



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y
TECNOLOGÍA QUÍMICA

Laboratorio de Operaciones Unitarias

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

MARITZA ELIZABETH POBLETE LUENGO

**“EXTRACCIÓN DE CADMIO (II) MEDIANTE
MEMBRANAS LIQUIDAS EMULSIFICADAS EN
UN REACTOR DEL TIPO CELDA DE
TRANSFERENCIA AGITADA (CTA)”**

DIRECTORES DE TESIS: Dr. CARLOS BASUALTO F

M.Ing. FERNANDO VALENZUELA L.

PROFESOR PATROCINANTE: Dr. CARLOS BASUALTO F.

A mis padres Ernestina y Joel

Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N° 1040567

Agradecimientos

Quiero agradecer...

A mis padres, por su constante e incondicional apoyo, por su paciencia y amor. Por estar conmigo siempre, ya que sin ellos nada de esto hubiese sido posible.

Al profesor Carlos Basualto, por su entusiasmo y conocimiento entregado; al profesor Fernando Valenzuela por su importante colaboración y dedicación en el desarrollo de esta memoria; al prof. Jaime, Cristián, don Eduardo y a todas las personas que trabajan en el laboratorio que de una u otra forma me entregaron su apoyo durante el trabajo realizado y grata compañía.

Por su preocupación, apoyo, paciencia y todo su amor, a Cristian.

A Cristina, que siempre me ha acompañado y soportado en todos estos años de carrera que ya termina. Y como olvidar a Claudio, cuando nos reuníamos los tres en aquellas largas noches en que compartimos gratos momentos.

A Claudio, Haris, Martita, compañeros, y amigos que de manera importante formaron parte de la realización de este sueño.

Resumen

Se estudió la extracción de cadmio mediante membranas líquidas emulsificadas (MLE) en una celda agitada de transferencia (CTA). En estos experimentos la interfase formada por la emulsión primaria-fase acuosa de alimentación es de área conocida y constante en todos ellos. Esto nos permite obtener información respecto al equilibrio, la cinética de extracción y parámetros de transferencia de masa que rigen el mecanismo de transporte de los metales a través de la membrana. La fase orgánica compuesta por el transportador y el tensoactivo Span 80 disueltos en kerosén, constituye la membrana líquida que separa ambas fases acuosas, la de alimentación que contiene al cadmio y la de retroextracción donde ha de acumularse. En estos experimentos se consideraron tres extractantes de tipo comercial: D2EHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico), TOA (trioctilamina) y Aliquat 336 (cloruro de tri-(C₈-C₁₀) metilamonio).

Inicialmente se estudió el comportamiento de los tres extractantes frente a una fase acuosa, constituida sólo por agua destilada, con el objeto de determinar el efecto sobre el pH de ésta. Los resultados obtenidos de esta primera etapa indicaron que sólo el extractante D2EHPA producía un cambio de pH en la fase acuosa, debido a que, si bien se encuentra disuelto en fase orgánica, es un derivado del ácido fosfórico y cede protones al medio acuoso al disociarse en la interfase.

En forma paralela, se efectuaron cálculos de especiación química del ión cadmio (II), mediante un programa computacional específico, en solución acuosa variando concentraciones de metal, de pH equilibrio y diferentes concentraciones de cloruro de sodio agregados al medio acuoso. En el caso de agregar cloruro de sodio a las soluciones de cadmio se favorece la formación de cloro complejos a partir de una concentración de 0,2 M de NaCl.

Posteriormente, se realizaron experimentos de extracción por solventes convencional de cadmio para determinar las condiciones óptimas de la reacción de extracción. Se determinó que era factible extraer el cadmio desde una solución acuosa, con una

efectividad por sobre el 97% de extracción con los tres extractantes, considerados en las condiciones óptimas experimentales obtenidas para cada caso.

Conocidas las condiciones más favorables de extracción de Cd(II) se aplicó la metodología MLE para estudiar su transporte. Sólo se obtuvieron emulsiones estables con los transportadores D2EHPA y TOA. Con el objeto de optimizar el fenómeno de transporte, se procedió a realizar experimentos para determinar el efecto de factores de tipo químico e hidrodinámicos. Dentro de las variables consideradas se encuentran: la concentración de extractantes y Span 80 en la fase orgánica, concentración inicial de cadmio en la alimentación, concentración de agente de retroextracción en la solución acuosa interna o de “stripping”, y las velocidades de agitación de la emulsión primaria y en la CTA. Los resultados obtenidos indicaron que las concentraciones de transportador y tensoactivo, dentro de la membrana líquida, y cadmio en la solución acuosa de alimentación juegan un rol fundamental en el proceso de transporte. En cuanto a las variables hidrodinámicas sólo la variación en la velocidad de agitación en la CTA presentó una influencia considerable.

Los resultados experimentales obtenidos en este estudio confirman la posibilidad de utilizar esta tecnología de Membrana Líquida Emulsificada (MLE) en el tratamiento de efluentes industriales y soluciones naturales diluidas contenedoras de especies de iones metálicos, demostrando ser una alternativa a los procesos actualmente en uso.

Summary

“The extraction of cadmium by means of emulsion liquid membranes in a stirred transfer cell (CTA)”

The extraction of cadmium was studied by means of an emulsion liquid membranes (ELM) technology in a stirred transfer cell (CTA). In these experiments the interface formed by the primary emulsion and the aqueous feed is kept constant and being its area known. This permit us to obtain information respect to the equilibrium and kinetics of extraction as well as that concern to mass transfer parameters that govern the mechanism of transport of metals through the membrane. The organic phase constituted by the carrier and the surfactant Span 80 was dissolved in kerosene, being this solution precisely the membrane liquid that separates both aqueous phases, the feed that contains the metal and that of stripping where cadmium is transferred and accumulated. In these experiments three commercial extractants were considered: D2EHPA (acid bis(2-ethylhexil) phosphoric), TOA (tri-n-octylamine) and Aliquat 336 (tri-(C8-C10) methylammonium chloride).

Initially it was studied the behavior of the three extractants in an aqueous phase, constituted only by water distilled. The purpose was to determine the effect of them on the pH of this aqueous phase. The results obtained in this first step indicated that only the extractant D2EHPA produced a change of pH in the aqueous phase, due to the fact that even in organic phase, this phosphoric acid - derived compound tends to dissociate in the interface, releasing hydrogen-ions.

At same time, calculations were performed to set the chemical speciation of the Cd(II) ions in aqueous solution, by means of a specific computational program, varying concentrations of metal and that of pH equilibrium. It were varied different sodium chloride concentrations added to the medium aqueous. When sodium chloride is added to solutions of cadmium, it is enhanced the formation of chloride complexes, specially for concentration of NaCl over 0,2 M.

Subsequently, experiments of cadmium solvent extraction were carried out by using conventional method to determine the optimum conditions for reaction of extraction. It was determined that was feasible to extract cadmium from an aqueous solution, with an effectiveness over 97% of extraction, with the three extractants, considering the optimal experimental conditions obtained for each of them.

Once the most favorable conditions for Cd(II) extraction were known, it was applied the MLE methodology to study its transport through the membrane. Only stable emulsions were obtained with the carrier D2EHPA and TOA. With the purpose to optimize the metal transport, different experiments were carried out to determine the effect on metal flux of chemical and hydrodynamics factors. It were measured the influence of the following variables: the concentration of extractants and Span 80 in the organic phase, the initial concentration of cadmium in the feed, the concentration of stripping agent in the internal aqueous solution and the stirring speeds to prepare the primary emulsion and that in the CTA. The results indicated that the contents of carrier and surfactant in the liquid membrane, and the concentration of cadmium in the aqueous feed play a fundamental role in the process of metal transport. With respect to the effect of hydrodynamics variables, only the variation of stirring speed in the CTA presented a remarked influence.

The experimental results achieved in this study confirm the possibility to utilize this Emulsified Liquid Membrane (ELM) technology for processing of dilute industrial effluent and natural solutions containing metallic ions, having been shown that ELM is an interesting alternative to the current methods now a days used.

1. Introducción

La presencia de iones cadmio, Cd(II), en riles constituye un complicado ejemplo de contaminación industrial dada la alta toxicidad que presenta¹⁻⁸, siendo una verdadera amenaza a la salud humana. Es habitual encontrar este ión metálico en riles de industrias que trabajan con aleaciones metalúrgicas y en materiales cerámicos, en electrodepositos como en material fotográfico, en industria de pigmentos, textiles, y de manufactura química en general, en drenajes en minas de plomo y zinc. Debido a esto, su remoción desde los riles que lo contienen ha despertado un gran interés y debiera constituirse en un tema muy importante de investigación.

El contenido de este metal en riles normalmente es variable según el tipo de proceso de manufactura, aunque un rango promedio lo sitúa entre algunos pocos mg/L y algunas centenas de mg/L. Sin embargo, incluso en el extremo inferior de este rango, suele estar por sobre las normas que regulan su contenido en aguas ya sea para descarga y/o uso en regadío, en las cuales sus límites máximos permitidos varían en un rango entre 0,01 y 0,5 mg/L. Entre las alternativas de remoción se encuentran la precipitación química como hidróxido en medio alcalino, precipitados que no siempre son muy estables y que suelen redisolverse. Esta alternativa se vuelve inoperable en términos prácticos cuando se deben tratar soluciones diluidas y cuando la adición de grandes volúmenes de reactivos químicos, pasa a convertirse en contaminantes de tipo secundarios. Además, la precipitación química suele afectar el pH del agua al adicionar la base. Otra opción es mediante resinas de intercambio iónico, sin embargo el método es engorroso al tener que regenerar permanentemente las resinas, donde la desorción de los metales desde ellas es compleja

no siempre cuantitativa y la presencia de sólidos suspendidos y/o la existencia de compuestos orgánicos disueltos, frecuentemente encontrados en este tipo de soluciones, torna su uso poco eficaz. Es así como sólo se utiliza como la etapa final para cumplir con las regulaciones ambientales.

Otra de las alternativas más interesantes es el uso de los procesos de extracción por solventes convencional (en adelante procesos SX). Esta tecnología ha venido siendo usada como uno de los procesos más apropiados y conocidos para la recuperación y remoción de metales en hidrometalurgia⁹⁻¹¹. Este proceso es una técnica atractiva para la separación y concentración de iones metálicos desde soluciones diluídas, dado que es capaz de lograr separaciones altamente selectivas y concentrar el metal de interés mediante un extractante apropiado¹²⁻¹⁴. Sin embargo, es una alternativa técnica no exenta de dificultades^{15,16} entre ellas las de requerir un enorme inventario de solventes, normalmente costosos, requerir un tamaño de planta grande para lograr la separación deseada. Otra de las dificultades que se presentan en la operación es la pérdida de solvente por formación de “*crud*” o borra en la interfase acuosa/orgánica debido a la presencia de partículas sólidas en suspensión, o bien por arrastre mecánico de una fase en otra (*entrainment*), volatilización y degradación de los reactivos orgánicos.

Debido a las dificultades presentadas se ha hecho necesario introducir nuevas y/o mejoradas tecnologías. Entre las soluciones más promisorias y que han venido siendo estudiadas en particular en sus fundamentos teóricos, es la del uso de las **Membranas Líquidas Emulsificadas** (señaladas en adelante como **MLE**) estabilizadas con el uso de sustancias tensoactivas o surfactantes adecuadas. En particular su utilización sería muy atractiva para la extracción y/o remoción de metales desde soluciones diluidas¹⁷⁻²⁶. Quien primero las estudió fue Li y colaboradores y a quien se le adjudica su invención²⁷. Durante los últimos años varios grupos de investigación en USA, Japón y Europa han venido realizando varios progresos en este campo, destacándose los aportes de Hatton y Wardius²⁸ en MIT, Marr²⁹ en Austria, Halwachs and Schugerl³⁰ en Alemania y Nakashio y Kondo³¹ en Japón. Inicialmente Li y colaboradores se concentraron en la separación de hidrocarburos y en la remoción de constituyentes disueltos en soluciones acuosas como ácido fosfórico, nitrato de sodio y amoníaco. También se ha propuesto el uso de MLE en la extracción de

contaminantes (fenol, metales, ácidos orgánicos, etc.) desde aguas residuales industriales³²⁻³⁸.

