mi querida Universidad, aquí viví los mejores años de mi juventud mi desarrollo personal y profesional. Me siento sumamente orgulloso de haber estudiado en estas aulas, orgulloso de ser un profesional con una misión de poner mis conocimientos para el desarrollo de mi país, orgulloso de ser un hijo más de Bello, orgulloso de ser parte de la Universidad de Chile.

Gracias a todos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a **Fondecyt**, por el apoyo brindado a este estudio a través del proyecto N° 1070608.

RESUMEN

El cromo hexavalente es conocido por su carácter cancerígeno y alta toxicidad, el cual es liberado al medioambiente por muchos procesos industriales tales como en faenas mineras, el platinado de cromo, curtido de cueros, entre otras, produciendo contaminación de recursos hídricos y suelos. Es por esto que se hace imprescindible disponer de una tecnología capaz de separar este elemento de las fuentes hídricas que lo contienen.

Una de las metodologías más actuales, que aún se encuentra en etapa de desarrollo, como alternativa a la extracción por solventes convencional, intercambio iónico y otras, es la microencapsulación de extractantes (MCEx). Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas que actúan como soporte para diversos tipos de extractantes, los cuales son capaces de transportar y extraer selectivamente el metal en cuestión. Estas microcápsulas se elaboran disolviendo un polímero junto al extractante a utilizar en un solvente adecuado, los cuales conforman la fase continua. Por otro lado se prepara una fase dispersa la cual está constituida por una solución acuosa de un agente dispersante y un tensoactivo no iónico. La adición de la fase continua sobre la fase dispersa forma una emulsión, la cual mediante agitación mecánica y un aumento de temperatura forman las microcápsulas.

El uso de esta metodología de microencapsulación de extractantes presenta la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente los metales presentes en soluciones acuosas diluidas, dependiendo del tipo de extractante a utilizar, ello porque presenta una gran superficie interfacial de contacto con la solución de alimentación. Las microcápsulas poseen múltiples ventajas respecto de la extracción por solventes convencional, entre las que se destacan: su gran estabilidad y facilidad de operación, y no presenta problemas de *swelling*, arrastre mecánico ni formación de borra, entre otras.

En esta Memoria de Título, se estudió la remoción de cromo desde soluciones acuosas ácidas mediante la metodología de microencapsulación de extractantes (MCEx) en un reactor tipo *batch* provisto de agitación mecánica y temperatura constante. Los agentes transportadores de cromo utilizados en este estudio fueron los extractantes aniónicos tri-n-octilamina (TOA), Alamine 336 y Aliquat 336.

Dentro de los estudios previos de extracción de cromo, se realizaron los de extracción por solventes con los extractantes antes mencionados, obteniéndose los valores de pH y

concentración de extractante óptimos para la extracción de cromo con las microcápsulas ya preparadas. Por otro lado, se estudió el efecto entre la composición del polímero y del extractante que conforman las microcápsulas obtenidas, sobre el contenido de extractante retenido, capacidad de carga y porcentajes de extracción de cromo.

Los resultados obtenidos son muy significativos para los extractantes TOA y Alamine 336, donde, en los mejores casos se obtuvieron extracciones cercanas al 98% de cromo, con tiempos de equilibrio entre 1 a 6 horas de contactadas las microcápsulas con la solución de alimentación y una capacidad de carga de 50 mg de cromo por gramo de microcápsula en cuatro contactos sucesivos, lo cual confirma un potencial uso para la extracción de cromo y también para otros metales, dependiendo del extractante a utilizar. Respecto al extractante Aliquat 336, los resultados obtenidos en cuanto a extracción de cromo y capacidad de carga fueron muy bajos, lo cual nos hace pensar en la necesidad de usar extractantes muy selectivos para este metal.

SUMMARY

“ADSORPTION OF CHROMIUM BY MEANS OF MICROCAPSULES CONTAINING COMMERCIAL ANIONICS EXTRACTANTS”

Chrome VI is known by its carcinogenic character and high toxicity, which is released to the environment by many industrial processes such as mining works, chrome plating and water resources. Due to this situation it is indispensable to have a technology capable of separating this element from that containing it.

One of the most up-to-date full used methods, asconventional solvent extraction, ionic exchange and others, is the microencapsulation of extractants (MCEx). The microcapsules (MC) are polymeric matrices which actuates as support for different types of extractants being capable of transporting and extracting selectively the metal of interest. These microcapsules are manufactured by dissolving together a polymer and the extractant to be used, in a suitable solvent which constitutes the continuous phase on the disperse phase forming an emulsion, which by mechanical agitation and temperature increase produce the microcapsules.

The use of this methodology for the microencapsulation of extractants presents the feasibility of extracting, separating and concentrating selectively the metals present in dilute aqueous solutions, depending on the extractant-type to be used. This, due to microcapsules present a great interfacial contact surface with the feed solution. The microcapsules present many advantages with respect to the conventional solvent extraction process, among them, it's great stability and easy-operation, they do not present swelling problems, neither mechanical entrainment.

In this Thesis the recovery of chromium from acid aqueous solutions by the microencapsulation methodology of extractants (MCEx) was studied in a batch type reactor provided with mechanical agitation and constant temperature. The chromium transporting agents employed in the study were the anionic extractants tri-n-octylamine (TOA), Alamine 336 and Aliquat 336.

If were carried out previous studies of chrome extraction. By the solvent extraction with the same above mentioned extractants, obtaining the optimum pH and concentration for the extractants, for the chromium uptake with the prepared microcapsules. By other hand, it was studied the effect between of the polymer and those of extractants that conform the obtained

microcapsules, analysing the content of retained extractants, loading-capacity and percentage of chromium extraction.

The obtained results are very significant for the extractants TOA and Alamine 336, reaching in the best cases, extractions near to 98% of chromium, with equilibrium times between 1 and 6 hours for the contact of the microcapsules with the feed solution, and a loading-capacity of 50 mg of chromium per gram of microcapsules after four successive contacts, confirming the potential use of this methodology for the chrome and other metal extractions, depending on the extractant to be used. As for the Aliquat 336, the obtained results of chromium extraction and loading-capacity were too low, which lead us to think in the necessity of using very selective extractants for this metal.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN.....	5
SUMMARY.....	7
1. INTRODUCCIÓN	11
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	14
3. OBJETIVOS	16
3.1 Objetivo General	16
3.2 Objetivos Específicos.....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL	17
4.1 Materiales y equipos.....	17
4.1.1. Reactivos y soluciones	17
4.1.1.1 Reactivos inorgánicos.....	17
4.1.1.2 Reactivos orgánicos	18
4.1.1.3 Soluciones Acuosas	21
4.2 Equipos e instrumental analítico utilizado.....	21
4.3 Procedimiento Experimental.....	22
4.3.1 Estudios Preliminares.....	22
4.3.2 Estudio de extracción por solventes convencional.....	22
4.3.3 Microencapsulación de extractantes (MCEx).....	23
4.3.3.1 Preparación de MC	23
4.3.3.2 Homogeneidad de las MC formadas.....	23
4.3.3.3 Cuantificación de los extractantes comerciales.....	23
4.3.3.4 Estabilidad en medio ácido	24
4.3.3.5 Estabilidad de MC en el tiempo	24
4.3.3.6 Pruebas hidrometalúrgicas.....	24
4.3.3.7 Cinética de extracción	25
4.3.3.8 Capacidad de carga de MC	25
5. RESULTADOS y DISCUSIÓN	26
5.1 Estudios preliminares.....	26
5.1.1 Especiación química del cromo en solución acuosa.....	26
5.1.2 Extracción por solventes convencional (SX) de cromo	27
5.1.2.1 Extracción con TOA.....	28
5.1.2.2 Extracción con Alamine 336	30
5.1.2.3 Extracción con Aliquat 336.....	32
5.2 Estudio de elaboración y caracterización de las microcápsulas.....	34
5.2.1 Microcápsulas elaboradas con poliestireno.....	35
5.2.1.1 Efecto de la velocidad de agitación sobre el rendimiento de síntesis	35
5.2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
5.2.1.3 Estabilidad de las microcápsulas en el tiempo.....	37
5.2.2 Microcápsulas elaboradas con polivinilpirrolidona, polisulfona, poliestireno y mezclas de ellos.	38
5.2.2.1 Microencapsulación de TOA	38
5.2.2.1.1 Rendimiento de síntesis de microcápsulas.....	39

5.2.2.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	40
5.2.2.1.3	Porosimetría	41
5.2.2.1.4	Determinación de extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas en medio ácido.	41
5.2.2.2	Microencapsulación de Alamine 336	43
5.2.2.2.1	Rendimiento de síntesis de microcápsulas	43
5.2.2.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
5.2.2.2.3	Porosimetría	45
5.2.2.2.4	Extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas	46
5.2.2.3	Microencapsulación de Aliquat 336	47
5.2.2.3.1	Rendimiento de síntesis de microcápsulas	47
5.2.2.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	49
5.2.2.3.3	Porosimetría	50
5.2.2.3.4	Extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas	50
5.3	Extracción de cromo con microcápsulas	52
5.3.1	Extracción con microcápsulas elaboradas con TOA	52
5.3.1.1	Equilibrio de Extracción con MC-TOA	53
5.3.1.2	Cinética de Extracción con MC-TOA	54
5.3.1.3	Capacidad de carga de las microcápsulas MC-TOA	55
5.3.2	Extracción con microcápsulas elaboradas con Alamine 336	56
5.3.2.1	Equilibrio de Extracción con MC-Alamine 336	56
5.3.2.2	Cinética de Extracción con MC-Alamine 336	58
5.3.2.3	Capacidad de carga de las microcápsulas MC-Alamine 336	59
5.3.3	Extracción con microcápsulas elaboradas con Aliquat 336	60
5.3.3.1	Equilibrio de Extracción con MC-Aliquat 336	60
5.3.3.2	Cinética de Extracción con MC-Aliquat 336	61
5.3.3.3	Capacidad de carga de las microcápsulas MC-Aliquat 336	62
6.	CONCLUSIONES	66
7.	BIBLIOGRAFÍA	68

1. INTRODUCCIÓN

La palabra cromo proviene del griego *chroma*, lo que significa "color" debido a los diversos colores que presentan los compuestos de cromo.

El cromo (Cr) fue descubierto por el geólogo y mineralogista de origen alemán Johann Gottlob Lehmann en el año 1771. Dentro de las propiedades físicas del cromo podemos señalar que posee un número atómico 24 y masa atómica de 51,996 g/mol. Pertenece al grupo VI dentro de los metales de transición en la tabla periódica de los elementos. Se presenta con estados de oxidación poco estables y conocidos como +4 y +5 y con estados de +2,+3 y +6, los que presentan numerosos compuestos químicos.¹

El cromo (III) está presente en el cuerpo humano como nutriente esencial en el control de la glucosa y en el metabolismo lipídico en membrana celular para el normal funcionamiento de nuestro organismo. Basta que el cromo (III) sea puesto en contacto con algún agente o medio oxidante para que sus propiedades antes mencionadas cambien radicalmente.^{2,3}

El cromo (VI) es conocido por su toxicidad, carácter cancerígeno y generalmente forma parte de los desechos de diversas industrias contaminantes, que vierten sus riles en las descargas de aguas municipales o efluentes naturales. Su uso industrial se presenta en industrias metalúrgicas, en aleaciones del acero inoxidable, en procesos de cromado de superficies metálicas, elaboración de pinturas, curtiembres, en catalizadores, entre otros.

El desarrollo global industrial ha despertado conciencia y una constante preocupación relativa a la protección ambiental y al ahorro de energía, por lo cual el sector metalúrgico extractivo se ve en la necesidad de minimizar las concentraciones de metales de alta toxicidad descargados en redes de alcantarillados^{4,5,6,7}. El tratamiento de diversas especies contaminantes, desechos y residuos líquidos industriales (RILES), se ha hecho un tema relevante para disminuir la contaminación de tales redes hídricas (napas subterráneas, ríos, mares, lagos, etc.) y sobre todo de suelos⁸⁻⁹. En Chile, la concentración de cromo hexavalente en diversos efluentes hídricos se encuentra normado por el Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, bajo el Decreto 90/2000.^{10,11}. Algunos de los valores de las concentraciones de cromo hexavalente se presentan en la Tabla N°1.

Tabla N°1. Límites máximos permisibles de descarga de cromo hexavalente en diferentes cursos hídricos.

Tipo de efluente	Concentración cromo hexavalente [mg/L]
Descarga a cuerpos fluviales.	0,05
Descarga a cuerpos lacustres.	0,2
Descarga a cuerpos de agua marina en zona de protección litoral.	0,2
Descarga a cuerpos de agua marina fuera de zona protección litoral.	0,5

Fuente: Decreto N° 90 del 30 de mayo 2000, Ministerio Secretaria General de la Presidencia, República de Chile.

En general, las Industria Química y Minera tienen la necesidad de concentrar y recuperar especies metálicas con alto valor agregado desde soluciones diluídas o soluciones que las contengan. Ello desde el punto de vista metalúrgico y ambiental, dado que con ello se estaría disminuyendo considerablemente la toxicidad que ocasionan estos metales al entrar en contacto con suelos y aguas.¹²⁻¹³

Encontrar rutas o vías que presenten una buena eficiencia de extracción de metales pesados presentes en residuos industriales y con bajos costos de operación son deseables por sectores industriales, especialmente el metalúrgico. El desarrollo de nuevos compuestos y productos extractantes o materiales adsorbentes^{14,15,16}, mejoran considerablemente la selectividad y eficiencia en muchos procesos tecnológicos de separación como, por ejemplo, la extracción por solventes (SX)^{17,18,19,20}, intercambio iónico (IX)^{21,22}, membranas de soporte sólido y líquido,²³⁻²⁴ y resinas impregnadas por solventes²⁵.

Como alternativa a estos procesos de separación, se propone el tratamiento de soluciones acuosas con presencia de cromo (VI), mediante la metodología de Microencapsulación de Extractantes Comerciales (MCEX). Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas que actúan como soporte para diversos tipos de extractantes. Este proceso de extracción por microcápsulas presenta la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente los metales presentes en soluciones acuosas diluídas.^{26,27} De este modo, la matriz polimérica en conjunto con la selección de un extractante adecuado, serán disueltas por un solvente orgánico. Esta disolución se pondrá en contacto a su vez con una solución acuosa de un agente

estabilizante (tensoactivo). El contacto de ambas fases genera las microesferas con el extractante encapsulado.^{28,29}

El objetivo de este trabajo es la utilización de microcápsulas adecuadas, que contengan en su interior uno de los extractantes comerciales TOA, Alamine 336 y Aliquat 336, y que efectivamente actúen para extraer cromo. Para llevar a cabo este objetivo, es necesario recabar información previa para proponer condiciones de trabajo, explicar las reacciones que se producen y la efectividad de esta metodología en la extracción de cromo. En primer lugar, se requiere de un estudio de especiación química de cromo en solución acuosa en función del pH y de su concentración total. En segundo lugar, es necesario realizar un estudio de extracción por solventes convencional de cromo con los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336, en función del pH de la alimentación y de la concentración del extractante respectivo.

Las microcápsulas obtenidas fueron elaboradas mediante el método físico de evaporación por solvente, el cual se basa en la disolución del o los polímeros en un solvente orgánico, constituyendo la fase dispersa, la cual se agrega a temperatura ambiente sobre una fase continua acuosa con un agente dispersante formando una emulsión. Un posterior calentamiento permitiría la evaporación total del solvente, y con ello la obtención de las microcápsulas.³⁰

Los polímeros utilizados en la conformación de las microcápsulas deben ser hidrofóbicos, al igual que los extractantes utilizados. Esto insta a pensar que las microcápsulas actúan como adsorbentes granulares conteniendo en su interior un extractante líquido, alcanzando las características y ventajas del uso de resinas de intercambio iónico (IX) como también los extractantes comerciales utilizados en las plantas de extracción por solventes.

Preparadas las microcápsulas es necesario que estas se pongan en contacto con la solución que contenga el metal de interés a extraer, ello con el fin de microencapsularlos y separarlos de la solución de alimentación por medio de un proceso de adsorción. La etapa final consiste en la retroextracción del metal de interés, ello realizado mediante su desorción por contacto de ellas con soluciones de stripping o de retroextracción, las cuales consisten en una fase acuosa aceptora de los metales en la cual se van concentrando.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

El mecanismo de extracción de los iones metálicos mediante el uso de microcápsulas se rige por medio de un proceso de transferencia de masa con reacción química, el cual permite que los iones metálicos sean separados y concentrados desde la fase acuosa de alimentación hacia la fase acuosa aceptora.