El proceso mediante MLE presentaría la capacidad de satisfacer tanto la posibilidad de extraer, separar y concentrar los metales presentes en forma diluida, selectiva o colectivamente dependiendo de los extractantes escogidos. Para ello utiliza una delgada membrana líquida que presenta una gran área interfacial en un menor número de etapas y empleando sólo un volumen muy pequeño de solvente orgánico. Por lo tanto, se puede anticipar que la aplicación de los procesos mediante MLE será altamente apropiada en los campos de la hidrometalurgia y los procesos de tratamiento de aguas residuales. Es así como presentarían ventajas desde el punto de vista del reciclaje de recursos industriales, conservación de energía y capital de inversión requerido, con respecto a los costos operacionales, debido a que en las MLE el número de etapas y la pérdida de solución orgánica son menores que en el caso de SX convencional³⁹⁻⁴².

El transporte a través de membranas líquidas emulsificadas se propone como una prometedora tecnología de separación de iones metálicos⁴³⁻⁴⁶. Sin embargo, debe efectuarse un estudio de los aspectos básicos que influyen en el transporte del metal, tanto de tipo químico como hidrodinámicos, en un reactor del tipo celda agitada de transferencia (CTA). De este modo, es posible obtener parámetros de transporte, de tipo cinético y difusivo, necesarios para la descripción del fenómeno y, si se requiere, para una posible modelación posterior⁴⁷⁻⁵⁰.

En este tipo de procesos se usan como transportadores los extractantes comunes en la separación de iones mediante extracción por solventes convencionales. En este estudio se consideraron tres extractantes de diferente naturaleza disueltos en kerosén: un extractante del tipo alquilfosforado para cationes, el ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA), de carácter ácido y cuyo poder extractivo se conoce muy bien para diversos cationes⁵¹⁻⁵³, un extractante del tipo amina terciaria reconocido como un extractante aniónico⁵⁴⁻⁵⁶, la trioctilamina (TOA); y un extractante aniónico del tipo cloruro de amonio cuaternario^{57, 58}, el Aliquat 336, compuesto por un grupo metilo y tres grupos de cadena alifática que varían entre C8 y C12. Estos dos últimos extractantes requieren que el catión cadmio +2 se encuentre formando parte de una especie aniónica. Se conoce ampliamente que la

utilización de un medio acuoso cloruro concentrado permite la formación de clorocomplejos estables capaces de ser extraídos por extractantes aniónicos^{59, 60}.

Para estabilizar la emulsión en la CTA se utilizó el agente tensoactivo Span 80, considerado como un surfactante no iónico y soluble sólo en fase orgánica.

Dentro de las variables químicas, fisicoquímicas y de transporte consideradas en la CTA se encuentran: las concentraciones más adecuadas de las especies participantes en las reacciones de extracción, el pH óptimo de la fase acuosa, la especiación química del cadmio en solución acuosa, el comportamiento de los extractantes contenidos en la fase orgánica frente a una fase acuosa, la estabilidad de las emulsiones, las velocidades y los tiempos de agitación de las emulsiones, tanto de la primaria como de la doble emulsión.

2. FUNDAMENTACION TEORICA

Las membranas líquidas emulsificadas consisten en una doble emulsión del tipo “acuoso en orgánico en acuoso” conocidas como W/O/W. En una primera etapa la solución de retroextracción, denominada comúnmente fase acuosa interna o *stripping* y que constituye la fase acuosa aceptora de los metales, se dispersa en la fase orgánica constituida por el solvente orgánico o diluyente que contiene el extractante capaz de transportar selectivamente el metal y una sustancia tensoactiva que estabiliza la emulsión. Luego esta primera emulsión se dispersa en una tercera fase que corresponde a la fase acuosa de alimentación, que contiene los iones de interés, generándose de este modo la doble emulsión. En este estudio, con el fin de obtener información respecto al equilibrio, la cinética de extracción y parámetros de transferencia de masa, se trabajó con un área interfacial fija y conocida, tal como se observa en la Figura 1.1.

El transporte de especies a través de membranas líquidas (ML) se clasifica de acuerdo al tipo de mecanismo, **Transporte Facilitado** o **Transporte Acoplado**.

En este proceso se produce una transferencia de masa del metal de interés desde la fase acuosa externa, a través de la fase membrana (orgánica), hacia la fase acuosa interna. En sentido inverso se produce el transporte de iones hidrógeno. De esta forma sería posible separar y concentrar el metal en un sólo proceso en el que se producen simultáneamente las dos reacciones: extracción y retro-extracción (*stripping*). Sin embargo, un requisito fundamental es que estas reacciones sean reversibles. Al producirse ambas reacciones en la MLE en forma simultánea se logra el transporte del metal desde la alimentación hacia la solución de retroextracción.

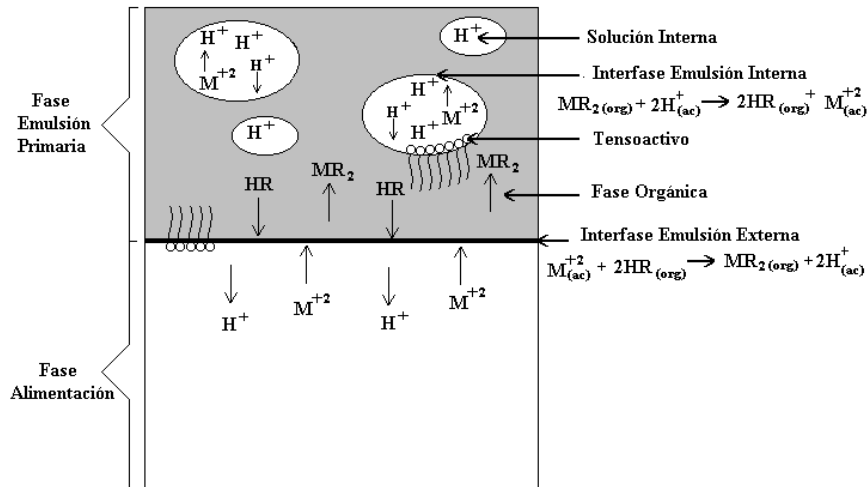


Figura1.1 : Transferencia acoplada de un extractante ácido cuando se contacta con la solución de alimentación con la emulsión primaria

De este modo el fenómeno de transferencia puede caracterizarse por las siguientes etapas fundamentales:

Difusión del ión metálico desde el seno de la fase acuosa hasta la primera interfase alimentación-fase orgánica.

En la primera interfase, la reacción de extracción de la especie iónica con el transportador para formar un complejo.

Difusión del complejo metal-transportador hasta la segunda interfase, formada por la fase orgánica y la fase acuosa interna o de *stripping*.

Reacción de *stripping* o retroextracción en la segunda interfase, donde se produce la ruptura del complejo y la consecuente regeneración del transportador y liberación del ión metálico hacia la fase acuosa interna.

Difusión del ión metálico desde la segunda interfase hacia el seno de la fase acuosa de *stripping* y del transportador hacia el seno de la fase orgánica (MLE), respectivamente.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Estudiar el transporte de cadmio, disuelto en solución acuosa, a través de MLE mediante un reactor del tipo Celda de Transferencia Agitada (CTA), con el propósito de determinar los parámetros químicos y de transferencia de masa que influyen en el proceso de transporte.

3.2 Objetivos específicos

Determinar la influencia de los extractantes D2EHPA, TOA y Aliquat 336 disueltos en kerosén, en la modificación del pH de la fase acuosa.

Especiación química de los iones cadmio de acuerdo a la composición de la fase acuosa.

Equilibrio de extracción por solventes de cadmio con los tres extractantes propuestos.

Determinación de la estabilidad de las emulsiones obtenidas.

Obtención de los parámetros óptimos, tanto de tipo químico como hidrodinámicos, en el transporte de cadmio a través de la ML.

4. Materiales Y Equipos

4.1 Reactivos y soluciones

4.1.1 Reactivos orgánicos

En este estudio se utilizaron los siguientes reactivos orgánicos como extractantes: ácido di(2-etilhexil) fosfórico, trioctilamina y cloruro de tri-(C₈-C₁₀) metilamonio, todos extractantes comerciales denominados D2EHPA, TOA y Aliquat 336, respectivamente. Sus principales características se encuentran descritas en la Tabla 4.1 y las estructuras de cada especie activa se encuentran en las figuras 4.1 a 4.3.

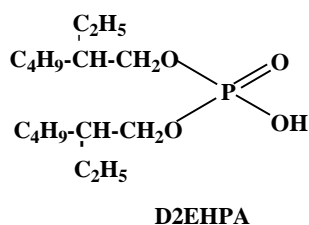


Figura 4.1: Estructura del ácido di(2-etilhexil) fosfórico

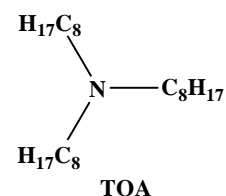


Figura 4.2: Estructura de la trioctilamina

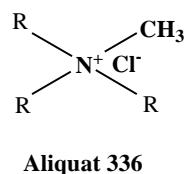


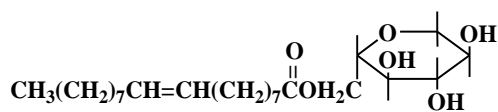
Figura 4.3: Estructura del cloruro de tri-(C₈-C₁₀) metilamonio, donde R representa una relación predominante de C₈H₁₇ 2/1 respecto de C₁₀H₁₉.

Tabla 4.1: Características químicas y físicas de los extractantes utilizados

Extractante	Principio Activo	Características Físicas
D2EHPA Sigma	Acido di(2-etilhexil) fosfórico, (PM: 322,48 g/mol)	Líquido de color ámbar Densidad: 0,96 g/mL Solubilidad 20 °C: 0,21g/100g de agua Temperatura de inflamación de 196 °C
TOA Aldrich	Triocetilamina (PM: 353,68 g/mol)	Líquido incoloro Densidad: 0,809 g/mL Solubilidad: insoluble en agua Temperatura de inflamación de 112 °C
Aliquat 336 Cognis	Cloruro de tri-(C8-C10) metilamonio (PM: 432,22 g/mol valor promedio)	Líquido de color ámbar Densidad relativa: 0,884 ²⁵ Viscosidad: 1450 cP ³⁰ Solubilidad 30 °C: 0,12g/100g de agua Temperatura de inflamación de 132,2 °C

El diluyente empleado para formar la fase orgánica en los experimentos de SX y MLE, fue kerosén Esso® de aviación. El kerosén es un hidrocarburo derivado de la destilación del petróleo, posee una indeterminada cantidad de componentes tanto del tipo alifático, como de tipo aromático y mezclas de ellos. Este solvente, insoluble en fase acuosa, presenta una masa molecular promedio aproximada de 170 g/mol, una densidad relativa de 0,80, un punto de inflamación entre 65°C y 85°C y un punto de ebullición entre 175°C y 325°C⁶¹.

Para estabilizar la MLE se utilizó el agente tensoactivo comercial Span®80, Munich Ltda., una sustancia tensoactiva no iónica cuyo principio activo es el monooleato de sorbitan, su fórmula molecular es C₂₄H₄₄O₆, y su estructura se muestra en la Figura 4.4. Este reactivo es de color amarillo y se encuentra al estado líquido a 25 °C, su peso molecular es de 428,60 g/mol y su densidad absoluta es de 1,08 g/cm³ a 25 °C⁶¹. Es insoluble en agua y soluble en fase orgánica y presenta un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3⁶².



Span 80

Figura 4.4: Estructura del tensoactivo Monooleato de Sorbitan

4.1.2 Reactivos inorgánicos

En la preparación de la fase acuosa de alimentación se utilizó $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua destilada. Los ajustes de pH se realizaron con HCl y NaOH y en algunos casos se utilizaron soluciones reguladoras de pH indicados en la Tabla 4.2 y en otros NaCl. Todos los reactivos indicados fueron de calidad p.a.

Tabla 4.2: Soluciones de pH característico, utilizadas en los experimentos con D2EHPA.