En particular, los mecanismos de adsorción del metal en las microcápsulas se deben de considerar junto con los efectos difusivos del metal en la película acuosa en la capa límite con la pared de la microcápsula y la difusión intraparticular del complejo formado en la superficie de la microcápsula en el interior de ella, también la reacción química de formación del complejo en la interfase liquido/superficie de la microcápsula, pudiendo afectar y llegar a constituirse cualquiera de ellos en la etapa determinante desde el punto de vista cinético del proceso global. Los extractantes se unen al metal mediante la formación de compuestos de coordinación, formación de sales o bien formando pares iónicos, extrayéndolos así de la solución diluida que los contiene.³¹

El detalle del mecanismo, que se muestra en la Figura 2.1, considera las siguientes etapas:

Etapa 1: Difusión de los iones metálicos desde la solución acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las microcápsulas.

Etapa 2: Formación del complejo metal-extractante por reacción del metal en la superficie de la microcápsula con la molécula extractante retenida en la microcápsula en una etapa de adsorción con reacción química.

Etapa 3: Difusión del complejo metal-extractante formado hacia el interior de la microcápsula.

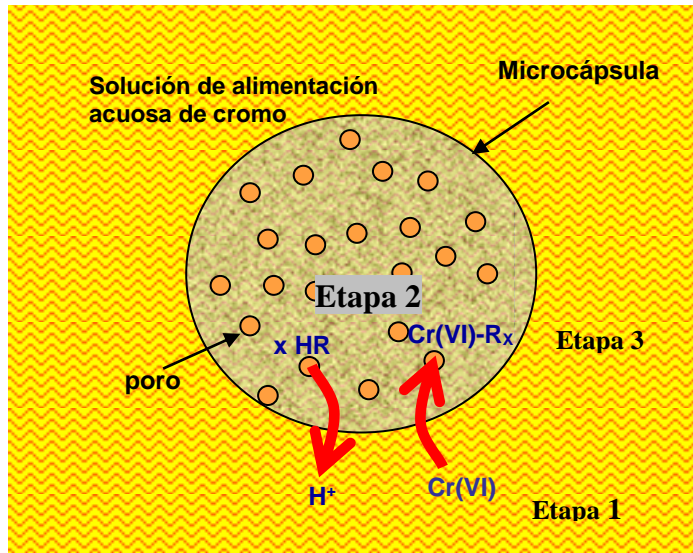


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de adsorción de metales con microcápsulas.

3. OBJETIVOS

Los objetivos planteados se encuentran dentro del marco del desarrollo del proyecto Fondecyt N° 1070608 titulado “Diseño e implementación de un sistema continuo de remoción de metales pesados desde aguas residuales industriales y de la minería mediante microencapsulación de extractantes”, realizado durante su primera etapa.

3.1 Objetivo General

Estudio comparativo de la eficiencia de extracción y remoción de cromo con microcápsulas obtenidas a partir de diferentes extractantes, polímeros y formulaciones, utilizando el método físico de evaporación del solvente.

3.2 Objetivos Específicos

- Obtener la especiación química de cromo hexavalente en fase acuosa en función del pH.
- Realizar un estudio de extracción por solventes convencional de cromo con los extractantes Trioctilamina (TOA), Alamine 336 y Aliquat 336.
- Preparar MC mediante el método físico de evaporación del solvente encapsulando los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336, empleando los polímeros poliestireno (PS), polivinilpirrolidona (PVP) y polisulfona (PSf) y mezclas de ellos en diferentes proporciones.
- Caracterizar física y morfológicamente las MC obtenidas.
- Determinar la cantidad de extractante adsorbido en las MC y estudiar su capacidad de retención dentro de la MC en función del tiempo (estudio de estabilidad).
- Realizar pruebas de adsorción y extracción de cromo contenido en fase acuosa con las MC de distintas formulaciones.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y equipos

4.1.1. Reactivos y soluciones

Los reactivos orgánicos, inorgánicos y soluciones utilizadas en el desarrollo experimental de esta memoria y las principales propiedades físicas se describen a continuación:

4.1.1.1 Reactivos inorgánicos

Entre los reactivos inorgánicos se utilizó cromato de sodio Na_2CrO_4 , alcohol metílico y algunos ácidos.

- **Cromato de sodio:** reactivo tóxico e irritante, elaborado por Merck con una masa molecular de 161,97 g/mol y una pureza del 99,5 %. Las soluciones preparadas con cromato de sodio en agua destilada serán las utilizadas como alimentación para los diversos experimentos de extracción.
- **Nitrato de plata:** titulante utilizado en valoración argentométrica de microcápsulas con Aliquat 336, elaborado por Betz Dearborn, y de concentración 0,01 N en metanol.
- **Ácido sulfúrico:** Reactivo de concentración 96% y densidad 1,84 g/cm³ Merck, utilizado para ajustes de acidez de las soluciones de alimentación de cromo.
- **Ácido perclórico:** agente titulante irritante elaborado por Merck, utilizado en la valoración del contenido de los extractantes TOA y Alamine 336, de concentración 0,1 N y densidad 1,06 g/cm³.

- **Anhídrido acético:** reactivo elaborado por Merck utilizado junto con tolueno para la disolución de las microcápsulas, de densidad $1,080 \text{ g/cm}^3$.

4.1.1.2 Reactivos orgánicos

Como reactivos de tipo orgánico, se consideran los extractantes Tri-n-octilamina (TOA), Alamine 336 y Aliquat 336, además de otros solventes utilizados.

- **Tri-n-octilamina (TOA):** producto químico orgánico suministrado por Sigma-Aldrich, incoloro e irritante, de peso molecular $353,68 \text{ g/mol}$, viscosidad, densidad y solubilidad en agua de 15 cP , $0,81 \text{ g/cm}^3$ y $0,3 \text{ g/L}$ respectivamente, todas a 20°C . Su estructura molecular se observa en la Figura 4.1:

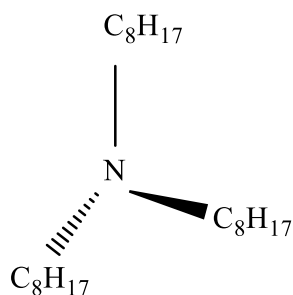


Figura 4.1: Estructura de la Tri-n-octil amina

- **Alamine 336:** (Tri-($\text{C}_8\text{-C}_{10}$) alquil aminas) con una pureza de 98-100%, suministrado por Cognis Co., de peso molecular promedio de 392 g/mol , líquido de color ámbar, irritante, con viscosidad de 23 cP a 40°C , densidad $0,81 \text{ g/cm}^3$ y solubilidad en agua $< 5 \text{ mg/L}$. Su estructura química se representa en la Figura 4.2:

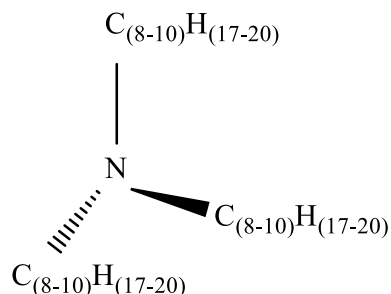


Figura 4.2: Estructura del Alamine 336

- **Aliquat 336:** (Cloruro de Tri-(C₈-C₁₀) alquil metil amonio), con una pureza cercana al 90% de sal de amonio cuaternaria, suministrada por Cognis Co., de peso molecular promedio de 432 g/mol, líquido viscoso de color ámbar, irritante y tóxico por inhalación, de viscosidad de 1450 cP a 30°C, densidad 0,88 g/cm³ y solubilidad en agua de 0,12 mg/L. Su estructura química se representa en la Figura 4.3:

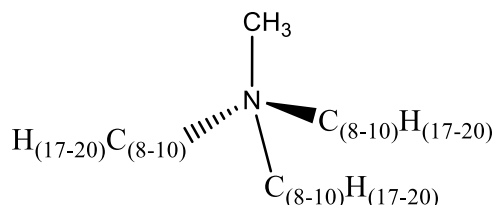


Figura 4.3: Estructura del Aliquat 336.

- **Kerosene:** Este diluyente fue empleado en los experimentos de extracción por solventes, y corresponde a kerosene comercial de aviación suministrado por Esso Chile. Entre sus propiedades físicas, el kerosene presenta inmiscibilidad total en agua, un peso molecular promedio de 170 g/mol, densidad relativa de 0,80 g/cm³, un punto de inflamación entre 65 y 85°C y punto de ebullición entre 175 y 325 °C.
- **Tolueno:** Reactivo tóxico e inflamable, utilizado en la disolución de las microcápsulas en la cuantificación de extractante retenido en ella. Este reactivo es elaborado por Merck de grado para análisis con densidad 0,87 g/cm³, peso molecular de 94,14 g/mol, punto de ebullición de 110 °C.
- **Lauril sulfato de sodio:** Agente tensoactivo neutro, tóxico, irritante e inflamable, utilizado junto a la gelatina de piel de bovino como agente dispersante y lipofílico para la síntesis de microcápsulas. Este reactivo fue elaborado por Sigma-Aldrich, con una pureza del 95%, peso molecular de 288,38 g/mol y una densidad de 0,37 g/cm³. Su estructura química se representa en la Figura 4.4:

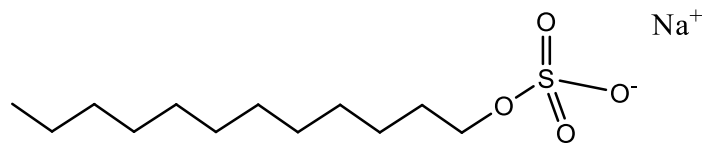


Figura 4.4: Estructura del Lauril sulfato de sodio.

- **Gelatina de piel de bovino:** Agente dispersante utilizado en la preparación de las microcápsulas. Elaborado por Sigma-Aldrich, con fuerza de gel de 225 Bloom, aspecto granulado color amarillento.
- **Poliestireno:** matriz polimérica de peso molecular promedio de 80000 g/mol, suministrado por BASF de aspecto granulado. Su estructura química se muestra a continuación en la Figura 4.5:

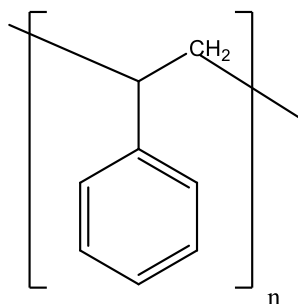


Figura 4.5: Estructura del Poliestireno

- **Polivinilpirrolidona:** matriz polimérica de peso molecular promedio de 40000 g/mol, suministrado en polvo por Sigma-Aldrich. Su estructura química se muestra a continuación en la Figura 4.6:

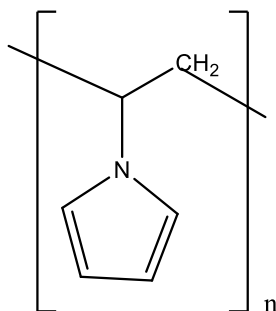


Figura 4.6: Estructura de la polivinil pirrolidona

- **Polisulfona:** matriz polimérica de peso molecular promedio de 3500 g/mol y un grado de polimerización **n** entre 50 y 80, suministrado por BP-Amoco. Su estructura química se muestra a continuación en la Figura 4.7:

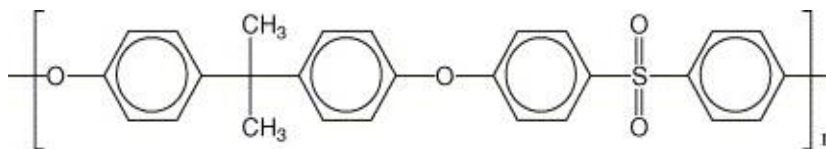


Figura 4.7: Estructura de la Polisulfona

4.1.1.3 Soluciones Acuosas

Se utilizaron soluciones acuosas de cromo preparadas a partir de sal de cromo (VI). Estas soluciones acuosas simulan ser Riles o drenajes de cromo, en donde se utilizaron concentraciones constantes de 100 mg/L de cromo.

En la preparación de estándares de medición de cromo para ser usados en la técnica de espectrometría de absorción atómica, se realizaron a partir de solución estándar Titrisol de 1000 mg de cromo, elaborado por Merck.

4.2 Equipos e instrumental analítico utilizado

Tanto los reactivos orgánicos e inorgánicos fueron masados en una balanza analítica “Precisa 125 A”, modelo 300-9251/F, y una balanza del tipo granataria AND Ek 1200-A (1200g x 0,1g).

En los experimentos de extracción por solventes, capacidad de carga de las microcápsulas y pruebas metalúrgicas con cromo, se utilizó un agitador de tipo orbital provisto de baño termostático “Polyscience” a 170 rpm y 25°C.

En la medición de pH y titulaciones potenciométricas, se utilizó un pHmetro marca “OAKTON” modelo 500 series, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con sensor de temperatura.

En la preparación de las microcápsulas, se utilizó un baño termostático marca HAAKE, con un agitador vertical marca Ika-Werck RW 20, provisto con un agitador de hélice marina.

Para la cuantificación de cromo en los refinados obtenidos, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno en proporción 3,5/2,3 y una longitud de onda de 359,4 nm, con una curva de calibración desde 1,0 a 5,0 mg/L de cromo.

Para la caracterización morfológica de las microcápsulas se utilizó un porosímetro de adsorción de nitrógeno marca Micrometrics, modelo ASAP 2010, un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) marca JEOL, modelo JSM-6380LV y un analizador de tamaño de partículas Mastersizer e-2000.

4.3 Procedimiento Experimental

4.3.1 Estudios Preliminares

Se obtuvieron distintos gráficos de especiación química del cromo (VI) en solución acuosa por medio de un programa computacional específico, en donde los distintos parámetros de medición fueron la concentración total del metal en solución, el pH de equilibrio y las distintas concentraciones de los extractantes antes mencionados.

4.3.2 Estudio de extracción por solventes convencional

Se realizó la preparación de la fase orgánica constituida por los extractantes comerciales Tri-n-octilamina (TOA), Alamine 336 y Aliquat 336 disueltos en Kerosene.

Para todos los experimentos de extracción por solventes se emplearon soluciones acuosas de cromato de sodio Na_2CrO_4 disueltos en agua destilada ajustando sus valores de pH a 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 y 10,0.

Los experimentos consistieron en contactar 25 mL de fase acuosa y 25 mL de fase orgánica en embudos de decantación de 100 ml durante 24 horas y a una temperatura constante de 25°C.

Transcurrido el tiempo se realizó la separación del refinado, para la determinación de la concentración de cromo total extraído y el pH final de equilibrio.

4.3.3 Microencapsulación de extractantes (MCE_x)

Se logró, mediante una serie de experimentos, formar microesferas que en su interior ocuyen extractantes comerciales. Los procedimientos experimentales tanto de la elaboración, caracterización morfológica, capacidad extractiva y otras se detallan a continuación:

4.3.3.1 Preparación de MC

La fase continua consiste en una solución al 1% del tensoactivo lauril sulfato de sodio y de gelatina de piel de bovino en agua destilada, en baño termorregulado y agitación con paletas de hélice marina a 800 rpm. La fase dispersa está constituida por 20-40-60 y 80% en peso de la mezcla polímero(s)-extractante, la cual se disuelve en 50 mL de diclorometano CH₂Cl₂. Una vez disuelta la fase dispersa, se agrega gota a gota sobre la fase continua generando una emulsión. Agregada la última gota, se incrementa la temperatura del baño hasta los 35°C, ello con la finalidad de evaporar todo el contenido de diclorometano de la emulsión para la formación de las MC. La agitación mecánica se realiza durante 6 horas. Una vez transcurrido este tiempo se realiza la filtración y tres lavados sucesivos con agua destilada de las MC ya formadas. Finalmente, estas son secadas a temperatura ambiente por 24 horas.

4.3.3.2 Homogeneidad de las MC formadas

En esta etapa se estudió el efecto de la agitación con velocidades de 200-400-600-800-1000 rpm para la obtención de microcápsulas de tamaño homogéneo y los respectivos rendimientos en masa.

4.3.3.3 Cuantificación de los extractantes comerciales

La determinación de la cantidad de extractante, retenido y utilizados en los diversos experimentos, se efectuó por medio de titulación potenciométrica para los extractantes Tri-n-octilamina (TOA) y Alamine 336. El extractante Aliquat 336 se titula por la técnica de argentometría.

En la titulación potenciométrica se disuelve 150 mg de MC en 20 mL de tolueno y 10 mL de anhídrido acético, y se toma 10 mL de muestra para ser titulados con ácido perclórico de concentración 0,1031 M.

Para el caso del extractante Aliquat 336, se contactan 150 mg de MC con 25 mL de metanol durante una semana. Transcurrido ese tiempo, se mide 10 mL de muestra (previa filtración) y se agregan 3 gotas de indicador de cromato, para ser titulado con nitrato de plata de concentración 0,1023 M.

4.3.3.4 Estabilidad en medio ácido

En esta etapa se estudia el efecto de la difusividad del extractante respecto del pH de la alimentación en la etapa de extracción con las MC. Para ello se masó 150 mg de MC y se pusieron en contacto en un matraz erlenmeyer sobre un agitador orbital a 170 rpm y 25°C, 25 ml de agua destilada de pH 1,0; 2,0 y 4,0 para las MC preparadas con los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336, respectivamente, durante 24 horas.