Buffer 0,025M	pH
Acetato de Sodio	5
Anhídrido Maleico	6
Imidazol	7
Ac. Bórico	8

En la titulación de los extractantes D2EHPA Y TOA se utilizaron NaOH y HCl respectivamente. Ambos reactivos titrisol Merck 0,1 M.

En los experimentos de MLE se emplearon como agentes de retroextracción o *stripping* soluciones de ácido clorhídrico preparadas a partir de HCl fumante al 37% Merck Ltda. y agua destilada.

Para la preparación de los estándares de cadmio, necesarios para la determinación de su concentración mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, se empleó el reactivo titrisol Merck de 1000 mg de cadmio.

4.2 Equipos e Instrumentos

Las cantidades de reactivo de cadmio (II), NaCl y extractante se pesaron en una balanza analítica “Precisa 125 A”, modelo: 300-9251/F, Suiza. El tensoactivo y extractante diluido en kerosén fueron pesados en una balanza granataria And Ek 1200 A (1200g x 0,1g).

Para la determinación de pH de las soluciones acuosas se empleó un medidor de pH OAKION, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con control de temperatura.

El estudio de especiación química se realizó mediante el programa computacional GECHEM-PC Versión 2.0.

En los experimentos de SX, se utilizó un agitador orbital PolyScience provisto de un baño termostático a 25°C, empleando una agitación de 190 ciclos por minuto, representado en la Figura 4.5.

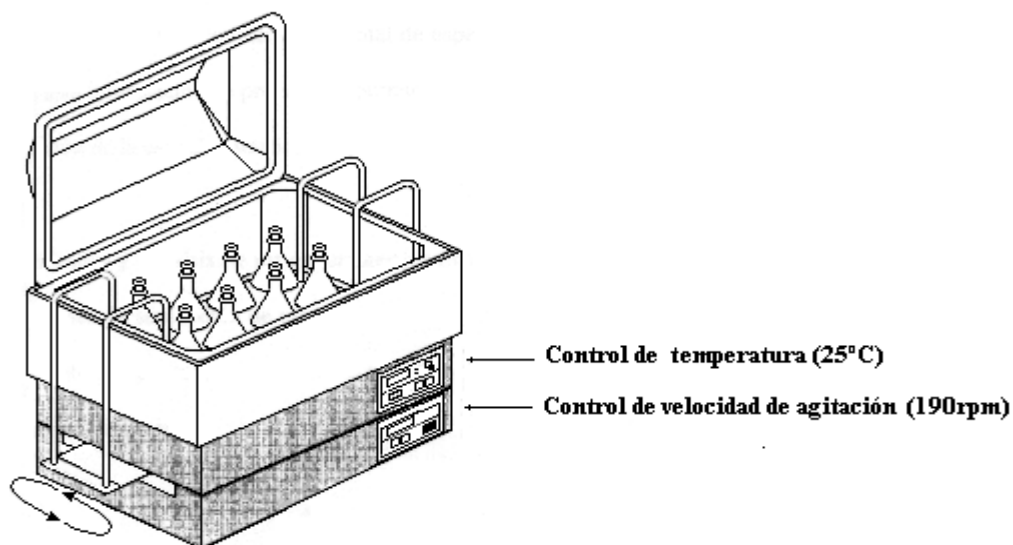


Figura 4.5: Agitador orbital donde se llevaron a cabo los experimentos de SX.

La extracción de cadmio en sistemas MLE, se realizó en una celda de vidrio, la cual tiene una altura de 13,02 cm y 5,90 cm de diámetro, 2 deflectores que se ubican en la zona de la fase acuosa y además posee una abertura lateral, por la cual se extrae cada cierto intervalo de tiempo una muestra de dicha fase. Este sistema fue agitado por distintos tiempos con un agitador Ika-Werk RW 20, el cual posee dos impulsores de paletas (6 aspas cada uno) que giran en sentido contrario, lo que permite la formación de un área de reacción interfacial conocida y constante. Todo este sistema es mantenido a una temperatura de 25 °C mediante un baño termorregulado Memmert D-91126. La medición de la velocidad de agitación se realizó con un tacómetro digital, modelo: RM-1000.

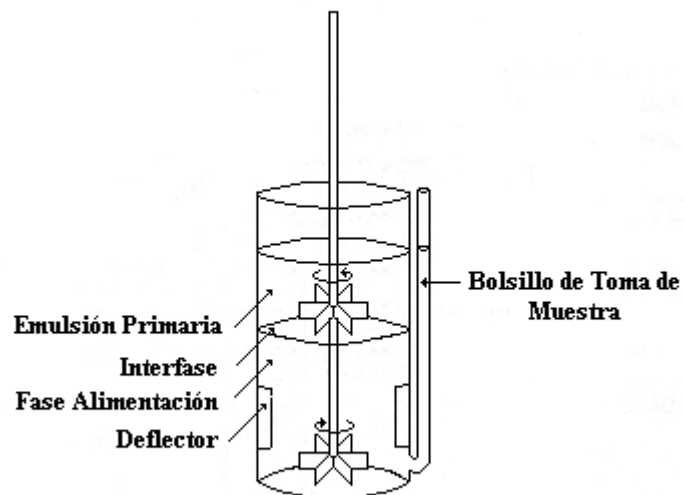


Figura 4.6: Celda de Transferencia Agitada. Volumen fase alimentación: 170 mL. Volumen emulsión primaria: 50 mL. Área interfase: 27,34 cm².

En los experimentos de MLE es necesario dispersar la fase *stripping* en la fase orgánica y para esto se utilizó un agitador digital OMNI. Este es un agitador ultrasónico de alta cizalla que permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño, lo que permite obtener gotas de la fase *stripping* del orden de 0,5-100 μm .

La determinación de las concentraciones de cadmio se realizaron en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A) Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno. El metal se cuantificó en la solución de alimentación y refino a una longitud de onda de 228,8 nm, utilizando una curva de calibración con soluciones estándar de 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 y 2 ppm.

5. Procedimiento Experimental

5.1 Estudios Preliminares

5.1.1 Especiación química del cadmio en solución acuosa

Se obtuvieron los gráficos de especiación química del ión de cadmio (II) en solución acuosa, mediante un programa computacional específico, variando las concentraciones del metal, el pH de equilibrio y diferentes concentraciones de cloruro de sodio.

5.1.2 Efectos de la fase orgánica sobre la fase acuosa

Cada fase orgánica estuvo constituida por 0,1 M de D2EHPA, 0,01 M TOA y 0,01 M de Aliquat 336, utilizando kerosén como diluyente.

Como fase acuosa se utilizó agua destilada ajustando el pH inicial entre 1 y 12 con HCl o NaOH, según requerimiento.

Se procedió a contactar en un matraz erlenmeyer 20 mL de cada fase orgánica con 20 mL de cada una de las fases acuosas de diferente pH y se agitaron durante 1 hr en el agitador PolyScience a 25°C, tal como se muestra en la Figura 4.5. Posteriormente se separaron las fases y se determinaron los pH finales en la fase acuosa.

5.1.3 Titulación de extractantes

Las titulaciones se realizaron sólo a los extractantes D2EHPA y TOA disueltos en kerosén, en concentraciones 0,1 M y 0,01 M, respectivamente.

En cada caso se tomaron 50 mL de fase orgánica y se contactaron con 20 mL de agua destilada en un matraz provisto de agitación magnética. Se agregaron volúmenes conocidos de HCl o NaOH a la fase acuosa y se midieron los pH observados

Las curvas de titulación ácido - base fueron obtenidas sumergiendo el electrodo del pHmetro en la fase acuosa. Las concentraciones de las soluciones titulantes fueron: 0,1 M para el NaOH y entre 0,01 y 0,03 M para el HCl.

5.2 Isotermas de equilibrio de extracción líquido-líquido

Se prepararon fases orgánicas de los extractantes D2EHPA, TOA y Aliquat 336 del mismo modo como en el descrito en el punto 5.1.2.

En el caso en que se empleó D2EHPA como extractante, las fases acuosas se prepararon disolviendo la sal cloruro de cadmio, ajustando el pH a valores entre 1 y 8, y en algunos casos se tamponó con los reactivos descritos en la Tabla 4.2. En los experimentos en que se utilizó TOA y Aliquat 336 se requirió la formación del cloro complejo de cadmio. Para esto se adicionó NaCl en concentraciones entre 10^{-3} M y 1 M . La concentración de ión cadmio fue en los tres casos 10^{-3} M.

Para la realización de los experimentos de equilibrio de extracción se contactaron 20 mL de fase acuosa respectiva con 20 mL de fase orgánica de cada uno de los extractantes utilizados en un matraz erlenmeyer de 100 mL, se taparon y agitaron durante 3 hrs. Posteriormente se separaron las fases y se determinaron la concentración de cadmio y el pH finales.

5.3 Membranas líquidas emulsificadas (MLE)

La fase orgánica utilizada en la formación de la emulsión primaria requirió de la adición del agente tensoactivo Span 80 de concentración entre 2 y 10%. Cada una de estas fases estuvo constituida por concentraciones entre 0,1 y 0,005 M para el D2EHPA y entre 0,8 y 0,005 M para el TOA, utilizando kerosén como diluyente.

La fase de retroextracción o *stripping* estuvo constituida por HCl de concentración entre 0,1 y 2 M para el caso del estudio que utilizó D2EHPA como extractante. En cambio en los experimentos que se utilizó TOA, esta fase acuosa estuvo constituida sólo por agua destilada de pH 5,5.

En el caso de los experimentos de MLE que utilizan el extractante D2EHPA, la fase acuosa de alimentación estuvo formada por una solución de cadmio de concentraciones entre $7 \cdot 10^{-3}$ y $9 \cdot 10^{-4}$ M disueltos en el *buffer* acetato de sodio 0,025 M, ajustado con HCl a pH 5. En cambio, en el caso del TOA la alimentación sólo estuvo formada por soluciones de cadmio entre $5 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ M, a pH inicial 2 y agregando cloruro de sodio para alcanzar una concentración de 1 M.

En la preparación de la emulsión primaria se contactaron 40 mL de la fase orgánica con 20 mL de fase acuosa de *stripping* y se agitaron en el equipo homogeneizador OMNI, descrito en el punto 4.2, a velocidades entre 500 y 2500 rpm durante 10 minutos. Posteriormente, se tomaron 50 mL de esta emulsión primaria y se contactaron con 170 mL de fase acuosa de alimentación para formar la doble emulsión. Esta emulsión formada se agitó entre 40 y 100 rpm con el agitador IKA descrito en el mismo punto 4.2, durante 1 hr, lapso en el cual se tomaron muestras de 1 mL de la fase acuosa de alimentación a los 1, 3, 5, 10, 15, 30, y 60 minutos. En estas muestras se analizaron las concentraciones de cadmio remanente en la alimentación y el pH final obtenido.

6. Resultados Y Discusión

6.1 Estudios Preliminares

6.1.1 Especiación química de cadmio en solución acuosa

Para determinar el estado en que se encuentra el cadmio en solución acuosa, y su disponibilidad para reaccionar frente a un determinado extractante, se realizó un estudio de su especiación química en fase acuosa mediante un programa computacional especializado, basado en constantes termodinámicas. Los resultados representan la forma en que se encuentra el cadmio a determinada condición de pH, Fig. 6.1, y además cuando se agrega alta concentración de cloruro al medio, Fig. 6.2. En estos gráficos se representan las principales especies de las que forma parte el cadmio. Se observa que a pH sobre 8 y 9 el cadmio precipita cuantitativamente como hidróxido de cadmio. Bajo estos valores de pH el cadmio se presenta principalmente en forma libre cuando el medio carece de una concentración significativa de iones cloruro o como clorocomplejo en caso contrario.