4.3.3.5 Estabilidad de MC en el tiempo

Las microcápsulas contienen en su interior una determinada cantidad de extractante, pero no sabemos con certeza si la retención de éste varía con el tiempo de almacenaje. Por ello se realiza la medición por medio de titulación potenciométrica de las microcápsulas almacenadas a distintos tiempos y poder determinar si conserva sus propiedades extractivas iniciales.

4.3.3.6 Pruebas hidrometalúrgicas

Ya obtenidas las condiciones óptimas de remoción de cromo en la etapa de extracción por solventes y la preparación de las MC, se midió la eficiencia de extracción por medio de pruebas hidrometalúrgicas. Las pruebas hidrometalúrgicas se efectuaron colocando en contacto las microcápsulas ya formadas, elaboradas con diversas concentraciones de polímero(s)-extractante, con los extractantes comerciales tri-n-octil amina (TOA), Alamine 336 y Aliquat 336, con soluciones de alimentación de cromato de sodio Na_2CrO_4 con pH de 2,0; 1,0 y 4,0 respectivamente, y todas con una concentración de 100 mg/L de cromo.

Cada uno de los experimentos se realizó contactando 150 mg de las MC ya formadas con 25 ml de solución de alimentación en un matraz erlenmeyer, en un agitador de tipo orbital a 170 rpm y 25°C durante 24h.

Finalmente, se separó mediante filtración el refino para ser cuantificado por medio de espectrometría de absorción atómica.

4.3.3.7 Cinética de extracción

En esta serie de experimentos se evalúa la cinética de adsorción de las microcápsulas en su estado de equilibrio químico. En todas las formulaciones de microcápsulas se realizan extracciones desde las soluciones de alimentación en un intervalo de 5 minutos a 48 horas, y los refinados son filtrados y medidos por medio de espectroscopía de absorción atómica.

4.3.3.8 Capacidad de carga de MC

En esta etapa se pretende medir la eficiencia de extracción de la microcápsula durante algunos contactos sucesivos. Es por ello que las microcápsulas son sometidas a extracción durante 24 horas, lo que conforma un contacto, y luego estas son contactadas nuevamente con soluciones frescas de alimentación de las cuales son separadas del refino y medidos por espectroscopía de absorción atómica.

5 RESULTADOS y DISCUSIÓN

Las concentraciones de cromo presentes en las aguas residuales industriales comúnmente se encuentran entre 10 y 100 mg/L. En base a este hecho, este estudio consideró para todos los casos el tratamiento de un agua residual de 100 mg/L de cromo el que correspondería a uno de los RILes más contaminados.

5.1 Estudios preliminares

El cromo se encuentra presente en fase acuosa bajo distintas especies según su estado de oxidación, como Cr(III) o Cr(VI). A su vez, las aguas residuales industriales relacionadas con este metal presentan casi exclusivamente el estado de oxidación +6. Al realizar un estudio de extracción de cromo contenido en fase acuosa, en primer lugar, se hace imprescindible conocer su especiación química en función de su concentración total y del pH del medio. Entre otros aspectos para determinar el tipo de extractante requerido y para poder postular reacciones de extracción.

5.1.1 Especiación química del cromo en solución acuosa

Con el objeto de determinar el estado en que se encuentra el cromo (VI) en solución acuosa, y su disponibilidad para reaccionar con un determinado extractante, se realizó un estudio de su especiación química en fase acuosa mediante un programa computacional especializado, basado en constantes termodinámicas de equilibrio. Esta información es necesaria para poder proponer un diseño de separación basado en la tecnología de extracción por solventes convencional y, por ende, en la de microencapsulación de extractantes.

Para la modelación con el programa se utilizaron valores de entrada de concentración total de cromo de $1 \cdot 10^{-3}$ M y el rango de pH entre 0 y 14. Este programa nos entrega como respuesta el porcentaje de abundancia de las posibles especies que adopta el cromo entre las que se encuentran: CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 , NaCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Los resultados de la modelación se presentan en la Figura 5.1.

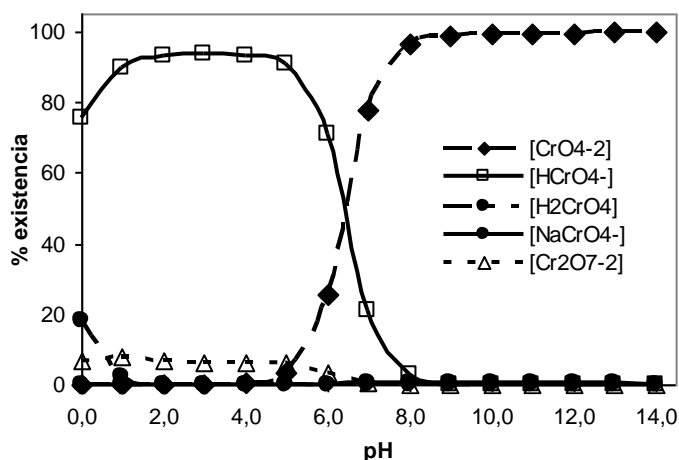


Figura 5.1: Distribución de abundancia de las especies de cromo en función del pH.

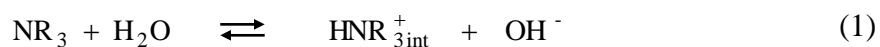
La distribución de las especies obtenidas que se observan en la Figura 5.1 nos indica la amplia predominancia de sólo dos especies, HCrO_4^- entre pH 1 y 4 y CrO_4^{2-} entre pH 8 y 14, mientras que se aprecia una mezcla variable de estas dos especies entre pH 4 y 8. Estos resultados coinciden con la especiación observada en bibliografía.³²

5.1.2 Extracción por solventes convencional (SX) de cromo

El estudio de la extracción por solventes convencional de cromo se hace necesario para comprender el mecanismo y las reacciones de extracción de cromo que se producen con los diferentes extractantes mediante la metodología de los extractantes encapsulados.

Los experimentos de extracción por solventes del tipo convencional permiten determinar las condiciones óptimas de reacción para la extracción de cromo con los tres extractantes antes propuestos.

Se demostró en trabajos anteriores que los valores iniciales de pH de la alimentación sufren una variación sólo por el hecho de ponerla en contacto con la fase orgánica, ello por la naturaleza alcalina del extractante.³³ Es decir, el extractante contenido en fase orgánica se ubica en la interfase e interacciona con el agua protonándose e incrementando el pH de la fase acuosa de acuerdo a la Ecuación (1).



En esta Ecuación (1) la especie $\text{HNR}_{3\text{int}}^+$ indica que el extractante se encuentra

protonado y en la interfase.

Los resultados obtenidos en este estudio se expresaron mediante el porcentaje de extracción del metal desde la fase acuosa de alimentación hacia la fase orgánica tal como se describe en la Ecuación (2):

$$\% E = \frac{m_{\text{ext}}}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

En la ecuación (2) m_{ext} representa la masa de cromo extraída hacia la fase orgánica y m_0 la masa de cromo inicialmente presente en la fase acuosa de alimentación. Si los volúmenes de ambas fases son iguales, esta ecuación se puede representar mediante las concentraciones del metal de acuerdo a la Ecuación (3):

$$\% E = \left(1 - \frac{[\text{Cr}]_{\text{ref}}}{[\text{Cr}]_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

En la ecuación (3) $[\text{Cr}]_{\text{ref}}$ representa la concentración de cromo obtenida en el refino (fase acuosa final o agotada) y $[\text{Cr}]_0$ la concentración de cromo inicial en la fase acuosa de alimentación. Los resultados de todos los experimentos de extracción se representaron mediante la ecuación (3).

En los experimentos iniciales, se realizó una variación de los valores de pH de la alimentación manteniendo constantes las concentraciones de cada uno de los extractantes en 20 mM disueltos en kerosene. En toda la serie de experimentos relativos a la variación de la concentración de cada uno de los extractantes se consideró el valor del pH óptimo de la alimentación.

5.1.2.1 Extracción con TOA

En una primera serie de experimentos de extracción, se variaron los pH iniciales de la solución de alimentación en el rango de 1 a 10 y se mantuvieron constantes las concentraciones de cromo total en 100 mg/L y de extractante TOA en 20 mM. Los resultados obtenidos para esta serie de experimentos se presentan en la Figura 5.2.

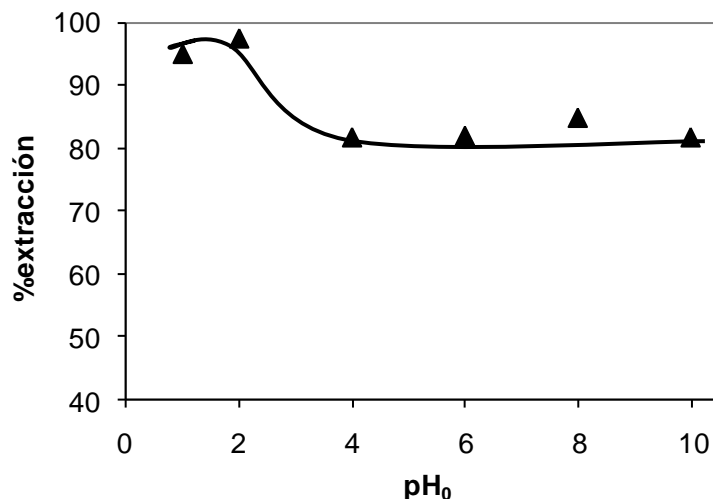


Figura 5.2: Porcentaje de extracción de cromo en función del pH de la alimentación.

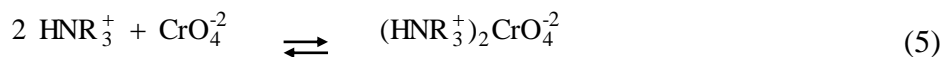
De la Figura 5.2 se puede determinar que el valor de pH óptimo de la alimentación es aproximadamente 2. También que al incrementar el pH inicial de la fase acuosa de alimentación disminuye el porcentaje de extracción de cromo, desde un 95 hasta un 80%, aproximadamente. Existirían dos posibles causas para este comportamiento:

1) El extractante TOA, como la mayoría de las aminas terciarias, posee un valor aproximado de pK_a entre 9 y 10, por lo tanto, en todo el rango de pH considerado se encontraría protonado y disponible como extractante aniónico.

2) De acuerdo a la especiación química del cromo, Figura 5.1, se observa que la especie $HCrO_4^-$ predomina en el rango más ácido de la escala de pH considerada, mientras que en el rango superior predomina la especie CrO_4^{2-} . Estos dos hechos permiten considerar que a pH ácido la estequiometría de la reacción sería 1:1 de acuerdo a la ecuación (4)



En tanto, en el rango de pH superior, la estequiometría de reacción sería 1:2 de acuerdo a la ecuación (5)



Estos hechos indicarían que existe una mayor disponibilidad de extractante en el rango de pH más ácido y, por lo tanto, en estas condiciones, se obtendría mayor porcentaje de extracción de cromo en comparación con el rango de pH más alto. Se debe considerar además que las

cantidades de cromo en la fase acuosa y TOA en la fase orgánica (1,92 mM y 3,8 mM, respectivamente), se encuentran en el límite estequiométrico de 1:2.

Posteriormente, se realizó otra serie de experimentos para determinar la influencia de la concentración del extractante TOA en fase orgánica sobre el porcentaje de extracción de cromo. Las condiciones experimentales para el desarrollo de esta serie consideró la variación de la concentración de extractante entre 1,0 y 9,8 mM, mientras que se mantuvieron constantes la concentración de cromo en la alimentación en 100 mg/L y su pH en un valor de 2.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.3.

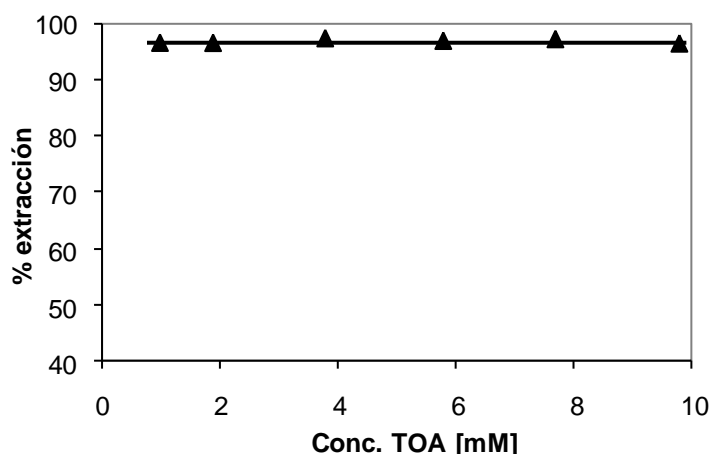


Figura 5.3. Porcentaje de extracción de cromo en función de la concentración de TOA

En esta Figura 5.3 se observa que en todo el rango de concentraciones considerado se obtuvieron muy altos grados de extracción, todos valores por sobre el 95%. Este comportamiento era esperable debido al hecho que en todos los casos se trabajó en la condición de pH óptimo, donde la estequiometría de la reacción es 1:1 entre cromo y extractante, respectivamente. A excepción del primer punto, en todos los casos hubo un exceso de TOA con relación a los 1,92 mM de cromo inicial en la fase acuosa de alimentación.

5.1.2.2 Extracción con Alamine 336

En esta serie de experimentos de extracción de cromo, se variaron los pH iniciales de la fase acuosa de alimentación en el rango de 1 a 10 y se mantuvieron constantes las concentraciones de cromo total en 100 mg/L y de extractante Alamine 336 en 3,8 mM. Los resultados obtenidos para esta serie de experimentos se presentan en la Figura 5.4.

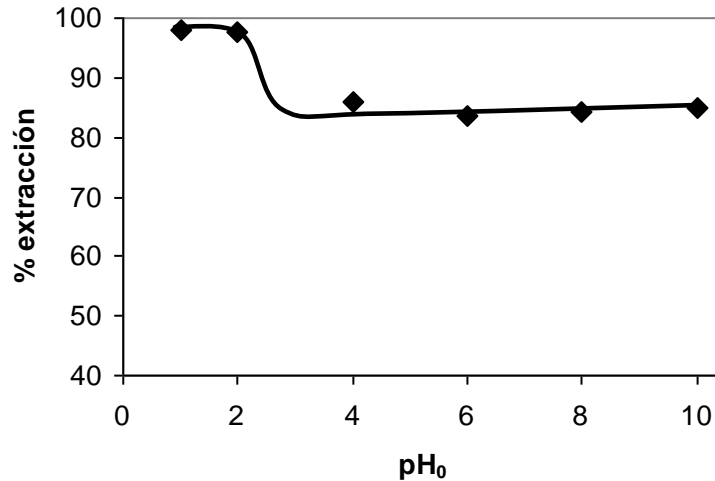


Figura 5.4. Porcentaje de extracción de cromo en función del pH de la alimentación.

El comportamiento de la extracción de cromo con el extractante Alamine 336, en función del pH inicial de la fase acuosa de alimentación, presenta una tendencia similar a la observada con el extractante TOA, tal como se presenta en la Figura 5.4. En esta Figura se observa que se logra el máximo de extracción de cromo en el rango de pH más ácido, entre 1 y 2, con valores cercanos al 98%. En el rango de pH mayores el porcentaje de extracción disminuye hacia valores cercanos al 85%, aproximadamente.

Posteriormente, se realizó otra serie de experimentos para determinar la influencia de la concentración del extractante Alamine 336 en fase orgánica sobre el porcentaje de extracción de cromo. Las condiciones experimentales para el desarrollo de esta serie de experimentos consideraron concentraciones de extractante entre 1,0 y 9,8 mM, mientras que se mantuvieron constantes la concentración de cromo en la alimentación en 100 mg/L y su pH en 1. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.5.

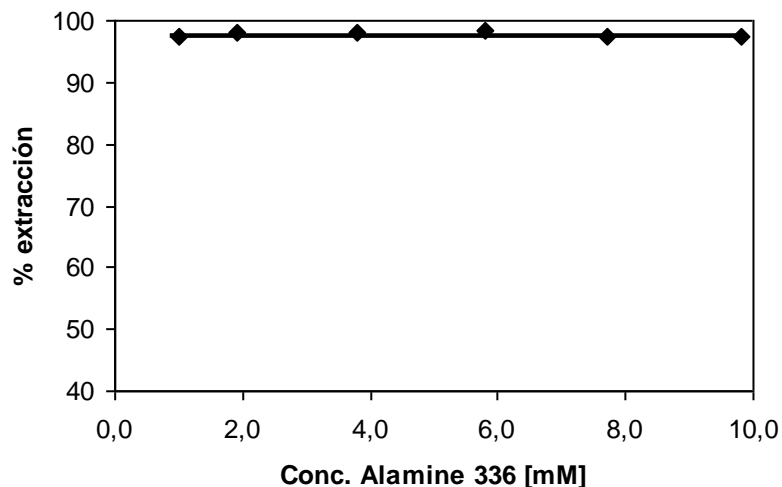


Figura 5.5: Porcentaje de extracción de cromo en función de la concentración de extractante.

La Figura 5.5 indica que en todo el rango de concentraciones de extractante Alamine 336 considerados se obtuvieron muy altos grados de extracción de cromo, con valores por sobre el 98%. A excepción del primer punto, en todos los casos hubo un exceso de TOA con relación a los 1,92 mM de cromo inicial en la fase acuosa de alimentación, cuando se considera una estequiometría 1:1.

En la práctica se observó un comportamiento similar en cuanto al porcentaje de extracción logrado para ambos extractantes, TOA y Alamine 336, tanto en función del pH de la alimentación como en función de la concentración del extractante respectivo. Este comportamiento era el que se esperaba debido a la similitud de ambos extractantes. Los dos corresponden a aminas terciarias de cadena alifática lineal de longitud en el mismo rango. Por este motivo las ecuaciones estequiométricas que representan las reacciones de extracción, ecuaciones (4) y (5), serían válidas en ambos casos.

5.1.2.3 Extracción con Aliquat 336

En esta serie de experimentos, se estudió el porcentaje de extracción obtenido en función del pH de la alimentación en el rango de 1 a 10. En estos experimentos se mantuvieron constantes las concentraciones de cromo en 100 mg/L y del extractante Aliquat 336 en 3,8 mM. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.6.

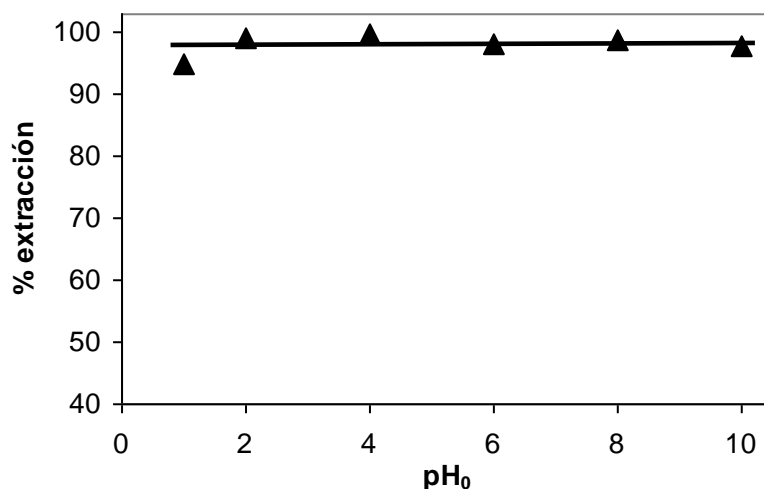


Figura 5.6. Porcentaje de extracción de cromo en función del pH de la alimentación.

Los porcentajes de extracción de cromo obtenidos con el extractante Aliquat 336, en función del pH de la alimentación, presentan valores cercanos al 100% en todo el rango de pH considerado, a diferencia del comportamiento observado con los extractantes TOA y Alamine 336.

De acuerdo a la especiación química del cromo VI y al extractante Aliquat 336, una sal de amonio cuaternaria, es posible considerar dos alternativas de ecuaciones estequiométricas de reacción, tal como se representan en las Ecuaciones (6) y (7), de estequiometrias 1:1 y 2:1 extractante y cromo, respectivamente.



Posteriormente se realizó una serie de experimentos para determinar la eficiencia de la extracción de cromo en función de la variación de la concentración de extractante Aliquat 336. En estos experimentos se mantuvo constante el pH de la alimentación en un valor de 4. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7:

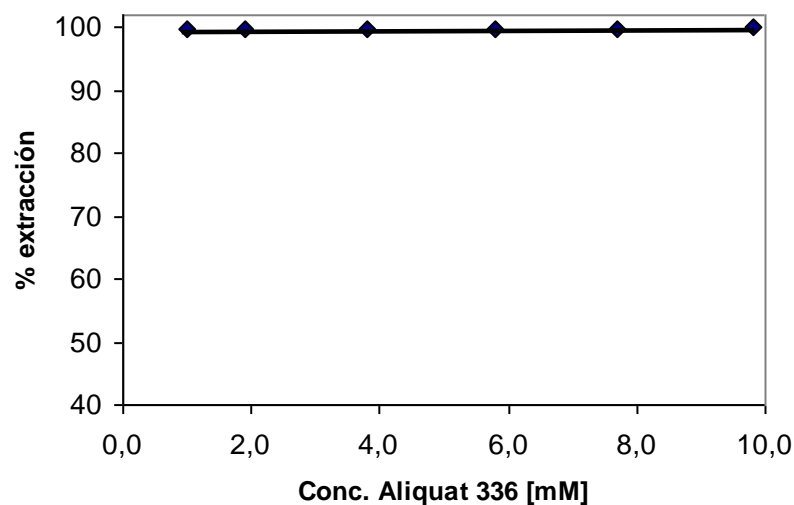


Figura 5.7: Porcentaje de extracción de cromo en función de la concentración de Aliquat 336.

En esta Figura 5.7, se puede observar que los porcentajes de extracción presentan una tendencia lineal horizontal, lo que indica que en todo el rango de concentraciones de Aliquat 336 se logra prácticamente el mismo grado máximo de extracción de cromo, cercano al 100%. Este hecho nos indicaría que el extractante Aliquat 336 sería el extractante más adecuado para realizar extracciones desde soluciones acuosas de cromo.

5.2 Estudio de elaboración y caracterización de las microcápsulas

Con el objeto de obtener microcápsulas, que contengan incorporados en su matriz polimérica los extractantes deseados,^{34,35} se llevaron a cabo una serie de experimentos exploratorios en los que se utilizó poliestireno (PS) y los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336. Posteriormente se realizó un estudio sistemático de elaboración de las microcápsulas para obtener rendimientos de síntesis, caracterización morfológica y su estabilidad en el tiempo.

En una segunda etapa se consideró incluir, además del poliestireno (PS), polivinilpirrolidona (PVP) y polisulfona (PSf) y mezclas de ellos como constituyentes de la matriz polimérica, con el objeto de determinar su influencia en la eficiencia de la extracción de cromo. Además, en la elaboración de las microcápsulas se determinó su contenido de extractante y estabilidad en medio ácido.

5.2.1 Microcápsulas elaboradas con poliestireno

Se realizó un estudio de elaboración de microcápsulas con el polímero poliestireno con el objeto de focalizarse en la forma de preparación de las microcápsulas, el efecto de la velocidad de agitación durante su elaboración y su estabilidad en el tiempo.

5.2.1.1 Efecto de la velocidad de agitación sobre el rendimiento de síntesis

Se estudió la influencia de la velocidad de agitación del medio de reacción durante el proceso de elaboración de las microcápsulas sobre el porcentaje de rendimiento de síntesis. En estos experimentos sólo se utilizó la proporción 20% de poliestireno respecto de 80% del extractante, en todos los casos. Las condiciones experimentales de trabajo se describen en la sección 4.3.3.1.

Los resultados obtenidos en esta serie de experimentos se presentan en la Figura 5.8.

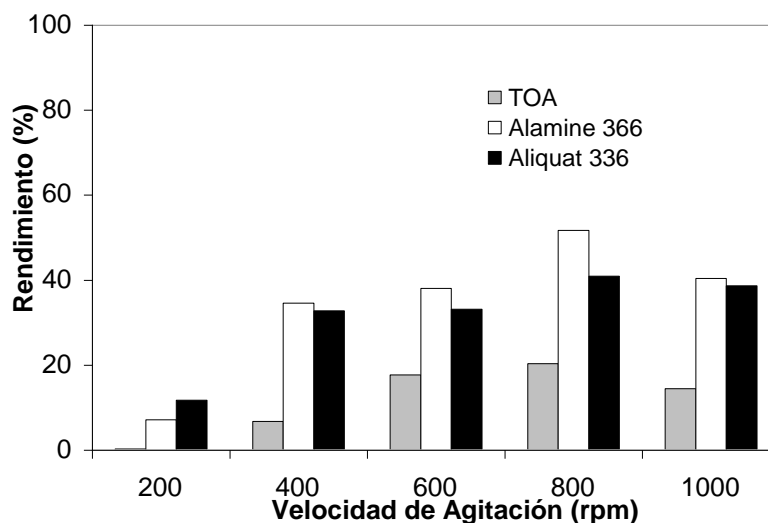


Figura 5.8. Resultados de rendimiento de síntesis de MC obtenidos con PS en función de la velocidad de agitación.

En la Figura 5.8 se observa que, prácticamente, en todos los casos el mayor rendimiento se obtuvo para las microcápsulas que contenían el extractante Alamine 336, luego para las que contenían el extractante Aliquat 336 y las de menor rendimiento aquellas que contenían el extractante TOA. También se observa que a medida que se incrementa la velocidad de agitación, a partir de los 200 rpm, el porcentaje de rendimiento de síntesis de microcápsulas

aumenta hasta alcanzar un valor máximo a los 800 rpm y luego decae moderadamente. Este comportamiento se repite para los tres extractantes utilizados. En las condiciones de trabajo de mejores resultados, a los 800 rpm, se obtuvieron 50%, 40% y 20% de cosecha de microcápsulas para los extractantes Alamine 336, Aliquat 336 y TOA, respectivamente.

5.2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el objeto de conocer la morfología de las microcápsulas obtenidas se obtuvieron micrografías electrónicas. En general se observó que todas presentaban el mismo tipo de geometría, partículas esféricas porosas, tal como se observa en la Figura 5.9.

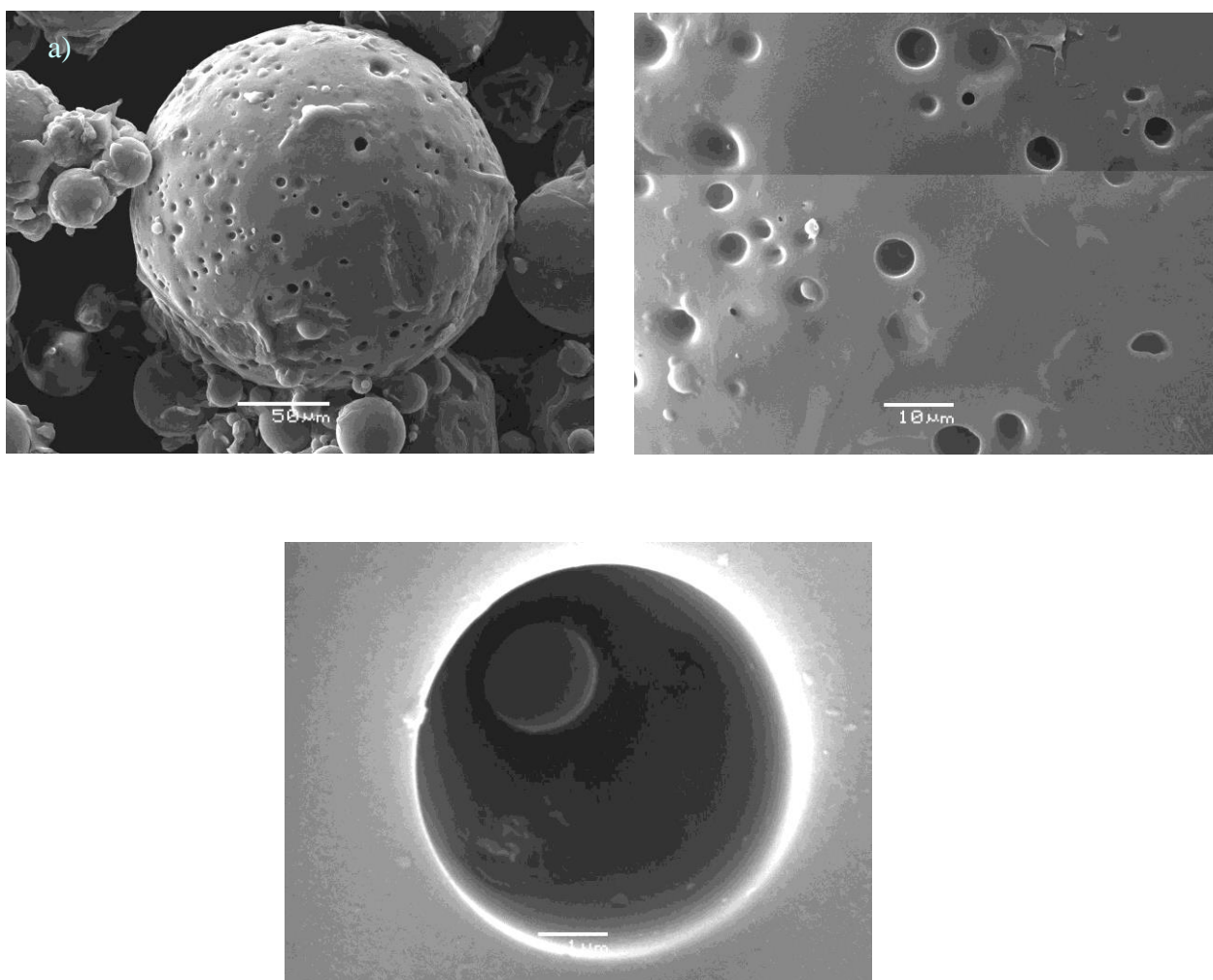


Figura 5.9 Micrografías SEM de MC elaboradas con PS con diferentes aumentos. (a) barra de distancia de 50 μm, (b) barra de distancia de 10 μm y (c) barra de distancia de 1 μm.

Para la obtención de las micrografías que se muestran en la Figura 5.9 fue necesario una etapa previa de eliminación del extractante contenido en su interior. Este proceso se realizó con metanol, un agente ampliamente utilizado como desengrasante. Con este procedimiento sólo se mantiene la estructura base de la microcápsula, el polímero constituyente con poros en forma de canales cilíndricos.

5.2.1.3 Estabilidad de las microcápsulas en el tiempo

Se realizó este estudio con el objeto de establecer la existencia de un posible efecto del tiempo de almacenamiento de las MC, medido como una pérdida de extractante para cada una de las formulaciones en relación de porcentaje en peso de polímero/extractante utilizados en la elaboración. El contenido de extractante se determinó mediante titulación potenciométrica de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.3.5.

La evolución del contenido de extractante por gramo de microcápsula en el tiempo se presenta en la Figura 5.10.

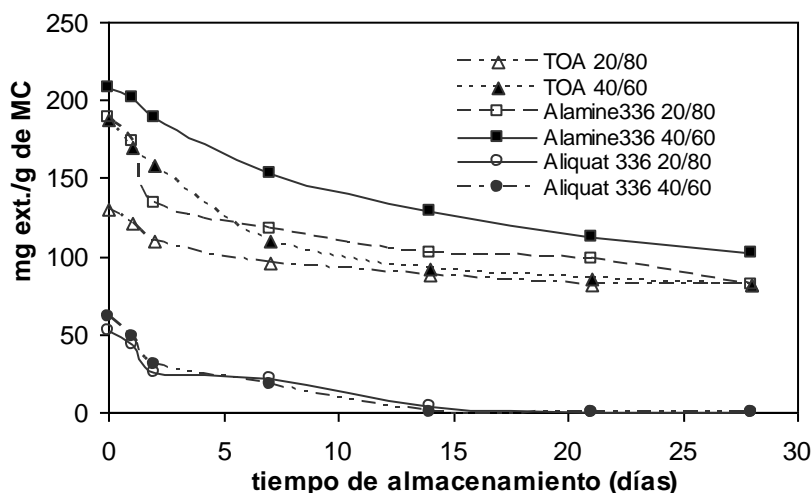


Figura 5.10. Estabilidad de microcápsulas con PS en función del tiempo.

En la Figura 5.10 se observa que a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento en todas las microcápsulas se produce una disminución de la cantidad de extractante retenido. En el caso de aquellas formuladas con los extractantes TOA y Alamine 336 se alcanzan valores

cercanos al 50% al cabo de 30 días, aproximadamente. Mientras que en el caso de aquellas microcápsulas que contienen el extractante Aliquat 336 se produjo un bajo nivel de microencapsulación, entre 50 y 60 mg de extractante por gramo de microcápsula, en comparación con las elaboradas con los otros extractantes (TOA y Alamine 336). Además, para este último caso se observa que transcurridos 15 días de almacenamiento las microcápsulas ya no poseen una cantidad significativa de extractante Aliquat 336.

5.2.2 Microcápsulas elaboradas con polivinilpirrolidona, polisulfona, poliestireno y mezclas de ellos.

Con el objeto de estudiar la posibilidad de incrementar el rendimiento de síntesis, mejorar las propiedades y la eficiencia de la capacidad extractiva de las microcápsulas se consideraron otros polímeros, y mezclas de ellos, como constituyentes de su matriz. El efecto de utilizar polímeros de diferente funcionalidad química, en primer lugar, se vería reflejado en la capacidad de encapsular al extractante y, como consecuencia, la capacidad extractiva de las microcápsulas resultantes. Los polímeros considerados en este estudio fueron polivinilpirrolidona (PVP), polisulfona (PSf) y poliestireno (PS).