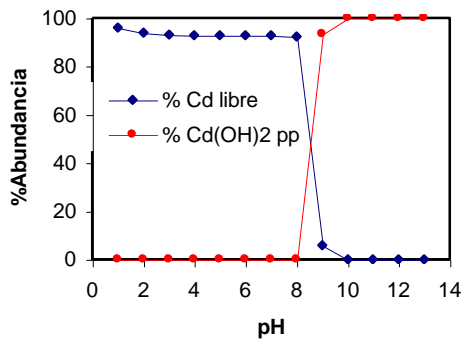


Figura 6.1: Especiación química de cadmio en solución acuosa. $[Cd^{+2}]_0$: 10^{-3} M; $[Cl^-]_T$: 10^{-3} M

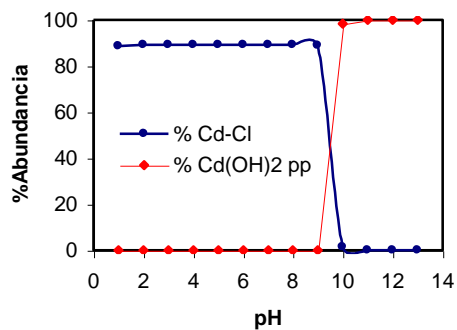


Figura 6.2: Especiación química de cadmio en solución acuosa. $[Cd^{+2}]_0$: 10^{-3} M; $[Cl^-]_T$: 0,2 M

De las Figuras 6.1 y 6.2, se debe destacar que sólo es posible tener al ión cadmio libre (Cd^{+2}) en un rango de pH entre 1 y 8 cuando en el medio acuoso existe baja concentración de cloruro. A pH mayores el cadmio precipita como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Sin embargo, a medida que se incrementa la concentración de ión cloruro, se observa que se produce la formación de clorocomplejos de cadmio, con al menos el 90% del cadmio complejado, a una concentración total de cloruro de 0,2 M en el medio acuoso. Es así como se consideró, por tanto, que la disponibilidad del cadmio para reaccionar con extractantes catiónicos se encontraría en este rango de pH indicado y a baja concentración de ión cloruro. En cambio, para favorecer la presencia de cloro complejos para reaccionar con extractantes aniónicos, es necesario, al menos, la presencia de una concentración de 0,2 M de ión cloruro.

6.1.2 Efectos de los extractantes disueltos en kerosén sobre el pH de la fase acuosa

Se estudió un posible efecto del extractante sobre el pH de la fase acuosa de alimentación exenta de cadmio. Es decir, la variación entre el pH inicial y el pH final o de equilibrio debido al único hecho de poner en contacto la fase orgánica que contiene el extractante con una determinada solución acuosa.

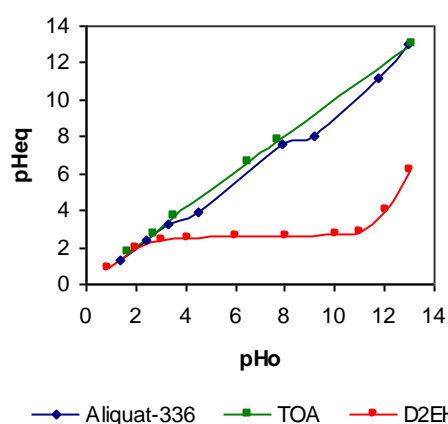


Figura 6.3: Comparación entre el pH final e inicial observados en la fase acuosa

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.3. Allí se observa que sólo el extractante D2EHPA modificó el pH respecto del inicial de la fase acuosa. Esto se debería a que esta especie posee actividad interfacial y, de este modo, al ubicarse en la interfase existe la posibilidad de disociarse, debido a que es un ácido débil con una solubilidad muy baja en la fase acuosa. Es así como aportaría protones a la fase acuosa disminuyendo el pH final, mostrando una típica curva de tipo sinusoidal, donde la zona plana intermedia representa el valor de pH cercano al valor de su pK_a observado, con un valor de 2,5 aproximadamente.

Si bien el TOA es una amina terciaria, una base débil capaz de modificar el pH de la fase acuosa de alimentación, no se observa alguna influencia en la acidez del medio acuoso. Es probable que este efecto se deba a un impedimento estérico que no permita la asociación con moléculas de agua y su posterior disociación en la interfase de reacción.

Respecto del comportamiento del extractante Aliquat 336, era de esperar que no tuviese características ácido-base por ser una sal neutra (cloruro de amonio cuaternario) y, como consecuencia, no afecta el pH del medio acuoso.

6.1.3 Titulación de extractantes

En estos experimentos se procedió a determinar las curvas de titulación ácido – base con el objeto de determinar los valores de pK_a específicos para los sistemas estudiados.

Así se obtuvieron los gráficos de pH observado en función del volumen de solución titulante agregada.

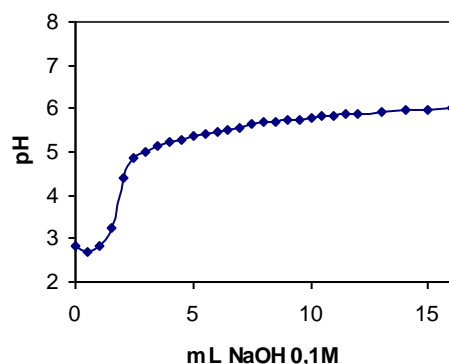


Figura 6.4: Titulación de fase orgánica D2EHPA/kerosén 0,1 M con NaOH

La titulación realizada al ácido di(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA, mostró un valor de pKa más alto que el descrito en la literatura. El pKa del D2EHPA teórico es 1,9, pero experimentalmente es aproximadamente 2,5. Aunque estos ácidos parecen más débiles en este medio menos ionizado que formarían con el agua, la fuerza ácida relativa sería similar, lo que ha sido también mostrado en los trabajos de Peters y Danielli⁶³⁻⁶⁵. El ácido tendería a ionizarse en la interfase orgánico/agua haciendo que la actividad del ión hidrógeno sea algunas décimas más alta. Este fenómeno es explicado por el supuesto de que las monocapas de los grupos ácidos en la interfase tenderían a hacer que el pH en la zona interfacial sea más alto.

Con respecto a la trioctilamina, a pesar de que corresponde a una amina terciaria, que por tal razón debiera presentar características ácido-base, no se observó una diferencia significativa entre el pH_i y el pH_f al agregar alícuotas de HCl. Sin embargo, esta característica debiera presentarse claramente en un medio acuoso cloruro que le permitiría intercambiar un hidróxilo por un ión cloruro.

6.2 Isotermas de equilibrio de extracción líquido-líquido

Se realizaron experimentos de extracción por solventes convencional de cadmio, utilizando los tres extractantes propuestos, con el fin de conocer su capacidad extractiva y las condiciones más favorables de extracción. Los resultados obtenidos de este estudio de extracción se expresan mediante el porcentaje de extracción (%E) del metal desde la fase acuosa hacia la orgánica, considerando para ello la concentración inicial involucrada, de acuerdo a la ecuación 6.1.

$$\% E_{Cd} = \frac{[Cd]_{org}}{[Cd]_{ac}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

donde, $[Cd]_{org}$ representa la concentración de cadmio complejoado por el extractante en la fase orgánica una vez alcanzado el equilibrio (concentración en el extracto), y $[Cd]_{i ac}$, la concentración de cadmio total en la fase acuosa al inicio de la extracción (concentración en la alimentación).

El contenido final de cadmio en la fase orgánica se obtuvo mediante balance de masa para este metal a partir de su concentración en la fase acuosa de alimentación y en la fase acuosa final. De acuerdo a esto, el porcentaje de extracción (%E) se puede expresar de acuerdo a la ecuación 6.2.

$$\% E_{Cd} = \frac{[Cd]_{i ac} - [Cd]_{eq ac}}{[Cd]_{i ac}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

donde $[Cd]_{eq ac}$, representa el contenido de cadmio en la fase acuosa resultante una vez alcanzado el equilibrio de extracción, denominada comúnmente refino.

6.2.1 Extracción de cadmio con D2EHPA

En estos experimentos se variaron los pH iniciales en la alimentación y se determinaron los %E en cada caso, manteniendo constantes las concentraciones de cadmio en 0,001 M y la de D2EHPA en la fase orgánica en 0,1 M. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 6.5.

En los resultados se observa que el pH final obtenido disminuyó considerablemente en comparación con el pH inicial, y que esta condición tenía una influencia directa en el %E. Se obtuvieron bajos porcentajes de extracción y se vio que mientras mayor era el pH inicial mayor era el porcentaje de extracción. Pero, en el mejor de los casos, se logró algo más que un 40%. La limitante para realizar experimentos a un pH inicial más alto, radica en el hecho que es necesario tener al ión cadmio en solución, esto implica un pH no mayor que 9 aproximadamente, tal como se observó en el gráfico 6.1, al ocurrir su precipitación.

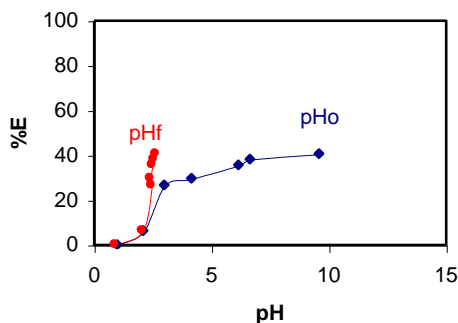
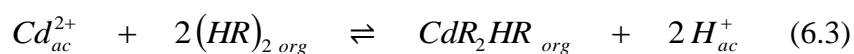


Figura 6.5: % Extracción de cadmio en función del pH inicial y el pH final observado en la alimentación inicial.

El análisis de los datos de las isotermas de extracción indicó que el D2EHPA actúa mediante intercambio iónico con la especie catiónica de acuerdo a la ecuación 6.3.



donde $(HR)_{2\ org}$ representa la forma dimérica del extractante ácido que es la forma en que se presenta normalmente en diluyentes alifáticos⁶³ y $MR_2 \cdot 2HR_{\ org}$ es la especie del complejo metal-extractante. Ambas estructuras se representan en las Figuras 6.6 y 6.7 respectivamente.

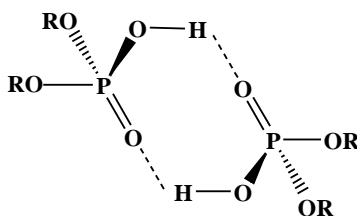


Figura 6.6: Estructura del Dímero de D2EHPA

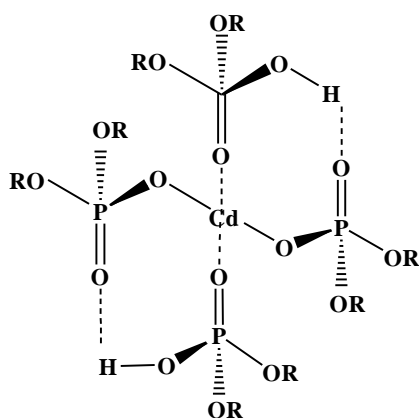


Figura 6.7: Estructura del complejo formado entre Cadmio y el ácido di(2-etilhexil) fosfórico.

Considerando que la estequiometría correcta de la reacción está dada por la ecuación 6.3, se puede derivar la ecuación 6.4, con el fin de efectuar un tratamiento más acabado de los datos. Esta ecuación, basada en la reacción de equilibrio, conduce a la siguiente expresión:

$$\log D_{Cd} = \log k_{eq} + 2(pH + \log [(HR)_2]) \quad (6.4)$$

donde D_{Cd} es el coeficiente de distribución de cadmio entre ambas fases y $[HR]$ la concentración de extractante libre, en el equilibrio de la reacción.

$$D_{Cd} = \frac{[Cd]_{org}}{[Cd]_{ac}} \quad (6.5)$$

Al graficar los resultados experimentales de acuerdo a la ecuación 6.4, se obtiene el gráfico 6.8. Allí se observa que en el rango de pH estudiado la pendiente de la recta es aproximadamente 2, lo que confirma lo postulado en la ecuación 6.3, e igualmente se puede ver que el intercepto de esta recta determina la constante de equilibrio con un valor de $4 \cdot 10^{-3}$ [-].