En general, la nomenclatura utilizada en esta sección para la denominación de todas las microcápsulas obedece a las proporciones de extractante y polímero(s) utilizadas en su formulación, es decir las proporciones utilizadas de polímero y extractante al inicio de su elaboración, expresadas como el porcentaje en peso de polímero/extractante en proporciones de 20/80, 40/60, 60/40 y 80/20. Como se indica en las secciones posteriores, la proporción de los componentes iniciales no guarda relación con los contenidos finales en las microcápsulas obtenidas.

5.2.2.1 Microencapsulación de TOA

La elaboración de microcápsulas con extractante TOA se efectuó sólo utilizando las matrices poliméricas PS y PSf por sí solas y con mezclas binarias en razones 1:3; 1:1 y 3:1 de ambos polímeros. A pesar de todos los intentos realizados, según el procedimiento indicado en la sección 4.3.3.1, no fue posible microencapsular el extractante TOA con el polímero PVP.

5.2.2.1.1 Rendimiento de síntesis de microcápsulas

Con el objeto de establecer la eficiencia en la elaboración de las microcápsulas, se realizaron experimentos de síntesis con el extractante TOA.

Los resultados obtenidos, que se expresaron como porcentaje de rendimiento de síntesis, se presentan en la Tablas N°1 y N°2.

Tabla N°1 : Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con TOA sin mezclas de polímeros.

% iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)	
polímero	TOA	PS	PSf
20	80	23,7	22,9
40	60	50,6	38,8
60	40	41,9	71,7
80	20	32,6	89,7

En la Tabla N°1 se observa que para aquellas microcápsulas elaboradas con polisulfona se obtiene un mayor rendimiento de síntesis mientras mayor sea la proporción del polímero utilizado en su preparación, lográndose obtener casi un 90% de MC en el caso cuya proporción inicial fue de 80%/20% polímero/extractante. También en el caso de las microcápsulas elaboradas con poliestireno se observa que el mejor rendimiento fue cercano al 50% en la formulación de proporción inicial de polímero/extractante 40%/60%.

Tabla N°2: Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con TOA y mezclas de polímeros.

% iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)								
Mezcla de polímeros	TOA	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	15,8	11,5	6,9	21,3	24,9	26,8	17,9	24,2	5,5
40	60	32,2	24,7	15,4	46,7	48,7	59,9	33,6	11,6	10,5
60	40	60,1	38,2	17,1	58,6	76,5	77,1	50,4	48,1	22,4
80	20	39,6	72,2	27,7	98,6	98,8	30,6	9,9	31,2	22,5

En la Tabla N°2 se muestran los resultados del rendimiento de síntesis de microcápsulas con mezclas de polímeros en diferentes proporciones. Los mejores rendimientos logrados fueron cercanos al 99% y se obtuvieron en las MC con mezclas de proporciones iniciales 3:1 y 1:1 PS:PSf. En ambos casos los porcentajes iniciales de mezcla polímero/extractante fueron de 80%/20%. Asimismo, se determinó que las MC preparadas con mezclas de polímeros que contenían PVP presentaron un rendimiento de síntesis considerablemente menor en comparación con aquellas que no lo contenían.

En términos generales se puede considerar que el polímero poliestireno sería mucho más compatible con el polímero polisulfona que con polivinilpirrolidona. Tanto PS como PSf están constituidos por unidades básicas compuestas en gran medida por grupos arilo. En cambio el polímero PVP posee en su unidad monomérica un grupo lactama lo que le conferiría un carácter mucho más polar.

5.2.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) es posible obtener información de las características morfológicas, el rango de diámetro y porosidad de las partículas obtenidas. Las características del equipo utilizado fueron descritas en la sección 4.2.

En la Figura 5.11 se observa que las microcápsulas obtenidas con el extractante TOA poseen una geometría esférica.

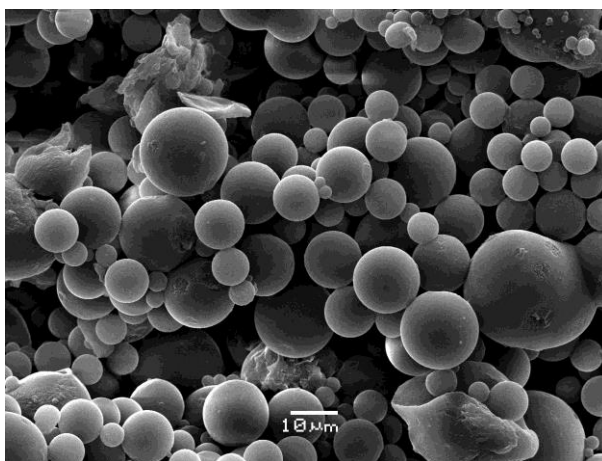


Figura 5.11: Micrografía electrónica de microcápsulas preparadas con TOA y poliestireno.

Si bien la micrografía presentada en la Figura 5.11 muestra el aspecto esférico típico de las microcápsulas estas no representan su tamaño real. Mediante un análisis más acabado con muchas más muestras y micrografías se logró obtener los diámetros promedios de las microcápsulas, tal como se indican en la Tabla N°3.

Tabla N°3. Diámetro promedio de las microcápsulas elaboradas a partir de TOA

microcápsula	Diámetro promedio (μm)
TOA-PS	55,8
TOA-PSf	40,1

Los valores de los diámetros promedios señalan que las microcápsulas poseen diámetros en el rango de 40 a 50 μm , aproximadamente.

Como se indicó al inicio de esta sección no fue posible obtener microcápsulas en el caso de intentar su elaboración con el polímero PVP.

5.2.2.1.3 Porosimetría

Con el objeto de obtener una caracterización más detallada de las microcápsulas se les determinó su diámetro promedio de poros mediante la técnica de porosimetría de adsorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos para las microcápsulas elaboradas con los polímeros PS y PSf fueron de 0,68 y 0,77 nm, respectivamente. El cálculo del radio promedio de poro fue realizado mediante la Ecuación (7) obtenida de un trabajo de F. Li y cols.³⁶, donde V es el volumen total de poros y A es el área superficial, obtenida por el método BET, de la microcápsula analizada.

$$r = \frac{2V}{A} \quad (7)$$

5.2.2.1.4 Determinación de extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas en medio ácido.

Se realizó una serie de experimentos donde se compararon las cantidades de extractante retenido en las microcápsulas inmediatamente después de su elaboración con aquellas

contactadas con una fase acuosa, carente de cromo, durante 24 horas. El objetivo de esta serie de experimentos fue determinar una posible pérdida de extractante debido a causas anexas a la extracción propiamente tal.

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 5.12 y 5.13.

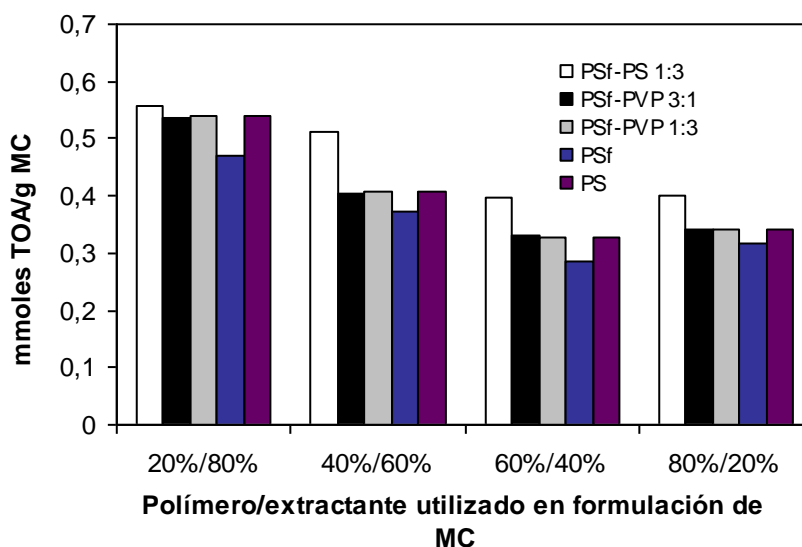


Figura 5.12: Extractante retenido para distintas formulaciones de microcápsulas preparadas con TOA.

En la Figura 5.12 se representan las cantidades de extractante TOA retenido en las MC recién preparadas utilizando proporciones iniciales de polímero(s) /extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

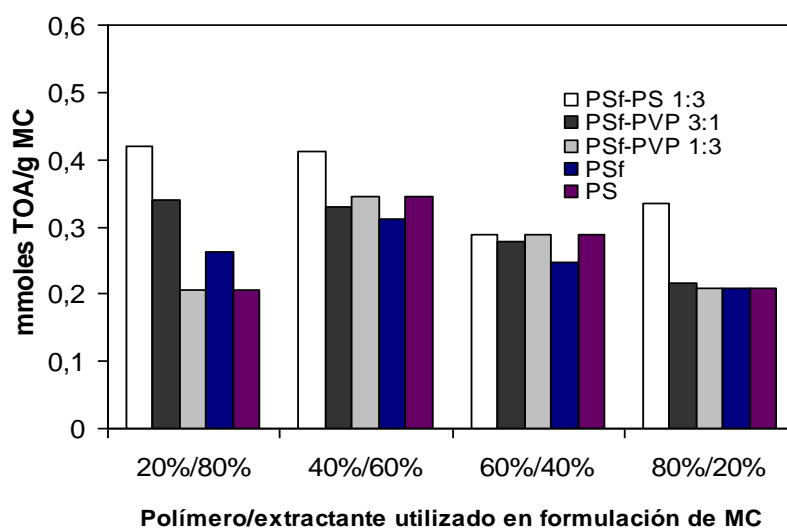


Figura 5.13: Extractante retenido por microcápsulas preparadas con TOA en contacto previo con agua ácida durante 24 h.

En la Figura 5.13 se representan las cantidades de extractante TOA retenido en las MC después de haber sido contactadas durante 24 h con una fase acuosa de pH 2 que no contiene cromo. Las microcápsulas utilizadas se elaboraron con proporciones iniciales de polímero(s) /extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

La comparación de los resultados obtenidos que se representan en las Figuras 5.12 y 5.13 indica que existe una pérdida de extractante TOA con un promedio del 64% respecto al valor teórico en la síntesis de microcápsulas. Esto se presume a un probable arrastre mecánico. Estos resultados también indican que no existe un patrón fijo de comportamiento para la pérdida del extractante relacionada con los porcentajes iniciales de formulación de las microcápsulas propiamente tal. Si bien, en términos generales, dicha pérdida se encuentra en un rango que va desde 12% a 63% se puede estimar en un promedio de 30%, aproximadamente entre ambas experiencias.

5.2.2.2 Microencapsulación de Alamine 336

La elaboración de microcápsulas con extractante Alamine 336 se efectuó únicamente con el polímero PS y mezclado con PVP y PSf. No se logró microencapsular este extractante en matrices poliméricas constituidas por los polímeros PVP y PSf por sí solos.

5.2.2.2.1 Rendimiento de síntesis de microcápsulas

Con el objeto de establecer la eficiencia en la elaboración de las microcápsulas, se realizaron experimentos de síntesis con el extractante Alamine 336, utilizando la metodología experimental descrita en la sección 4.3.3.1.

La microencapsulación del extractante Alamine 336 sólo se logró con el polímero PS. Los resultados de dicha encapsulación, expresados como porcentaje de rendimiento de síntesis, se presentan en la Tabla N°5.

Tabla N°5: Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con polímero PS y Alamine 336.

% Iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)
polímero	Alamine 336	PS

20	80	26,1
40	60	52,5
60	40	55,2
80	20	17,0

En la Tabla N°5 se observa que sólo es posible alcanzar un 55% de rendimiento en el caso de las microcápsulas cuya proporción inicial de polímero/extractante fue 60%/40%.

Los resultados de microencapsulación de Alamine 336 con mezclas de polímeros PS-PVP, PS-PSf y PSf-PVP se presentan en la Tabla N°6.

Tabla N°6 : Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con Alamine 336 y mezclas de polímeros.

% iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)								
Mezcla de polímeros	Alamine 336	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	13,6	11,1	6,9	25,7	24,5	22,5	19,5	9,5	5,5
40	60	33,1	25,8	13,8	46,7	48,4	56,3	36,1	22,8	11,3
60	40	52,4	40,2	18,1	70,9	74,7	79,7	49,8	33,5	16,4
80	20	74,8	53,8	27,4	94,3	99,2	33,2	78,2	55,3	22,7

En la Tabla N°6 se observa que en los casos en que se utilizó el polímero PVP como parte de la matriz polimérica se obtuvieron los rendimientos de síntesis de microcápsulas más bajos. También se observa que mientras mayor es la proporción de PS la tendencia del rendimiento de síntesis es mayor, alcanzándose los mejores resultados de síntesis para las formulaciones 3:1 PS-PVP y 3:1 PS-PSf , además de la formulación 3:1 PSf-PVP con valores de 74,8%, 94,4% y 78,2% respectivamente. Desde el punto de vista de las formulaciones con mezcla de polímeros/extractante, se observa que los mayores rendimientos de síntesis se alcanzan para aquellas que poseen mayor proporción de mezcla de polímeros.

Al igual que el comportamiento observado en la microencapsulación de TOA, la adición de polímero PVP afecta negativamente la microencapsulación de Alamine 336. Es probable que el carácter polar del grupo lactama del polímero disminuya la afinidad entre el soporte polimérico y el extractante. Este efecto causaría una disminución de las fuerzas capilares necesarias para retener efectivamente el extractante en los microporos.

5.2.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objeto de obtener información acerca del aspecto físico, geometría y diámetro de las microcápsulas elaboradas con el extractante Alamine 336 se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido, tal como se presentan en la Figura 5.14.

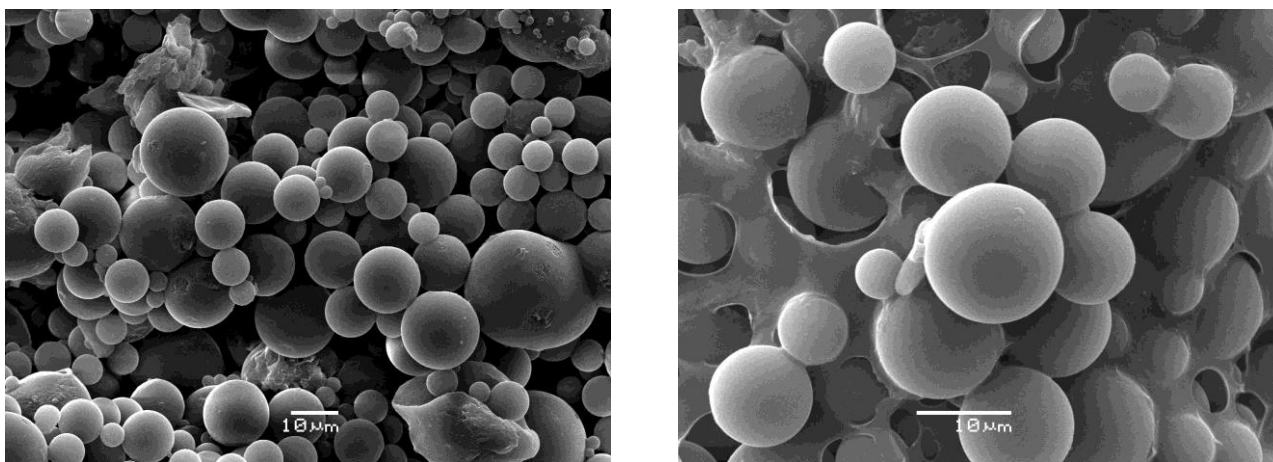


Figura 5.14: Micrografía electrónica de microcápsulas preparadas con Alamine 336 y poliestireno.

En la Figura 5.14 se observa que las microcápsulas poseen una geometría esférica con un rango de tamaño relativamente homogéneo.

Mediante el analizador de tamaño de partículas Mastersizer se logró determinar un diámetro promedio de 53,1 μm para las microcápsulas elaboradas con el polímero PS y el extractante Alamine 336.

5.2.2.2.3 Porosimetría

Con el objeto de obtener una caracterización más detallada de las microcápsulas se les determinó su porosidad y diámetro promedio de poros mediante la técnica de porosimetría de adsorción de nitrógeno, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2. Se logró determinar que el diámetro promedio de poros fue de 1,12 nm para microcápsulas elaboradas con el polímero PS y el extractante Alamine 336.

5.2.2.2.4 Extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas

Se realizó una serie de experimentos donde se compararon las cantidades de extractante retenido en las microcápsulas inmediatamente después de su elaboración con aquellas contactadas con una fase acuosa, carente de cromo, durante 24 horas. El objetivo de esta serie de experimentos fue determinar una posible pérdida de extractante debido a causas anexas a la extracción propiamente tal.

Los resultados obtenidos se representan en las Figuras 5.15 y 5.16.

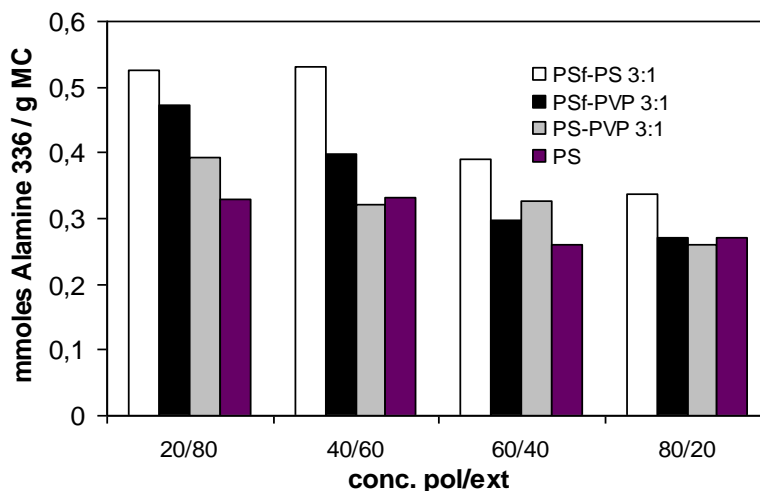


Figura 5.15: Extractante retenido por distintas formulaciones de microcápsulas preparadas con Alamine 336.

En la Figura 5.15 se representan las cantidades de extractante Alamine 336 retenido en las MC recién preparadas utilizando proporciones iniciales de polímero(s)/extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

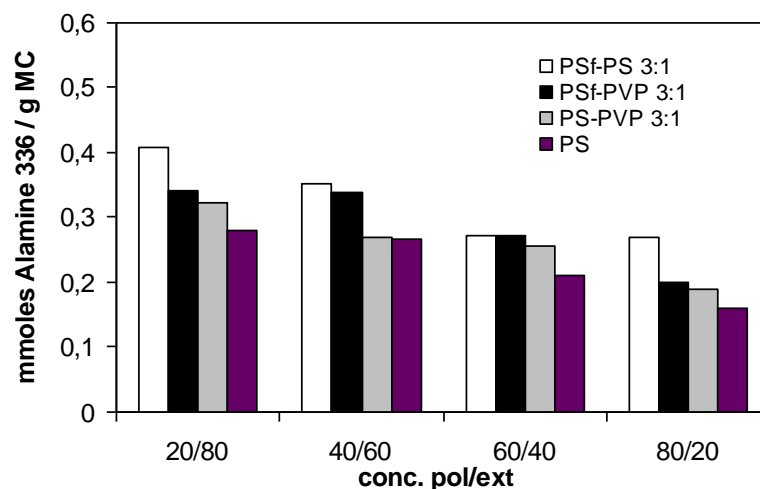


Figura 5.16: Extractante retenido por microcápsulas preparadas con Alamine 336 en contacto previo con agua ácida durante 24 h.

En la Figura 5.16 se representan las cantidades de extractante Alamine 336 retenido en las MC después de haber sido contactadas con una fase acuosa de pH 1 durante 24 h que no contiene cromo. Las microcápsulas utilizadas se elaboraron con proporciones iniciales de polímero(s) /extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

La comparación de los resultados obtenidos que se representan en las Figuras 5.15 y 5.16 indica que existe una pérdida de extractante Alamine 336, con un promedio del 62% respecto al valor teórico en la síntesis de microcápsulas debido a un probable arrastre mecánico. Estos resultados también indican que no existe un patrón fijo de comportamiento para la pérdida del extractante, relacionada con los porcentajes iniciales de formulación de las microcápsulas propiamente tal.

Si bien, en términos generales, dicha pérdida se encuentra en un rango que va desde 10% a 40%, se puede estimar en un promedio de 22%, aproximadamente.

5.2.2.3 Microencapsulación de Aliquat 336

La elaboración de microcápsulas con extractante Aliquat 336 se obtuvieron utilizando sólo el polímero PS y mezclas de este con PVP y PSf. No se logró obtener microcápsulas preparadas únicamente con los polímeros PVP y PSf.

5.2.2.3.1 Rendimiento de síntesis de microcápsulas

Con el objeto de establecer la eficiencia en la elaboración de las microcápsulas se realizaron experimentos de síntesis con el extractante Aliquat 336, utilizando la metodología experimental descrita en la sección 4.3.3.1.

Los resultados obtenidos, que se expresaron como rendimiento de síntesis, se presentan en la Tablas N°9 y N°10.

Tabla N°9: Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con Aliquat 336.

% Iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)
polímero	Aliquat 336	PS
20	80	38,7
40	60	23,5
60	40	56,0
80	20	76,5

En la Tabla N°9 se observa que el mayor porcentaje de rendimiento se obtiene en la preparación de 80%/20% polímero/extractante con un valor de 76%, aproximadamente.

Tabla N°10 : Porcentaje de rendimiento de la síntesis de microcápsulas con Aliquat 336 y mezclas de polímeros.

% iniciales utilizados		Rendimiento de MC (%)								
Mezcla de polímeros	Aliquat 336	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	72,5	61,4	58,6	89,1	96,9	75,5	84,1	68,5	84,3
40	60	74,9	62	71,1	81,8	75,8	98,4	67,9	80,0	91,1
60	40	77,1	89,7	73,7	58,3	44,1	61,4	62,4	66,1	69,6
80	20	80,0	69,2	77,7	30,4	66,0	50,0	60,4	74,4	50,9

En la Tabla N°10 se presentan los resultados del rendimiento de síntesis de microcápsulas obtenidos con mezclas de polímeros en diferentes proporciones.

En los casos en que se utilizó el polímero PVP como parte de la matriz polimérica, se observa que los mejores rendimientos se producen para aquellas formulaciones que tienen menor proporción inicial de este polímero. Dentro de este grupo también se observa que los mejores rendimientos de síntesis son obtenidos cuando se utiliza mayor razón de mezcla de polímeros/extractante, específicamente 80%/20%.

Dentro de las microcápsulas elaboradas con la mezcla de polímeros PS-PSf se observa que los mayores rendimientos se presentan para aquellas formulaciones iniciales que tienden a incluir mayor proporción de PS y a su vez mayor proporción de mezcla de polímeros/extractante.

5.2.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM), se obtuvo información acerca del aspecto físico, geometría y diámetro de partículas de las microcápsulas elaboradas con el extractante Aliquat 336.

La Figura 5.17 muestra una de las micrografías obtenidas por SEM de las microcápsulas donde se aprecia una geometría esférica.

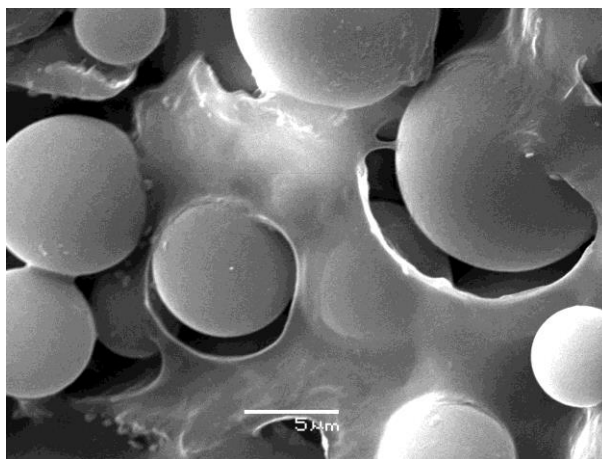


Figura 5.17: Micrografía electrónica de microcápsulas preparadas con Aliquat 336 y poliestireno.

Con el analizador de partículas Mastersizer, se logró obtener el diámetro promedio de estas microcápsulas con Aliquat 336 obtenidas con PS con un valor de 36,8 nm.

5.2.2.3.3 Porosimetría

Por medio de la técnica de porosimetría de adsorción de nitrógeno se logró determinar una caracterización más detallada de las microcápsulas, entre las cuales se determinó su diámetro promedio de poros. De este análisis se obtuvo un diámetro promedio de poros de 1,04 nm.

5.2.2.3.4 Extractante retenido y estabilidad de las microcápsulas

Se realizó una serie de experimentos donde se compararon las cantidades de extractante retenido en las microcápsulas inmediatamente después de su elaboración con aquellas contactadas con una fase acuosa, carente de cromo, durante 24 horas. El objetivo de esta serie de experimentos fue determinar, al igual que en los casos anteriores, una posible pérdida de extractante debido a causas anexas a la extracción propiamente tal.

Los resultados obtenidos se representan en las Figuras 5.18 y 5.19.

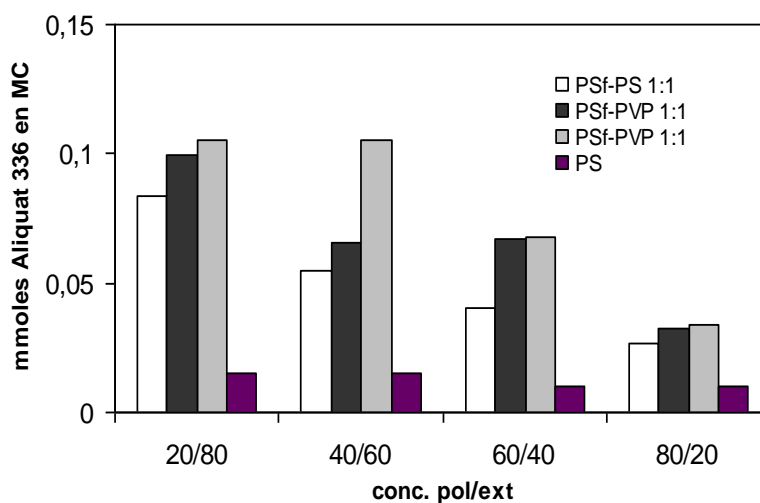


Figura 5.18: Extractante retenido por distintas formulaciones de microcápsulas preparadas con Aliquat 336.

En la Figura 5.18 se presentan las cantidades de extractante Aliquat 336 retenido en las MC recién preparadas utilizando proporciones iniciales de polímero(s)/extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

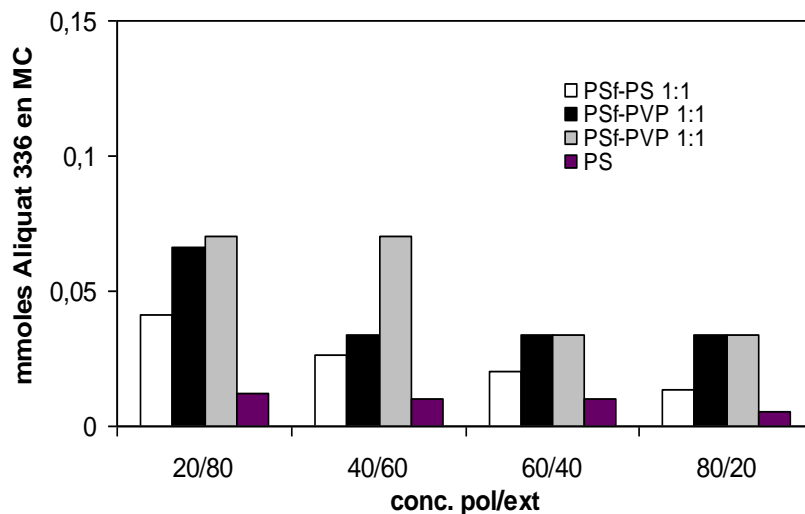


Figura 5.19: Extractante retenido por microcápsulas preparadas con Aliquat 336 en contacto previo con agua ácida por 24 h

En la Figura 5.19 se representan las cantidades de extractante Aliquat 336 retenido en las MC después de haber sido contactadas por 24h con una fase acuosa de pH 4 que no contiene cromo. Las microcápsulas utilizadas se elaboraron con proporciones iniciales de polímero(s) /extractante de 20%/80%, 40%/60%, 60%/40% y 80%/20%.

La comparación de los resultados obtenidos que se representan en las Figuras 5.18 y 5.19 indica que existe una pérdida de extractante Aliquat 336, con un promedio del 95% respecto al valor teórico en la síntesis de microcápsulas debido a un probable arrastre mecánico. Estos resultados también indican que no existe un patrón fijo de comportamiento para la pérdida del extractante relacionada con los porcentajes iniciales de formulación de las microcápsulas propiamente tal.

Si bien, en términos generales, dicha pérdida se encuentra en un rango que va desde 18% a un 50%, se puede estimar en un promedio de 38%, aproximadamente.

En la elaboración de las microcápsulas siempre se agregó la fase orgánica constituida por el extractante + polímero + diluyente sobre la fase acuosa que contiene un agente dispersante + tensoactivo. En todos los experimentos realizados la fase orgánica se agregó gota a gota sobre la

fase acuosa, formando glóbulos que se mantienen dispersos por acción de agitación mecánica. En aquellos casos en que no fue posible lograr la microencapsulación de los extractantes, la fase orgánica agregada sobre la fase acuosa se dispersó completamente y no formó agrupaciones o glóbulos.

La formación o no formación de las distintos tipos de microcápsulas propuestas se debería básicamente a la tensión interfacial producida en cada uno de los casos³⁷. Para tal efecto se pueden distinguir dos situaciones al agregar la fase orgánica sobre la fase acuosa:

- Caso 1: Tensión interfacial (γ) alta. Permite que la fase orgánica agregada se mantenga formando agrupaciones o glóbulos estables y dispersos.
- Caso 2: Tensión interfacial (γ) baja. No permite que la fase orgánica se mantenga formando agrupaciones o glóbulos estables y dispersos. En este caso la fase orgánica agregada por goteo se mantiene cohesionada sobre la superficie de la fase acuosa.

Las modificaciones de la tensión interfacial en los diferentes casos se deben, básicamente, a los cambios de polaridad de los extractantes y/o polímeros constituyentes de la matriz de la microcápsula.

5.3 Extracción de cromo con microcápsulas

Una vez estudiado el fenómeno de la microencapsulación de los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336, con los diferentes polímeros y mezclas de ellos, se procedió a evaluar su eficiencia extractiva para cromo contenido en una fase acuosa de alimentación. Los resultados se presentan agrupados por extractante.

5.3.1 Extracción con microcápsulas elaboradas con TOA

El estudio de extracción de cromo con microcápsulas se consideró como estudio de equilibrio y cinética de extracción de la capacidad de carga de las microcápsulas.

5.3.1.1 Equilibrio de Extracción con MC-TOA

Se efectuaron pruebas de extracción de cromo con microcápsulas de diferentes formulaciones con el objeto de estudiar su capacidad extractiva. El procedimiento experimental utilizado fue descrito en la sección 4.3.3.6. La fase acuosa de alimentación estuvo constituida por soluciones de cromo de 100 mg/L a pH 2 en todos los casos. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas N°11 y N°12.

Tabla N°11. Porcentaje de extracción de cromo con microcápsulas preparadas sin mezcla de polímeros con el extractante TOA.

% Iniciales utilizados		Extracción de cromo con MC (%)	
polímero	TOA	PS	PSf
20	80	99,0	82,7
40	60	97,5	74,6
60	40	88,4	64,0
80	20	86,0	56,0

En la Tabla N°11 se presentan los resultados de extracción de cromo con aquellas microcápsulas formuladas con polímeros puros. No se realizaron pruebas hidrometalúrgicas en microcápsulas TOA-PVP, dado que no fue posible obtener tales microcápsulas tal como se indicó en la Sección 5.2.2.1. En la tabla se observa que se lograron altos porcentajes de extracción, entre 86% y 99%, en el caso de las MC elaboradas con el polímero PS. En cambio, aquellas que fueron preparadas con el polímero PSf presentaron porcentajes de extracción en el rango de 56% a 83%, aproximadamente. Comparando los resultados en función de la composición polímero-extractante utilizada inicialmente, se observa que las MC que poseen un mayor porcentaje de extractante son más eficientes en ambos casos.

Tabla N°12. Porcentaje de extracción de cromo con microcápsulas preparadas con mezcla de polímeros con extractante TOA.

% iniciales utilizados		Extracción con MC (%)								
polímeros	TOA	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	65,0	95,6	10,0	97,7	96,1	89,7	96,8	85,5	5,5
40	60	76,9	89,8	80,3	90,1	98,5	67,0	75,9	56,6	10,6
60	40	93,2	92,9	91,6	92,2	96,3	92,9	64,6	96,1	22,3
80	20	95,5	90,2	79,9	63,3	87,1	87,9	74,1	44,4	22,5

En la Tabla N°12, en términos generales, se observa que se lograron altos porcentajes de extracción de cromo con aquellas MC elaboradas con la mezcla de polímeros PS-PSf y que a su vez poseían una mayor proporción de extractante respecto de la mezcla de polímeros. En cambio los resultados con menores porcentajes de extracción fueron obtenidos con aquellas MC elaboradas con PVP y que a su vez poseían una mayor cantidad de extractante TOA. Cabe hacer notar que dichos resultados se expresaron en función de los porcentajes de mezclas de polímeros utilizados inicialmente para la obtención de las MC y que no corresponden necesariamente a los porcentajes finalmente obtenidos, tal como se mencionó en la Sección 5.2.2.