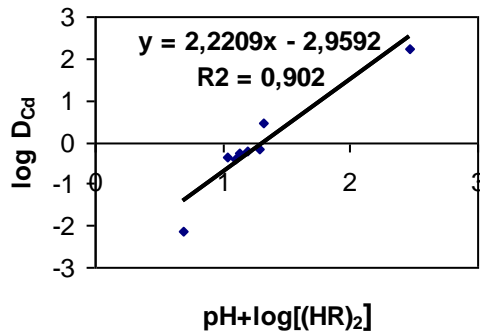


Figura 6.8: Comportamiento del $\log D_{Cd}$ en función del: $pH + \log [(HR)_2]$. Rango de pH 1-

Para mejorar el % E se realizaron experimentos de extracción donde se ajustó la solución de alimentación en un rango de pH entre 5 y 8. Es así como se logró una extracción casi cuantitativa en el rango de pH inicial entre 5 y 7, Fig. 6.9. A pesar de que este rango de pH es óptimo, se decidió continuar el estudio considerando un pH inicial de 5, con acetato de sodio como solución *buffer*.

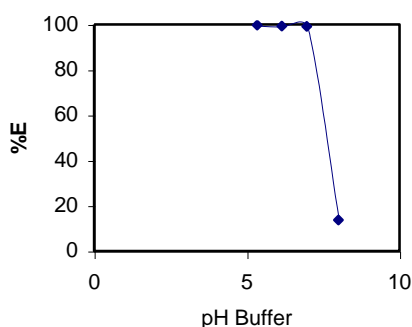


Figura 6.9: % Extracción obtenido al utilizar buffer en la alimentación

6.2.2 Extracción de cadmio con TOA

En estos experimentos se varió la concentración inicial de ión cloruro en el medio acuoso de alimentación, en el rango de $2 \cdot 10^{-3}$ y 1 M, con el fin de determinar la influencia de la formación de cloro complejos de cadmio en la extracción con TOA. Se observó que mientras mayor era la concentración de cloruro mayor era el %E de cadmio, alcanzando un valor constante de extracción a una concentración de cloruro 0,7 M. También se observó la influencia del pH inicial y se vio que a mayor pH, menor es el %E, tal como se presenta en la Figura 6.10.

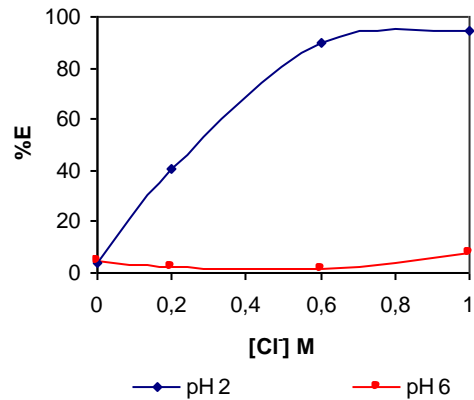


Figura 6.10: %Extracción de cadmio obtenido en función de la concentración total de cloruro, a pH:2 y pH: 6

6.2.3 Extracción de cadmio con Aliquat 336

Así como en el caso de la trioctilamina (TOA), el Aliquat 336 también es un extractante aniónico. Por esta razón es que se necesita que el cadmio forme un clorocomplejo negativo para poder ser extraído.

Los resultados de los experimentos de extracción de cadmio con Aliquat 336 en función de la concentración inicial de ión cloruro total en medio acuoso de alimentación, en el rango de $2 \cdot 10^{-3}$ y 2 M, se muestran en la Figura 6.11. Se observa que la extracción es prácticamente cuantitativa a partir de 0,2 M, y no se observa influencia en el % extracción del pH inicial en el rango estudiado.

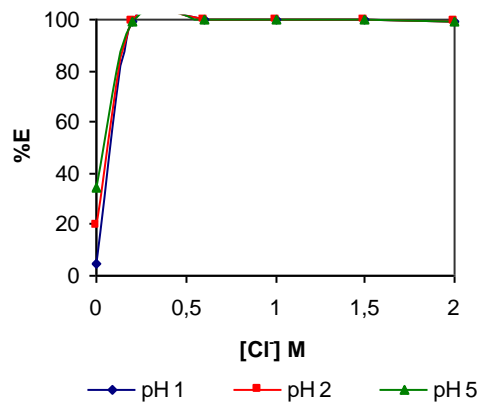


Figura 6.11: %Extracción de cadmio obtenido en función de la concentración total de cloruro a diferentes pH

6.3 Membranas Líquidas Emulsificadas

Para efectuar transporte de iones mediante dobles emulsiones en primer lugar se debe formar una emulsión primaria la que posteriormente se suspende en la fase acuosa de alimentación. De este modo se realizaron experimentos exploratorios de extracción de cadmio mediante Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) con el fin de observar la estabilidad de la emulsión y la eficiencia en la extracción, utilizando los tres extractantes propuestos. Sin embargo, en esta etapa del estudio sólo es necesario obtener parámetros físico-químicos y de transferencia de masa manteniendo un área conocida en la interfase. Esto se logra en una celda de transferencia agitada (CTA) que en este caso tenía un área constante de 27,34 cm². Con el objeto de mantener esta área interfacial constante es necesario aplicar bajas velocidades de agitación cuando se ponen en contacto la fase de alimentación y la emulsión primaria.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se expresan mediante la determinación del porcentaje de extracción del metal hacia la fase emulsión primaria (%E) en función de los diferentes parámetros estudiados, del mismo modo que en los experimentos anteriores mediante la ecuación 6.2. Además, se determinaron el logaritmo del flujo de cadmio transportado (J) en función del tiempo y el logaritmo de la velocidad de flujo inicial (R₀) en función de diferentes variables de tipo químico e hidrodinámicas consideradas.

El flujo del metal (J) se determinó mediante la ecuación 6.6.

$$J = \frac{n_i - n_t}{A \cdot t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right] \quad (6.6)$$

donde A es el área de la interfase ($27,34 \text{ cm}^2$), t el tiempo de transporte, n_i y n_t indican los moles iniciales y los moles en la alimentación a un tiempo dado respectivamente. Para el cálculo de los moles en la alimentación se debe considerar la corrección por el volumen, ya que se tomaron muestras de 1 mL de la fase acuosa de alimentación a los distintos tiempos.

La velocidad de flujo inicial (R_o), se obtuvo aplicando la ecuación 6.7.

$$R_o = \frac{\left(\frac{\delta E}{\delta t}\right) \cdot [Cd]_i \cdot V_i}{A} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] \quad (6.7)$$

donde $(\partial E/\partial t)$ corresponde a la pendiente del gráfico %E (fracción unitaria) versus tiempo (s), $[Cd]_i$ concentración molar inicial de cadmio, V_i volumen inicial de alimentación (L) y A el área interfacial constante.

6.3.1 Experimentos con D2EHPA

6.3.1.1 Variación de la concentración de D2EHPA

Una serie de experimentos fueron realizados para determinar la influencia de la concentración del transportador D2EHPA en la fase orgánica sobre la cantidad de cadmio transportado. En todos los experimentos, la solución de alimentación fue de 0,001 M Cd(II) a pH 5 (*buffer* Acetato de Sodio 0,025 M). La solución aceptora o de *stripping* fue HCl 2 M. Las velocidades de agitación de la emulsiones primaria y en la celda CTA se mantuvieron constantes a valores de 1500 y 60 rpm respectivamente, y a una temperatura controlada de 25 °C.

En las Figuras 6.12 y 6.13 se observa que incrementos en la concentración inicial de D2EHPA aumentan la extracción del metal. Esto debido a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de extractante en la interfase disponibles para complejar los iones cadmio en un menor tiempo, sin necesidad de esperar que sea determinante la ruptura del complejo para obtener moléculas libres de extractante para volver a complejar el resto de los iones cadmio. En estas condiciones, si existe una mayor concentración de complejo extractante/metal se incrementaría la cantidad de cadmio que difunde a través de la membrana. Cabe hacer notar que mayores concentraciones de extractante aumentan la velocidad de transferencia de masa y no la velocidad de reacción. Sin embargo, se debe tener presente que un aumento en la concentración inicial del extractante produce un aumento en la viscosidad de la membrana, lo que conlleva a una menor velocidad de difusión de las especies. Por lo tanto, se debería aumentar el tiempo de extracción para que el complejo difunda a la interfase donde se produce la retroextracción

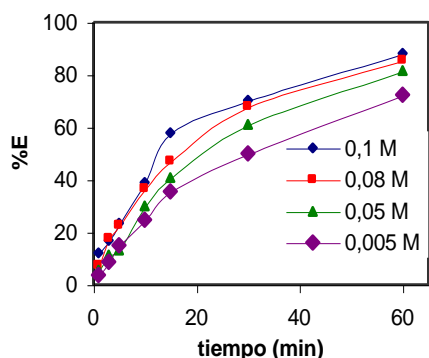


Figura 6.12: Variación del %E en el tiempo

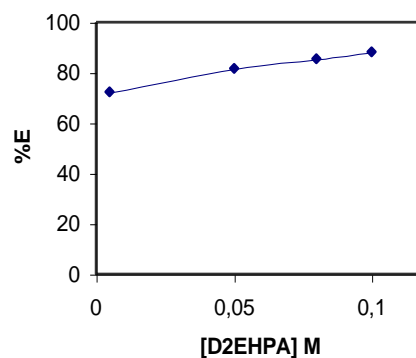


Figura 6.13: Variación del %E vs concentración de D2EHPA

En la Figura 6.14 se observa que el flujo de cadmio disminuye en el tiempo y se incrementa mientras mayor sea la concentración de D2EHPA. Este sería el comportamiento esperado debido a la disminución en el tiempo de la concentración de cadmio en la alimentación.

En la Figura 6.15 se observa que la velocidad de flujo inicial se incrementa en función de la concentración de transportador en la membrana. Debiera observarse este incremento hasta alcanzar un *plateau* lo cual indicaría que se alcanzó la saturación del transportador en la interfase.

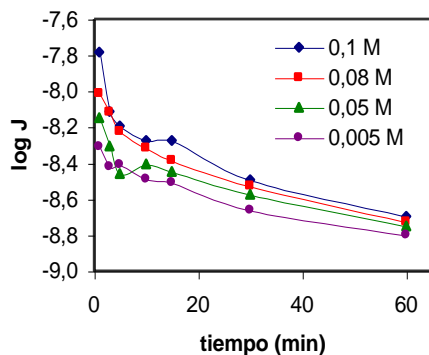


Figura 6.14: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

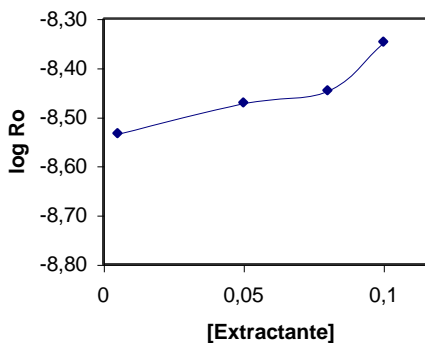


Figura 6.15: Variación del Log de R_0 vs concentración de D2EHPA

6.3.1.2 Variación de la concentración de HCl en la fase acuosa de *stripping*

En estos experimentos se utilizó HCl como agente *stripping* o retroextracción y su concentración se varió entre 0,1 y 2 M. La fase de alimentación estuvo constituida por una solución 0,001 M Cd(II) a pH 5 (*buffer* Acetato de Sodio 0,025 M). Una solución 0,1 M de D2EHPA en kerosén y 2% Span 80 fue utilizada como fase orgánica. Las velocidades de agitación de las emulsiones primaria y en la CTA se mantuvieron constantes en 1500 y 60 rpm respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a temperatura controlada de 25 °C.

Las Figuras 6.16 y 6.17 nos indican que un aumento en la concentración de HCl en la fase de *stripping* causa un leve incremento en el porcentaje de extracción. Este comportamiento se debería a que la mayor disponibilidad de protones en la fase acuosa interna, aumentarían la ruptura del complejo para regenerar más moléculas libres de extractante, y luego volver a complejar el resto de los iones cadmio remanentes en la alimentación. Por lo cual, se incrementaría la cantidad de cadmio que difunde a través de la membrana.