5.3.1.2 Cinética de Extracción con MC-TOA

Se realizaron series de experimentos de cinética de extracción de cromo con microcápsulas de distintas formulaciones con el objeto de determinar el comportamiento del porcentaje de extracción en el tiempo.

Se contactaron 150 mg de microcápsulas con 25 mL de una fase acuosa de 100 mg/L de cromo a pH 2 por lapsos de tiempo entre 5 minutos y 48 horas, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.3.7.

En estos experimentos se obtuvo una cantidad elevada de datos y en esta sección sólo se presentan algunos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.20.

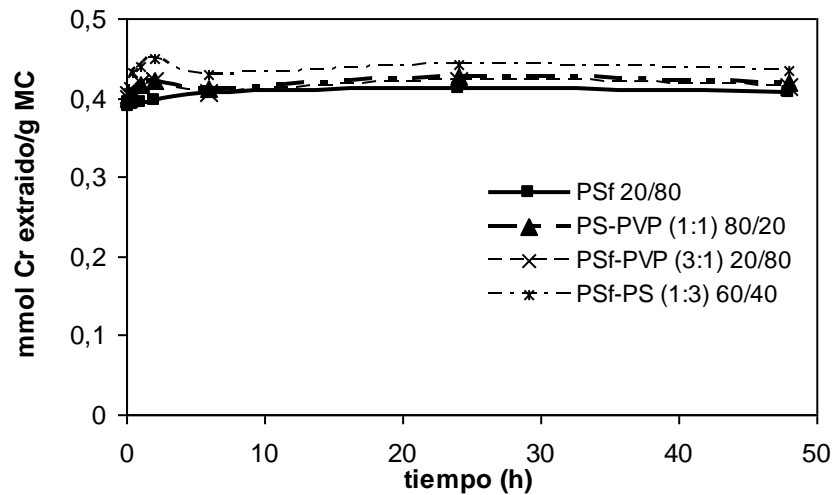


Figura 5.20: Cinética de extracción de cromo con microcápsulas de diferente formulación que contienen el extractante TOA.

La Figura 5.20 muestra que los tiempos óptimos de extracción de cromo son alcanzados dentro de las dos primeras horas de iniciado el contacto, en el caso de las microcápsulas elaboradas con las mezclas binarias de polímeros PSf-PS (1:3), PSf-PVP (3:1) y PS-PVP (1:1). En cambio para las microcápsulas preparadas con el polímero PSf 20/80 se obtuvieron tiempos óptimos de extracción cercanos a las 24 horas de iniciado el contacto.

5.3.1.3 Capacidad de carga de las microcápsulas MC-TOA

Se determinó la capacidad de carga en las distintas formulaciones de preparación de microcápsulas con el objetivo de determinar cuál es el nivel máximo de adsorción de cromo desde la fase acuosa de alimentación que es posible lograr. Se contactaron cuatro veces las MC con soluciones frescas de alimentación de 100 mg/L de cromo a pH 2. El procedimiento experimental fue descrito en la sección 4.3.3.8. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.21.

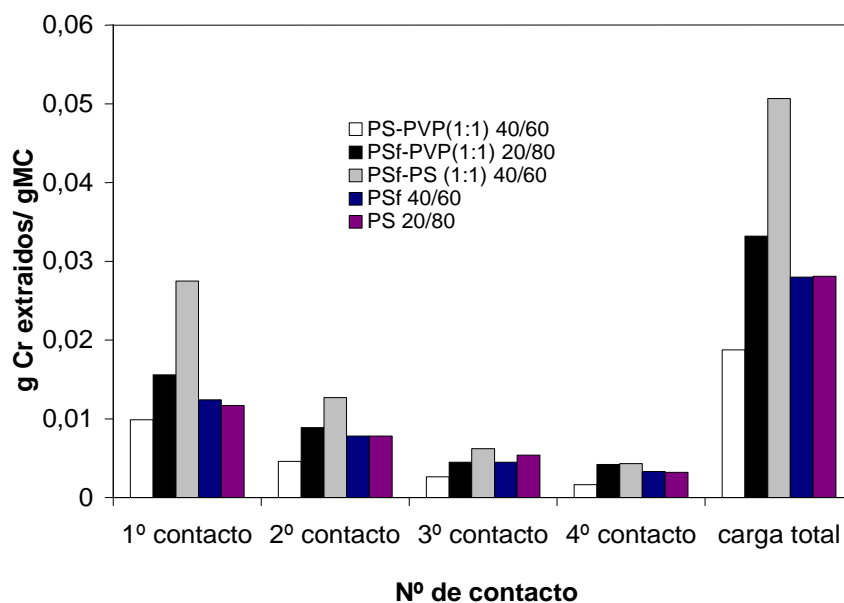


Figura 5.21: Capacidad de carga de microcápsulas elaboradas con TOA.

La Figura 5.21 muestra en forma general que las distintas microcápsulas son capaces de extraer cromo eficientemente solo en los cuatro primeros contactos. Los resultados más destacados los presentaron las microcápsulas elaboradas con las mezclas PSf-PS (1:1) y PS-PVP (1:1) con una capacidades de carga total cercanas a los 0,04 y 0,05 gCr/gMC, respectivamente.

5.3.2 Extracción con microcápsulas elaboradas con Alamine 336

5.3.2.1 Equilibrio de Extracción con MC-Alamine 336

Se realizaron experimentos de extracción de cromo desde soluciones acuosas de alimentación de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.3.6. La fase acuosa de alimentación estuvo constituida por soluciones de cromo de 100 mg/L a pH 1 en todos los casos. Los resultados obtenidos se presentan las Tablas N°13 y N°14.

Tabla N°13: Porcentaje de extracción de cromo con microcápsulas preparadas con Alamine 336.

% Iniciales utilizados		Extracción con MC (%)
polímero	Alamine 336	PS
20	80	99,0
40	60	97,5
60	40	88,4
80	20	86,0

En la Tabla N°13 se presentan los resultados de extracción de cromo con aquellas microcápsulas elaboradas solo con el polímero poliestireno puro. No se realizaron pruebas hidrometalúrgicas en microcápsulas elaboradas con los polímeros puros polisulfona y polivinilpirrolidona, a causa de que no fue posible obtener tales microcápsulas tal como se indicó en la Sección 5.2.2.2. En la tabla se observa que se lograron altos grados de extracción de cromo entre 86% y 99%.

Tabla N°14: Porcentaje de extracción de Cromo con microcápsulas preparadas con Alamine 336.

% iniciales utilizados		Extracción con MC (%)								
Mezcla de polímeros	Alamine 336	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	82,5	61,4	58,6	89,1	96,9	61,4	84,1	68,5	84,3
40	60	74,9	62,0	71,1	81,8	75,8	98,4	57,9	80,0	91,1
60	40	77,1	89,7	67,7	58,3	44,1	75,5	62,4	66,1	69,6
80	20	80,0	69,2	77,7	30,4	66,0	50,0	60,4	74,4	50,9

En la Tabla N°14, en términos generales, se observa que los mayores porcentajes de de extracción de cromo se produce con aquellas MC que fueron formuladas inicialmente con mayor proporción de extractante Alamine 336 que mezcla de polímeros. Entre aquellas MC elaboradas con la mezcla de polímeros PS-PVP la tendencia es que mientras menor es la proporción de PVP inicial presentan mayor eficiencia de extracción. Mientras que, en los casos de las MC elaboradas con la mezcla de polímeros PS-PSf y PSf-PVP no presentarían una

tendencia clara. Cabe hacer notar que dichos resultados se expresaron en función de los porcentajes de mezclas de polímeros utilizados inicialmente para la obtención de las MC y que no corresponden necesariamente a los porcentajes finalmente obtenidos, tal como se mencionó en la Sección 5.2.2.

Al comparar las MC que incluyen mezclas de polímeros en sus formulaciones con relación a aquellas formulaciones que utilizaron PS únicamente se observa que el incorporar mezclas no produce ningún aporte en términos de incrementar el porcentaje de extracción de cromo.

5.3.2.2 Cinética de Extracción con MC-Alamine 336

Se efectuaron pruebas de cinética de extracción de cromo con microcápsulas de diferentes formulaciones de polímeros con el extractante Alamine 336 para determinar el comportamiento del porcentaje de extracción en el tiempo. En todos los experimentos se contactaron 150 mg de microcápsulas con 25 mL de una fase acuosa de 100 mg/L de cromo a pH 1 por lapsos de tiempo entre 5 minutos y 48 horas, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.3.7.

Los resultados obtenidos de algunos experimentos se representan en la Figura 5.22.

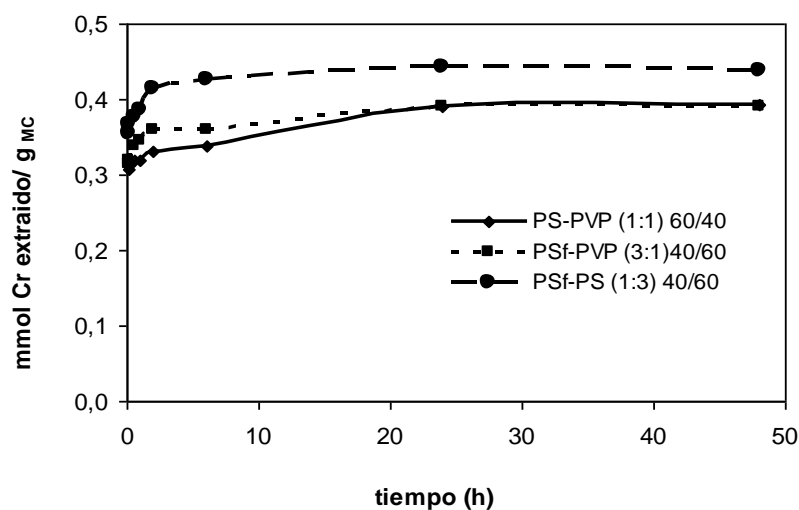


Figura 5.22: Cinética de equilibrio de extracción para microcápsulas preparadas con Alamine 336.

En la Figura 5.22 se observa que el mayor incremento de cromo extraído en el tiempo se produce durante las dos primeras horas de iniciado el contacto entre las MC y la solución de alimentación. Posteriormente se produce un leve incremento de cromo extraído en el tiempo hasta alcanzar el equilibrio a las 24 horas de iniciado el contacto. Este comportamiento es similar al observado con aquellas microcápsulas elaboradas con el extractante TOA.

5.3.2.3 Capacidad de carga de las microcápsulas MC-Alamine 336

Se determinó la capacidad de carga de las microcápsulas preparadas con el extractante Alamine 336 obtenidas a partir de distintas formulaciones. Los datos se obtuvieron realizando cuatro contactos sucesivos de las microcápsulas con soluciones de alimentación de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el punto 4.3.3.8. La Figura 5.23 muestra los resultados obtenidos.

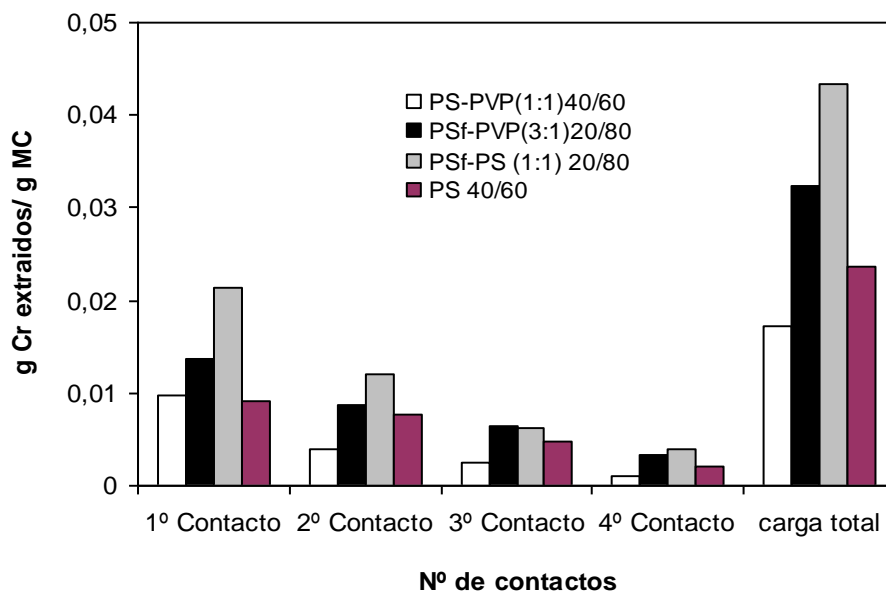


Figura 5.23: Capacidad de carga de microcápsulas elaboradas con Alamine 336.

En la Figura 5.23 se observa que las microcápsulas extraen cromo mayoritariamente en el primer contacto y luego decae a medida que aumenta el número de contactos. Los datos obtenidos indicaron que el cromo extraído fue significativo sólo hasta el cuarto contacto.

También se observa que las microcápsulas con mayor capacidad de carga se logran con aquellas cuya composición fue PSf-PS (1:1), alcanzando un valor máximo de 0,043 g de cromo por cada gramo de microcápsulas, aproximadamente.

5.3.3 Extracción con microcápsulas elaboradas con Aliquat 336

A diferencia de los extractantes anteriores, TOA y Alamine 336, el extractante Aliquat 336 corresponde a una sal de amonio cuaternaria. Desde ese punto de vista debería tener un comportamiento muy distinto en cuanto a sus propiedades de encapsulación y extracción. Entre otros aspectos, debiera considerarse que este extractante no tiene propiedades ácido-base.

5.3.3.1 Equilibrio de Extracción con MC-Aliquat 336

Los experimentos de extracción de cromo desde soluciones acuosas de alimentación con diferentes formulaciones de microcápsulas se realizaron de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.3.6. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N°18 en el caso de las microcápsulas elaboradas sólo con el polímero poliestireno y en la Tabla N°19 aquellas que incluyeron además los polímeros polisulfona, polivinilpirrolidona y mezclas en diferentes proporciones.

Tabla N°18. Porcentaje de extracción de cromo alcanzado con microcápsulas preparadas con Aliquat 336.

% Iniciales utilizados		Extracción con MC (%)
polímero	Aliquat 336	
		PS
20	80	10,5
40	60	8,9
60	40	6,7
80	20	7,7

Tabla N°19: Porcentaje de extracción de cromo con microcápsulas preparadas con Aliquat 336.

% iniciales utilizados		Extracción con MC (%)								
Mezcla de polímeros	Aliquat 336	Razón de mezclas de polímeros de las microcápsulas								
		PS-PVP			PS-PSf			PSf-PVP		
		31:	11:	13:	31:	11:	13:	31:	11:	13:
20	80	0,0	25,6	0,0	10,5	12,0	13,5	2,1	11,5	0,5
40	60	0,0	27,2	1,6	2,5	19,0	8,0	2,5	0,0	7,5
60	40	0,0	29,8	1,0	10,0	12,5	11,0	0,0	2,6	0,0
80	20	0,0	24,8	1,5	8,5	12,0	10,0	0,0	1,5	0,0

Tanto en la Tabla N°18 como en la N°19 se observan muy bajos niveles de cromo extraído con este tipo de microcápsulas. Aquellas formuladas sólo con el polímero PS en el mejor de los casos alcanza cerca del 10% de extracción, mientras que al considerar mezclas de polímeros el grado de extracción se incrementa hasta valores cercanos al 30% en mezclas de polímeros PS-PVP (1:1).

5.3.3.2 Cinética de Extracción con MC-Aliquat 336

Se realizaron pruebas de cinética de equilibrio de extracción a las microcápsulas elaboradas con Aliquat 336 de distintas formulaciones las cuales proporcionaron los mejores resultados de extracción de cromo en las pruebas hidrometalúrgicas. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.24.

Se realizaron series de experimentos de cinética de extracción de cromo con microcápsulas de distintas formulaciones con el objeto de determinar el comportamiento del porcentaje de extracción en el tiempo. En todos los experimentos se contactaron 150 mg de microcápsulas con 25 mL de una fase acuosa de 100 mg/L de cromo a pH 4 por lapsos de tiempo entre 5 minutos y 48 horas, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.3.7.

En estos experimentos se obtuvo una cantidad elevada de datos y en esta sección sólo se presentan algunos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.24.

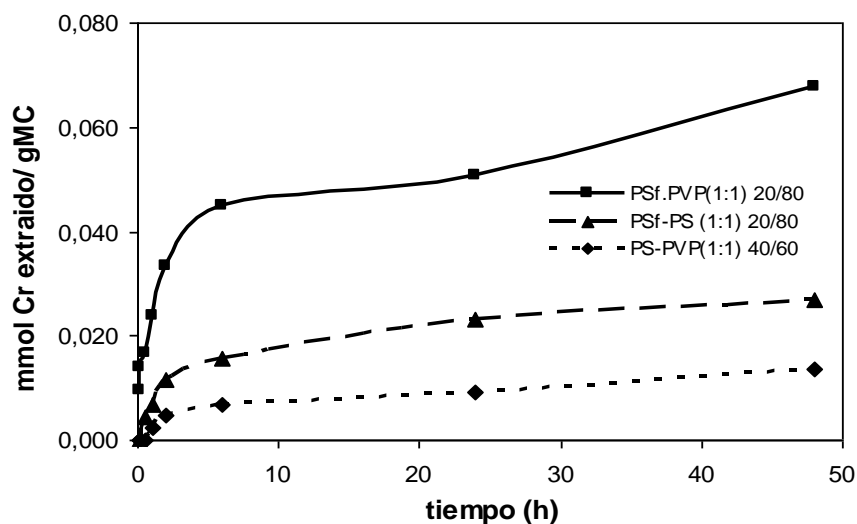


Figura 5.24: Cinética de equilibrio de extracción para microcápsulas preparadas con Aliquat 336.

La Figura 5.20 muestra que transcurridas 48 horas de iniciado cada uno de los experimentos aún no se ha alcanzado el equilibrio de extracción. Sin embargo, el incremento más significativo del cromo extraído en el tiempo se produce durante las primeras 2 a 5 horas.

5.3.3.3 Capacidad de carga de las microcápsulas MC-Aliquat 336

Se determinó la capacidad de carga de las microcápsulas preparadas con el extractante Aliquat 336 preparadas con distintas formulaciones de polímeros y mezclas. Los datos se obtuvieron, al igual que en los casos anteriores, realizando 4 contactos sucesivos con soluciones de alimentación frescas de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.3.8. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.26.

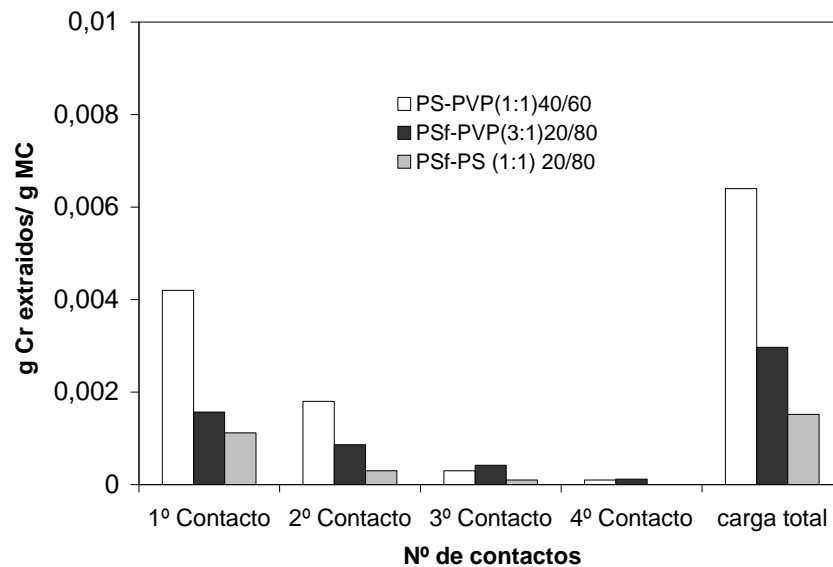


Figura 5.25: Capacidad de carga de microcápsulas elaboradas con Aliquat 336.

En la Figura 5.23 se observa que las microcápsulas extraen cromo mayoritariamente en el primer contacto y luego decae notoriamente a medida que aumenta el número del contacto. Los datos obtenidos indicaron que el cromo extraído fue significativo sólo hasta el cuarto contacto. También se observa que las microcápsulas que presentan mayor capacidad de carga son aquellas cuya matriz polimérica es PS-PVP (1:1) alcanzando un valor máximo de 0,065 g de cromo por cada gramo de microcápsulas, aproximadamente.

A diferencia de los casos de extracción de cromo con las microcápsulas que incluyeron los extractantes TOA y Alamine 336, las microcápsulas preparadas con el extractante Aliquat 336 alcanzan sólo cerca del 10% de la capacidad de carga de las anteriores.

La baja capacidad de carga alcanzada por las microcápsulas de diferentes formulaciones se debe claramente al bajo nivel de encapsulación logrado para el Aliquat 336, probablemente debido a las razones propuestas en la sección 5.2.2.3.4.

Como una manera de determinar cuáles son las microcápsulas más adecuadas de acuerdo a los objetivos específicos planteados en este estudio, se seleccionaron los mejores resultados en cuanto a: rendimiento de síntesis de microcápsulas, mayor grado de extracción, cinética de extracción de cromo más rápida y mayor capacidad de carga de las microcápsulas. Estos resultados se presentan en la Tabla N°20.

Tabla N°20. Resultados más destacados para la extracción de cromo con los diferentes extractantes microencapsulados.

Extractante	MC	% pol / ext	% Síntesis	% Extracción	Cinética [h]	Cap. de Carga [g Cr/gMC]	
TOA	PS	20	80	23,7	99,0	2	0,028
TOA	PS-PSf (1:1)	40	60	48,7	98,5	2	0,051
Alamine 336	PS	40	60	26,1	99,0	24	0,023
Alamine 336	PS-PSf (1:1)	20	80	56,3	98,4	2	0,043
Aliquat 336	PSf-PVP (3:1)	40	60	75,8	19,0	48	0,003
Aliquat 336	PSf-PVP (1:1)	20	80	89,7	29,8	24	0,007

En la Tabla N° 20 se observa que para el extractante TOA se obtienen muy altos porcentajes de extracción de cromo y rápidas cinéticas de extracción. El punto que marca la diferencia en eficiencia entre ambos tipos de microcápsulas que incluyen TOA es su capacidad de carga en cromo extraído, alcanzando un valor máximo de aproximadamente 0,051 g de cromo por gramo de MC para la formulación correspondiente a la mezcla PS-PSf en proporción (1:1) y composición polímero/extractante 40/60.

En el caso de las microcápsulas elaboradas con el extractante Alamine 336 se observan altos porcentajes de extracción de cromo y marcadas diferencias en su cinética de extracción y capacidad de carga. La formulación correspondiente a la mezcla polimérica PS-PSf en proporción (1:3) y composición polímero/extractante 40/60 resultó ser la mas eficiente de esta serie, logrando cargarse con 0,043 gramos de cromo por gramo de MC.

Las microcápsulas sintetizadas con el extractante Aliquat 336 que resultaron ser más eficientes corresponden a aquellas cuya matriz polimérica estuvo constituida por la mezcla polimérica PS-PVP en proporción (1:1) y composición polímero/extractante 60/40. Estas microcápsulas presentaron 89,7% en rendimiento de síntesis, lograron extraer el 29,8% del cromo presente en una solución de alimentación con una cinética de 24 horas y sólo alcanzaron a cargarse con 0,007 gramos de cromo por gramo de MC.

Una comparación general de todas las microcápsulas nos indica que aquellas obtenidas con el extractante Aliquat 336 resultaron ser las menos eficientes. Como se observó en la sección 5.2.2.3.4, el grado de microencapsulación de este extractante fue muy bajo. Asimismo, entre las microcápsulas con TOA y Alamine 336 se determinó que las más eficientes de todas

fueron aquellas que se formularon con la composición PS-PSf en proporción (1:3) y composición polímero/extractante 40/60.

6 CONCLUSIONES

- Mediante el estudio de especiación química del cromo en solución acuosa, se logró determinar que las especies $[\text{HCrO}_4]^-$ y $[\text{CrO}_4]^{2-}$ predominan en el rango de pH 1-14 a una concentración total de cromo de 10^{-3} M.
- En las series de experimentos de extracción por solventes se confirmó que los extractantes TOA, Alamine 336 y Aliquat 336 son eficientes para la extracción de cromo desde soluciones acuosas diluídas. Los valores más altos de porcentajes de extracción de cromo logrados fueron de 95% para TOA, 98% para Alamine 336 y 100% para Aliquat 336 a pH 2, 1 y 4, respectivamente.
- Se estableció que un factor influyente en la elaboración de las microcápsulas es la velocidad de agitación de la emulsión, determinándose que la óptima es de 800 r.p.m.
- Al medir la estabilidad de las microcápsulas obtenidas se encontró que estas pierden cerca del 50% de extractante en el caso de los extractantes TOA y Alamine 336 al cabo de 30 días y de un 100% al cabo de 15 días en las microcápsulas elaboradas con el extractante Aliquat 336.
- Los mayores grados de síntesis logrados fueron obtenidos para las microcápsulas de formulación PS-PSf (1:1) 80/20 con el extractante TOA, PS-PSf (1:1) 80/20 para Alamine 336 y PS-PSf (1:1) 20/80 para Aliquat 336. Los valores obtenidos en la síntesis de microcápsulas fueron de 98,8; 99,2 y 96,9% respectivamente.
- No fue posible obtener microcápsulas con ningún extractante al utilizar únicamente el polímero PVP. No obstante, cuando forma parte de la mezcla con otro polímero sí se consigue obtener microcápsulas.
- Se logró extraer cromo cuantitativamente con las mejores formulaciones de microcápsulas elaboradas con los extractantes TOA y Alamine 336.
- Las más altas capacidades de carga de cromo se consiguieron para las microcápsulas de formulación PS-PSf (1:1) 40/60 de polímero/extractante con el extractante TOA y PS-PSf (1:3) 40/60 de polímero/extractante para el extractante Alamine 336, obteniéndose valores de 0,51 y 0,43 gramos de cromo por gramo de microcápsulas respectivamente.
- En el caso del extractante Aliquat 336 se lograron grados muy bajos de microencapsulación en todas las formulaciones propuestas.

- De acuerdo a los resultados obtenidos con este estudio, es posible concluir que la microencapsulación de extractantes (MCE_x) es una metodología promisoría para la recuperación y/o remoción de metales disueltos en soluciones acuosas diluidas, tecnología que puede ser de interés también para otros metales disueltos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Gmelin, “Chrom”, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, (1962), Teil B 52, p. 472-475.
2. A. Apte, V. Tare, P. Bose, Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment, (2006) Journal Hazardous Materials, B128, p.164–174.
3. N. Panichev, W. Mabasa, P. Ngobeni, K. Mandiwana, S. Panicheva “The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the environment by atmospheric oxygen during the bush fires”, (2008) Journal of Hazardous Materials 153, p. 937–941.
4. Costa, M., Zhitkovich, A., Toniolo, P., Taioli, E., Popov, T., Lukanova, A., “Monitoring human lymphocytic DNA-protein cross-links as biomarkers of biologically active doses of chromate”. (1996) Environ. Health Perspect. 104, p. 917–919.
5. Deschamps, F., Moulin, J.J., Wild, P., Labriffe, H., Haguenoer, J.M., “Mortality study among workers producing chromate pigments in France”, (1995) Int. Arch. Occup. Environ. Health 67, p.147–152.
6. J. M. Myers, W. E. Antholine, C. R. Myers, “Hexavalent chromium causes the oxidation of thioredoxin in human bronchial epithelial cells” (2008) Toxicology 246, p. 222–233.
7. A. Saeed, M. Iqbal, “Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*)”, (2003) Wat. Res. 37, p. 3472–3480.
8. <http://www.conama.cl/portal/1301/article-34855.html> (2006), “Programa de Desarrollo de Normas Secundarias de Calidad de Aguas.
9. Wang C, Li XC, Ma HT, et al., “Distribution of extractable fractions of heavy metals in sludge during the wastewater treatment process” (2006) Journal Of Hazardous Materials 137 (3), p.1277.
10. Superintendencia de Servicios Sanitarios “Norma Decreto Supremo SEGPRES N°90/2000”, Gobierno de Chile, p. 3
11. Ministerio de Obras Públicas,”NCh 2313/11, Of 96, Determinación de Cromo Hexavalente. Decreto Supremo N° 879 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales y Métodos de análisis” Gobierno de Chile, p.7-14.
12. Agrawal A. and Sahu K. “Solid waste management in non-ferrous industries in India” (2006), Journal Hazardous Materials, vol 133, p.299.

-
13. Rode B., Schwenk C., Hofer T. and Randolph B. "Coordination and ligand exchange dynamics of solvated metal ions", *Coordination Chemistry Reviews*, (2005), 3, vol. 249, p.2993.
 14. Saroj S. Baral, Surendra N. Das, Pradip Rath, "Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust" (2006), *Biochem. Eng. J.*, 21, p.216.
 15. M. Hasnain Isa , N. Ibrahim, H. Abdul Aziz, M. Nordin Adlan, N. Habsah Md. Sabiani, A. A. Lorestani Zinatizadeh, S. Rahman, M. Kutty, "Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre" (2008) *Journal of Hazardous Materials* 152, p. 662–668.
 16. P. de Souza e Silva, N. Torres de Mello, M. Menezes Duarte, M. Conceição, B.S.M. Montenegro, A. N. Araújo, B. de Barros Neto, V. Lins da Silva, "Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge" (2006) *Journal of Hazardous Materials* B128, p. 39–43.
 17. P. Venkateswaran, K. Palanivelu, "Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution" (2004), *Sep. and Pur. Technology*, 40,p.279.
 18. Mellah A. and Benachour D. "The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent", (2006), *Chemical Engineering and Processing* 45 (8), p.684.
 19. Reddy B., Kumar J. and Reddy A., "Solvent extraction of zirconium (IV) from acid chloride solutions using LIX 84-IC" (2004), *Hydrometallurgy*, vol 74, Issues1-2, p.173.
 20. Valenzuela F., Andrade J., Sapag J, Tapia C. and Basualto C. "The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate " (1995), *Minerals Engineering*, vol 8, p. 893.
 21. Kir E., Cengeloglu Y. and Erzös M., "The effect of chelating agent on the separation of Fe(III) and Ti(IV) from binary mixture solution by cation-exchange membrane" (2005), *Journal Colloid Interface Sci.*, vol 292, p.498
 22. Valverde J., De Lucas A., Carmona M., González M. and Rodríguez, "Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^{+} on the cationic exchanger Lewatit TP-207" (2004), *J. Chemical Technol. Biotechnology*, 79, p.1371.
 23. Mohanty S. "Emulsion Liquid Membranes: applications in separation processes" (2004), *Chem. Eng. World*, vol 39, p.36.

-
24. Chakraborty S., Datta S., Bhattacharya P. and Banerjee S., "Study on Competitive Transport of Heavy Metal Ions Through Liquid Surfactant Membrane", (2006), *Sep. Sci. Technol.*, vol 41, p.771.
 25. N. Kabay, M. Arda, B. Saha, M. Streat, "Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing Aliquat 336", (2003), *Reactive and Functional Polymer*, vol 54, p.103.
 26. Syouhei Nishihama, Nobuya Sakaguchi, Takayuki Hirai and Isao Komasaawa, "Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid", (2002) *Hydrometallurgy*, vol. 64, Issue 1, p.35.
 27. Eiji Kamio, Yasuhide Fujiwara, Michiaki Matsumoto, Fernando Valenzuela and Kazuo Kondo, "Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule" (2007) *Chemical Engineering Journal*, In Press.
 28. Peihong Ni, Mingzu Zhang and Nianxi Yan, "Extraction of hexavalent chromium ions with polyurea microcapsules" (1994) *Journal of Membrane Science*, vol.89, Issues 1-2, p.1-8.
 29. Ochoa N., Illanes C., Marchese J., "Kinetic sorption of Cr (VI) into solvent impregnated porous microspheres", (2007), *Chem. Eng. Journal*. Article in Press.
 30. N.A. Ochoa, C. Illanes, J. Marchese, C. Basualto, F. Valenzuela, "Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction" *Sep. and Pur. Tech.*, (2006), 52, p.39.
 31. Henkel MID Redbook, "Solvent extraction using Henkel Liquid Ion Exchange Reagents", Minerals Industrial Division, Henkel Corporation, p.10-18.
 32. W. Stumm, J. Morgan, "Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Water", (1990) 3rd Edition, p. 320
 33. M. Poblete L., "Extracción de cadmio (II) mediante membranas liquidas emulsificadas en un reactor del tipo celda agitada de transferencia (CTA)", Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, (2006), p. 17-21.
 34. W.W. Yang, G.S. Luo, F.Y. Wu, F. Chen, X.C. Gong, "Di-2-ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules", *Reactive & Functional Polymers* (2004) 61, p. 91–99.
 35. S. Kiyoyama, S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano, Y. Hatate, "Extraction rate of palladium using divinylbenzene microcapsules containing tri-n-octylamine as the extractant", *Reactive & Functional Polymers* (2007) 67, p. 522–528.

-
36. Fanxing Li, Yao Wang, Dezheng Wang, Fei Wei, "Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption" Carbon (2004) 42, p.2375.
37. G. Castellan, "Fisicoquímica", (1987) 2^{da} edición, Addison Wesley Iberoamericana, p. 462-467.