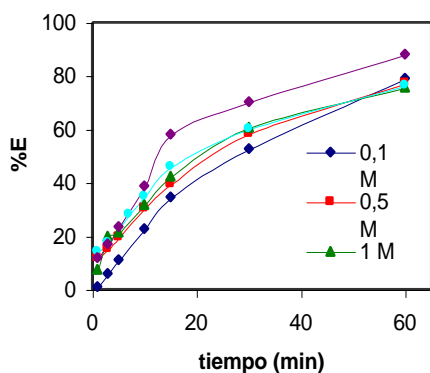


Figura 6.16: Variación del %E en el tiempo

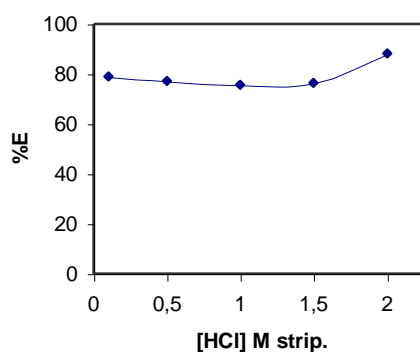


Figura 6.17: Variación del %E vs concentración de HCl en el stripping

El análisis de los resultados, expresando el comportamiento del flujo de cadmio en el tiempo en función de la concentración de HCl en el *stripping*, se presentan en la Figura 6.18. En ella se muestra que, en general, el flujo de cadmio disminuye respecto al tiempo y aumenta levemente respecto al aumento de la concentración de HCl en la fase de *stripping*, este último efecto se observa en los primeros 15 minutos de experimento. En la Figura 6.19

se observa un leve incremento de la velocidad inicial de reacción mientras más concentrado es el ácido en la solución *stripping*.

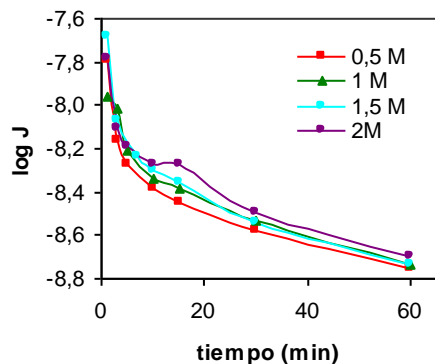


Figura 6.18: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

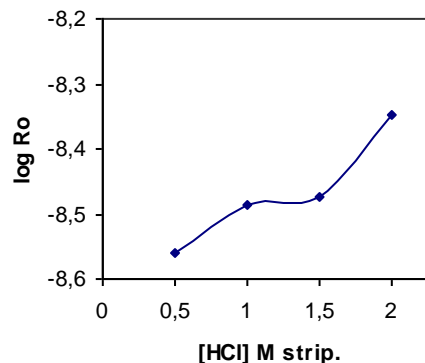


Figura 6.19: Variación del Log de R_0 vs concentración de HCl en el stripping

6.3.1.3 Variación de la concentración inicial de cadmio en la alimentación

Estos experimentos se realizaron variando las concentraciones de cadmio en un rango de $7 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-4}$ M en la solución de alimentación y cuyo pH fue mantenido a un valor de 5 (*buffer* acetato de sodio 0,025 M). Una solución 0,1 M de D2EHPA en kerosén y 2% Span 80 fue utilizada como fase orgánica y se contactó con una solución *stripping* HCl 2 M para formar la emulsión primaria a una velocidad de 1500 rpm, mientras que en la CTA el sistema se mantuvo a una velocidad de agitación de 60 rpm.

Las Figuras 6.20 y 6.21 presentan los resultados de la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo y de la concentración inicial de cadmio en la alimentación. Allí se observa que no existiría una influencia clara de este efecto, lo cual se debería a que para las condiciones de estos experimentos, probablemente, la concentración de extractante utilizada sería más que suficiente para extraer el cadmio en todos los casos y no se observarían cambios apreciables.

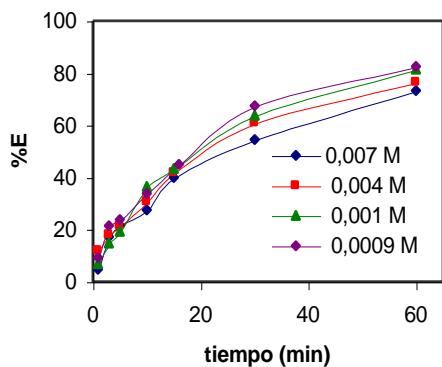


Figura 6.20: Variación del %E en el tiempo

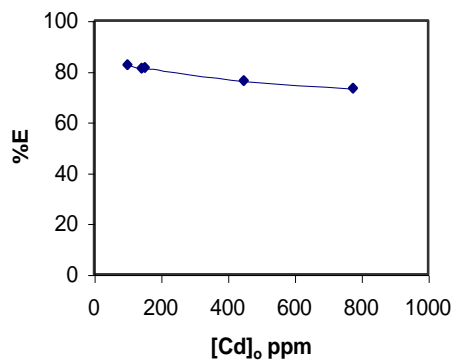


Figura 6.21: Variación del %E vs la concentración inicial de Cd en la alimentación

Los resultados presentados en la Figura 6.22 indican que a medida que la concentración de cadmio inicial en la alimentación es mayor el flujo de cadmio transportado en el tiempo es mayor, ya que a medida que se aumenta la concentración de cadmio en la interfase entre la solución de alimentación y la membrana se produce un mayor flujo del metal. En la Figura 6.23, se observa un claro aumento en la velocidad inicial de flujo de cadmio a medida que la concentración inicial del metal es mayor. Esto mostraría que hay una influencia clara de la concentración inicial del metal en el transporte de cadmio.

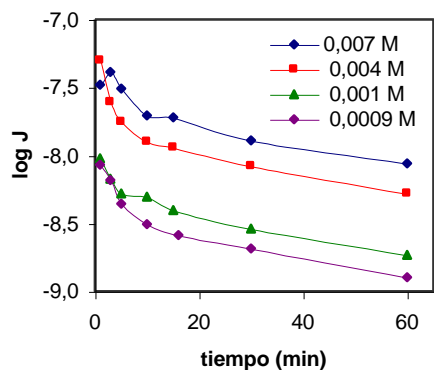


Figura 6.22: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

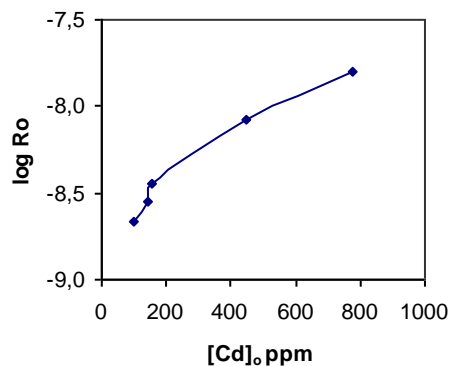


Figura 6.23: Variación del Log de R₀ vs concentración de cadmio

6.3.1.4 Variación de la velocidad agitación (r.p.m.) de la emulsión primaria (E1)

Para la realización de estos experimentos se varió la velocidad de agitación de la emulsión primaria en un rango de 500-2500 rpm. La solución de alimentación utilizada contenía 0,001 M Cd(II) a pH 5 (*buffer* acetato de sodio 0,025 M) y la solución de *stripping* o de retroextracción fue HCl 2 M. Se empleó como fase orgánica una solución 0,1 M D2EHPA y 2% Span 80 disueltos en kerosén. La velocidad de agitación en la CTA se mantuvo a 60 rpm.

La Figura 6.24 presenta los resultados del comportamiento del porcentaje de extracción en función del tiempo y de la velocidad de agitación de la emulsión primaria. Allí se observa que no existiría una influencia clara de este efecto una vez que se supera un cierto valor umbral de velocidad, que para este caso sería de unos 1000 rpm. Por sobre este valor umbral se formaría una emulsión lo suficientemente estable para efectuar el transporte de cadmio. También se observa que inicialmente el %E crece linealmente en el tiempo hasta aproximadamente los primeros 15 min. de experimento, luego crece más lentamente. Sin embargo, no se logra el equilibrio durante la primera hora de experimento.

La Figura 6.25 representa el comportamiento del porcentaje de extracción en función de la velocidad de agitación de la emulsión primaria, luego de una hora de experimento. En ella se observa que, salvo para el caso de baja velocidad de agitación (500 rpm) donde probablemente no se ha formado una emulsión estable, no existe una diferencia significativa en el %E logrado.

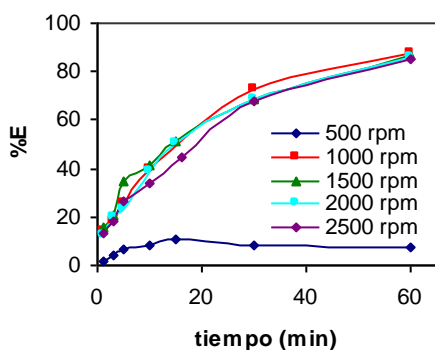


Figura 6.24: Variación del %E en el tiempo

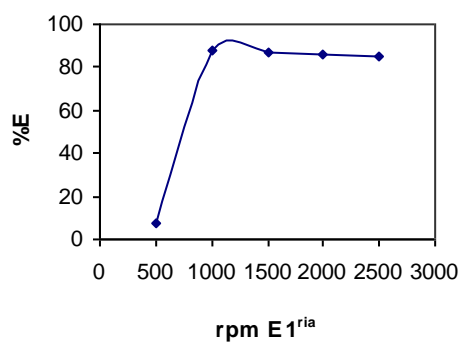


Figura 6.25: Variación del %E vs velocidad de agitación de la emulsión primaria

Los resultados presentados en la Figura 6.26 indican que, superado un valor umbral de velocidad de agitación disminuye lentamente en el tiempo y no se observa una diferencia significativa del flujo de cadmio transportado en función de la velocidad de agitación. Por otro lado, en la Figura 6.27 se ve que la velocidad inicial de flujo de cadmio se mantiene prácticamente constante superado el valor umbral de velocidad de agitación mencionado.

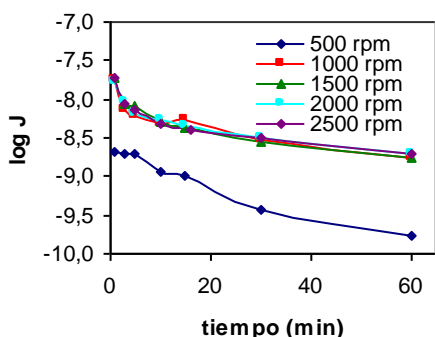


Figura 6.26: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

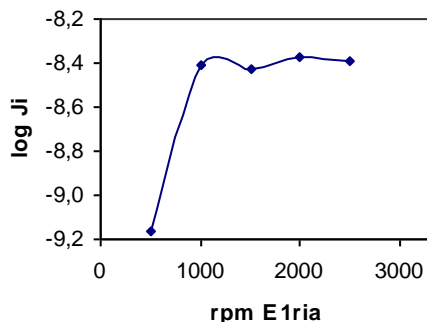


Figura 6.27: Variación del Log de R_0 vs velocidad de agitación de la emulsión primaria

6.3.1.5 Variación de la velocidad agitación (r.p.m.) en la celda de transferencia Agitada

En estos experimentos la fase de alimentación utilizada en este estudio fue una solución de cadmio 0,001 M a pH 5 (*buffer* acetato de sodio 0,025 M). La emulsión primaria se preparó a 1500 rpm con HCl 2 M como solución *stripping* y una fase orgánica compuesta de una solución 0,1 M D2EHPA y 2% Span 80 disueltos en kerosén. La velocidad de agitación en la CTA se varió entre 40-100 rpm. Cabe hacer notar que la interfase formada entre la emulsión primaria y la alimentación debe mantenerse plana y constante. Se obtuvo que a velocidades de agitación mayores a 60 rpm sólo pequeñas y muy pocas gotas pasaron a la fase acuosa de alimentación. A fin de estudiar cómo afecta la variación de la velocidad de agitación en la extracción del cadmio los cálculos se aproximaron a un área de interfase plana.

Cabe destacar que mientras ocurre la transferencia de los iones metálicos hacia la fase de retroextracción, también ocurre el intercambio de protones en sentido contrario. Por esto es

esperable que se produzca una disminución de pH en la fase acuosa externa, mientras transcurre la extracción, hasta un punto en el cual finalice la transferencia del metal. Esto en teoría se alcanzaría cuando el pH de alimentación iguale al de la solución de *stripping*. Esto sería una desventaja para el sistema dado que la isoterma de extracción con D2EHPA nos indica que la mayor extracción del ión cadmio se alcanza con soluciones de alimentación tamponada entre pH 5 y 7. Una solución de *stripping* demasiado concentrada en HCl disminuiría la eficiencia de extracción ya que rompería el efecto *buffer* y disminuiría demasiado el pH de la alimentación.

La Figura 6.28 presenta los resultados del comportamiento del porcentaje de extracción en función del tiempo y de la velocidad de agitación en la CTA. Allí se ve que se produce un aumento del %E al aumentar la velocidad de agitación de 40 a 80 rpm. Sin embargo, a 90 rpm el %E disminuyó con respecto a los 80 rpm de agitación. También se observa que inicialmente el %E crece linealmente en el tiempo hasta aproximadamente los primeros 10 a 15 min. de experimento, luego crece más lentamente. Sin embargo, no se logra el equilibrio durante la primera hora de experimento.

En la Figura 6.29 se representa el comportamiento del porcentaje de extracción en función de la velocidad de agitación en la celda de transferencia después de una hora de experimento. Allí se observa una tendencia de leve aumento del porcentaje de extracción a medida que se incrementa la velocidad de agitación en la CTA para luego decaer cuando se alcanza una velocidad de agitación de 90 rpm. Esto se debería a una disminución significativa del pH a los 100 rpm, lo que indicaría que la solución buffer no está actuando y que sería necesario aumentar la concentración de este buffer en la fase de alimentación, junto con incrementar la concentración de tensoactivo en la membrana. Otra posible causa sería la ruptura del sistema debido a la alta agitación.

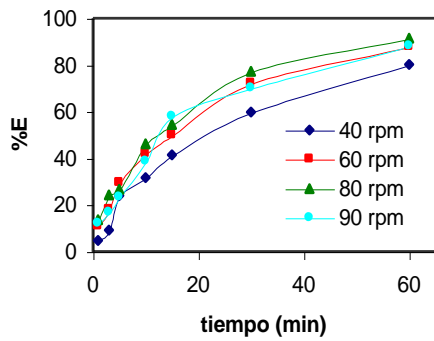


Figura 6.28: Variación del %E en el tiempo

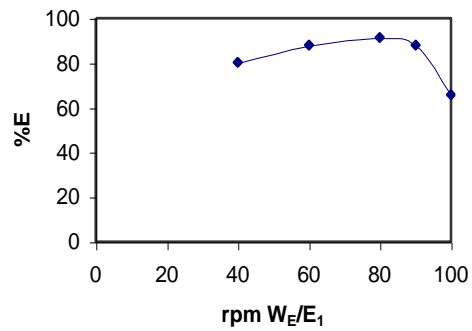


Figura 6.29: Variación del %E vs la velocidad de agitación en la CTA.

Los resultados presentados en la Figura 6.30 indican que el flujo de cadmio tiende a aumentar con el aumento de la velocidad de agitación de las fases emulsión primaria y alimentación, sin embargo, a los 90 rpm se observa una disminución de esta velocidad de flujo debido, posiblemente, a la ruptura de la emulsión o a la ineficiencia del *buffer*. Por otro lado, en la Figura 6.31 se observa que la velocidad inicial de flujo de cadmio muestra un leve incremento con el aumento en la velocidad de agitación en la celda de transferencia agitada.

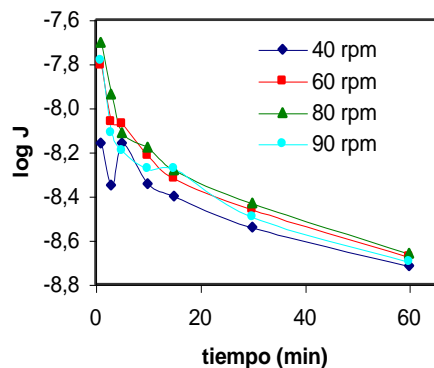


Figura 6.30: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

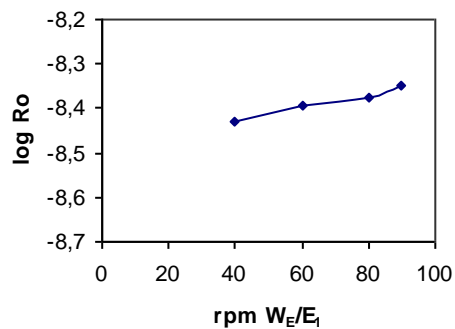


Figura 6.31: Variación del Log de R_0 vs velocidad de agitación en la CTA

6.3.1.6 Variación de la concentración de Span®80

Con el objeto de estudiar la estabilidad de las membranas, se varió la concentración de tensoactivo Span 80 entre 2 y 10% en la fase orgánica constituida además por D2EHPA 0,1 M disueltos en kerosén. Como solución *stripping* se utilizó una solución de HCl 2 M y una solución 0,001 M Cd(II) a pH 5 (*buffer* acetato de sodio 0,025 M) como alimentación. La emulsión primaria se agitó a 1500 rpm y en la CTA a 100 rpm.

Se observó que una mayor concentración de tensoactivo aumentaba la extracción de cadmio desde la solución de alimentación, Figura 6.32, ya que al estabilizar los glóbulos de emulsión W/O se permite que las especies cadmio, extractante y agente de retroextracción, permanezcan más tiempo en contacto en la interfase para que la extracción del metal ocurra con mayor eficacia. En la Figura 6.33 se observa que mientras mayor es la concentración de tensoactivo más se logra disminuir el tiempo de máxima extracción y el porcentaje de extracción alcanzado aumenta. También se aprecia en la Figura 6.32 que a los 30 minutos ya se ha alcanzado el máximo de extracción. Una teoría sería que al reducirse aún más la tensión interfacial por aumento del contenido del surfactante, se benefician las condiciones para un mejor transporte del metal.

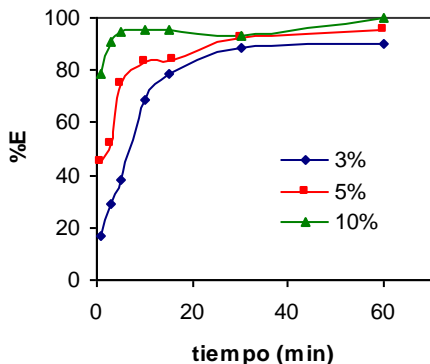


Figura 6.32: Variación del porcentaje de extracción en el tiempo

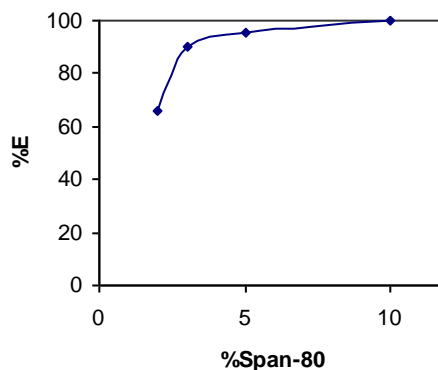


Figura 6.33: Variación del porcentaje de extracción vs % Span 80

En la Figura 6.34 se presenta la variación del logaritmo de la velocidad de flujo de cadmio a través de la membrana líquida en función del tiempo de proceso. Se observa que a tiempos iniciales, mientras mayor es la concentración de tensoactivo Span®80 mayor es el flujo de cadmio. En tanto que a tiempos mayores los flujos tienden a igualarse. En la Figura 6.35 se muestra que a mayor concentración de Span 80 la velocidad inicial de flujo de cadmio es levemente menor.

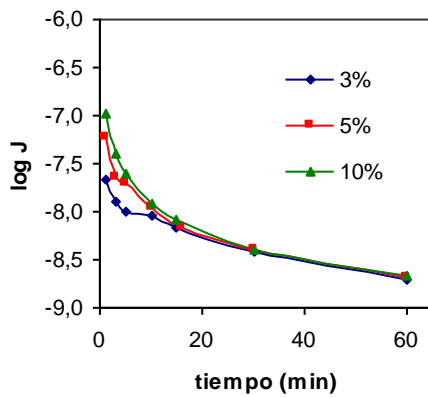


Figura 6.34: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

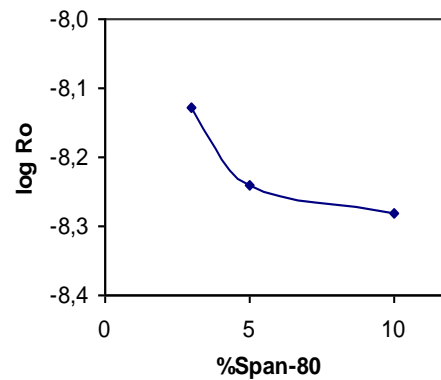


Figura 6.35: Variación del Log de R_0 vs % Span80

6.3.2 Experimentos con TOA

6.3.2.1 Variación de la concentración de TOA

Se estudió la influencia de la concentración del extractante (transportador TOA) en la fase orgánica. En todos los experimentos, la solución de alimentación fue de 0,001 M Cd(II) en medio cloruro 1 M (NaCl) con el pH ajustado a un valor de 2 con HCl. La solución *stripping* fue agua destilada. Las velocidades de agitación de las emulsiones primaria y en la celda de transferencia se mantuvieron constantes en valores de 1500 y 90 rpm, respectivamente. En todos los casos la temperatura se mantuvo constante a 25 °C.

Era de esperar que al aumentar la concentración inicial de TOA aumentara la extracción del metal, tal como se ve en las Figuras 6.36 y 6.37, debido a que al existir mayor concentración de extractante la reacción de equilibrio se desplaza hacia la formación de productos. Este efecto conllevaría a la formación del complejo que es la especie que difunde hacia la solución de retroextracción, donde se rompe y se regeneraría el transportador provocando una mayor extracción de cadmio.

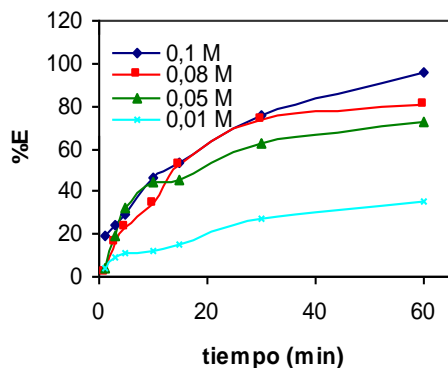


Figura 6.36: Variación del %E en el tiempo

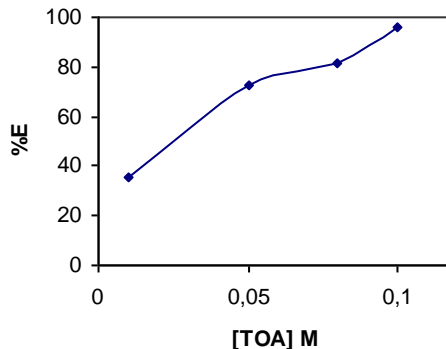


Figura 6.37: Variación del %E vs concentración de TOA

En la Figura 6.38 se observa que el flujo del metal disminuye en el tiempo y que un incremento en la concentración inicial de TOA aumenta el flujo de cadmio. Con respecto a la velocidad de flujo inicial, Fig. 6.39, se observa un máximo cuando se usa una concentración 0,05 M de extractante, lo que nos indicaría que a esta concentración alcanzamos el óptimo de velocidad de reacción, ya que al agregar más extractante se aumentaría la viscosidad en la interfase, lo que haría disminuir la velocidad de difusión de las especies.

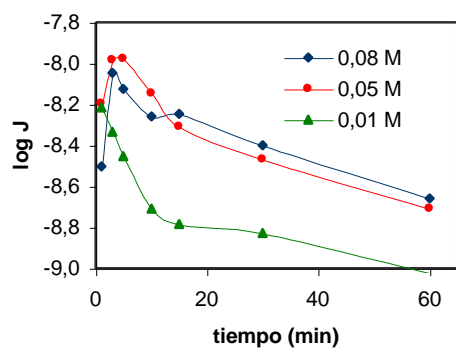


Figura 6.38: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

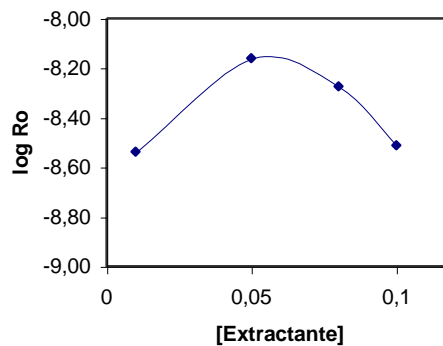


Figura 6.39: Variación del Log de R_0 vs concentración de TOA

6.3.2.2 Variación de la concentración inicial de cadmio en la alimentación

En estos experimentos la solución de alimentación fue mantenida con medio cloruro total 1 M (NaCl), pH 2 (HCl) y concentración de cadmio entre $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ M. Como fase orgánica se utilizaron soluciones constituidas por 0,1 M de TOA y 2% Span 80 disueltos en kerosén. Esta fase orgánica se contactó con agua destilada como solución *stripping* para formar la emulsión primaria a una velocidad de 1500 rpm. Esta última se contactó con la alimentación a una velocidad de agitación de 90 rpm.

Se advierte que en la membrana emulsificada cuanto mayor es la concentración de los iones cadmio en la fase de alimentación es menor el porcentaje de extracción, Figuras 6.40 y 6.41. Naturalmente a mayores concentraciones iniciales de metal se requieren tiempos más largos para su extracción, o bien concentraciones mayores del transportador.

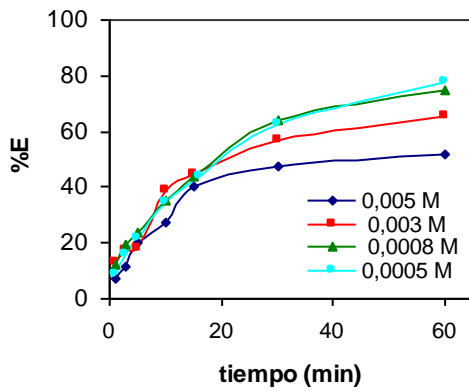


Figura 6.40: Variación del %E en el tiempo

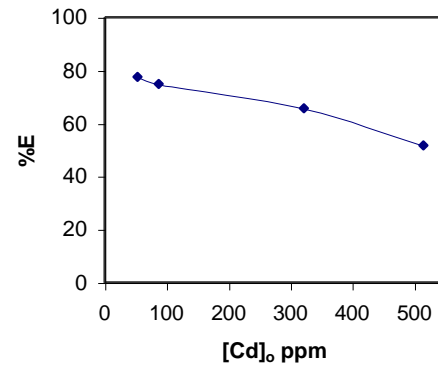


Figura 6.41: Variación del %E vs la concentración inicial de Cd en la alimentación

En estos experimentos se observó que a medida que la concentración de cadmio inicial en la alimentación aumentaba, el flujo de cadmio transportado en el tiempo era mayor, Figura 6.42. En la Figura 6.43 se ve que la velocidad inicial de flujo de cadmio crece a medida que la concentración inicial de cadmio es mayor. Este efecto se debería a que al haber mayor concentración inicial del metal se produce un mayor flujo de éste.

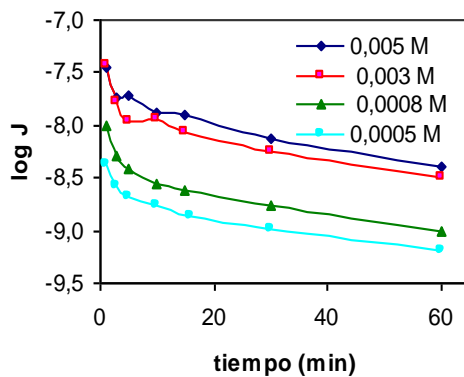


Figura 6.42: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

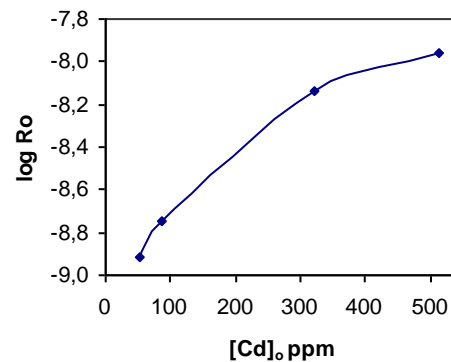


Figura 6.43: Variación del Log de R₀ vs concentración de TOA

6.3.2.3 Variación de la velocidad agitación (r.p.m.) de la emulsión primaria (E1)

La velocidad de agitación de la emulsión primaria se varió en un rango de 500-2500 rpm. En todos los casos se utilizó una solución que contenía 0,001 M Cd(II) en medio cloruro total 1 M (NaCl) a pH 2 (HCl) como alimentación y agua destilada como solución de *stripping*. Como fase orgánica se utilizó una solución constituida por TOA 0,1 M y Span 80 al 2% disueltos en kerosén. La emulsión en la CTA se agitó a 90 rpm.

Los resultados del comportamiento del porcentaje de extracción en función del tiempo y de la velocidad de agitación se muestran en la Figura 6.44. Allí se observa que no existiría una influencia clara de este efecto donde en todos los casos se formaría una emulsión primaria estable y adecuada para efectuar la extracción de cadmio. También se observa que inicialmente el %E crece linealmente en el tiempo hasta aproximadamente los primeros 15 min de experimento, luego crece más lentamente. Sin embargo, no se logra el equilibrio durante la primera hora de experimento.

La Figura 6.45 representa el comportamiento del porcentaje de extracción en función de la velocidad de agitación de la emulsión primaria, luego de una hora de experimento. Allí se observa que no hay una diferencia significativa en el %E logrado.

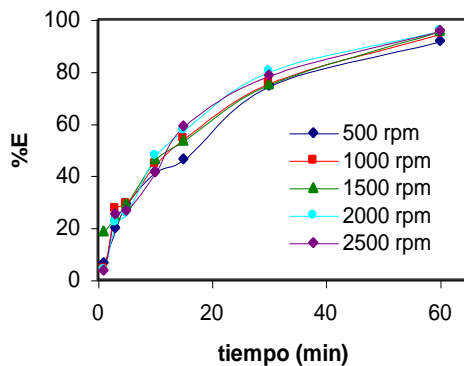


Figura 6.44: Variación del %E en el tiempo

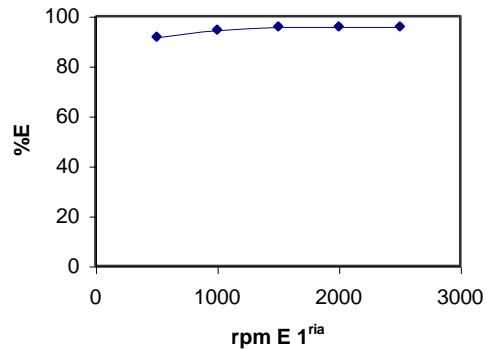


Figura 6.45: Variación del %E vs la velocidad de agitación de la emulsión primaria

Los resultados presentados en la Figura 6.46 indican que no se observa una diferencia significativa en el flujo de cadmio transportado. Por otro lado, en la Figura 6.47 se observa que la velocidad inicial de flujo de cadmio no se ve prácticamente afectada por la velocidad de agitación de la emulsión primaria, ya que se producen variaciones poco significativas.

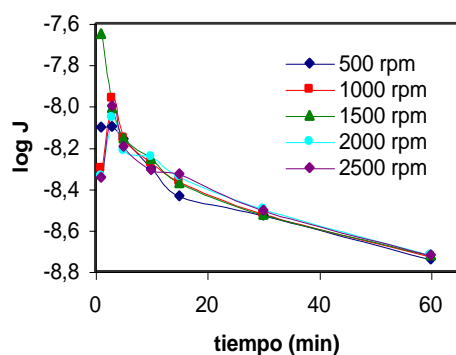


Figura 6.46: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

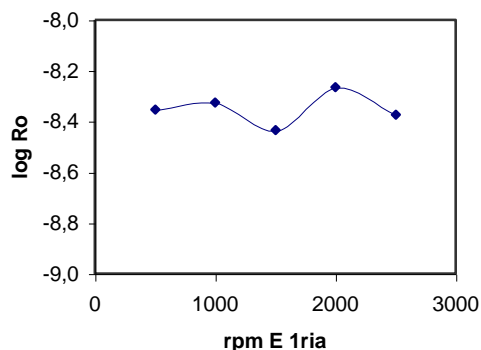


Figura 6.47: Variación del Log de R_0 vs velocidad de agitación de la emulsión primaria

6.3.2.4 Variación de la velocidad agitación (r.p.m.) de la celda de Transferencia Agitada

En esta serie de experimentos la fase de alimentación utilizada fue una solución de cadmio 0,001 M en medio cloruro 1 M (NaCl), a pH 2 (HCl) y la emulsión primaria se preparó a 1500 rpm con agua destilada como solución *stripping* y una fase orgánica compuesta de una solución 0,1 M TOA y 2% Span 80 disueltos en kerosén.

La Figura 6.48 presenta los resultados del comportamiento del porcentaje de extracción en función del tiempo y de la velocidad de agitación en la CTA donde se observa que inicialmente el %E crece linealmente en el tiempo hasta aproximadamente los primeros 10 a 15 min de experimento, luego crece más lentamente. Sin embargo, no se logra el equilibrio durante la primera hora de experimento.

La Figura 6.49 representa el comportamiento del porcentaje de extracción en función de la velocidad de agitación en la CTA luego de una hora de experimento. Allí se observa un

aumento del porcentaje de extracción a medida que se incrementa la velocidad de agitación de la W_E/E_1 .

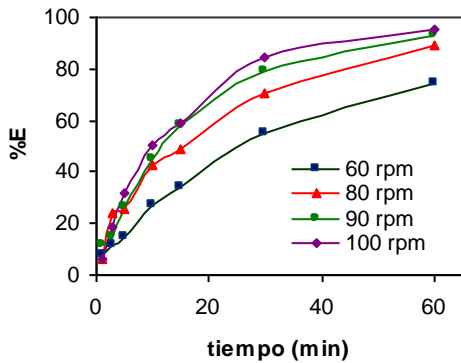


Figura 6.48: Variación del %E en el tiempo

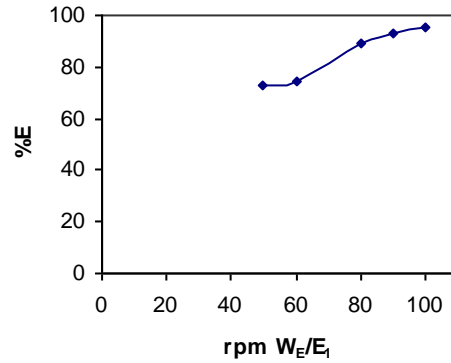


Figura 6.49: Variación del %E vs la velocidad de agitación en la CTA

Los resultados presentados en la Figura 6.50 indican que a mayor velocidad de agitación el flujo de cadmio tiende a aumentar. Por otro lado, en la Figura 6.51 se observa que la velocidad inicial de flujo de cadmio se incrementa claramente con el aumento en la velocidad de agitación en la CTA. Este hecho indica que hay una influencia clara de la velocidad de difusión de las especies en el transporte de cadmio. Estos dos comportamientos se deberían al hecho de que al haber mayor agitación el film estático interfacial tendría un menor espesor con lo que se incrementaría la transferencia del metal disminuyendo la influencia de la difusión de las especies.

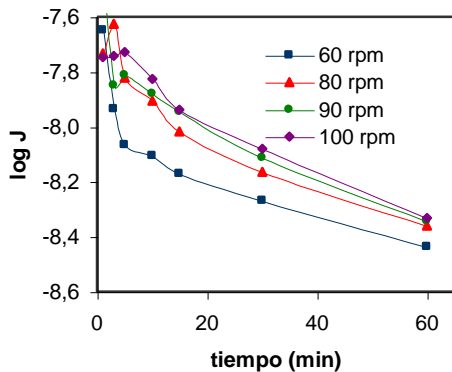


Figura 6.50: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en el tiempo

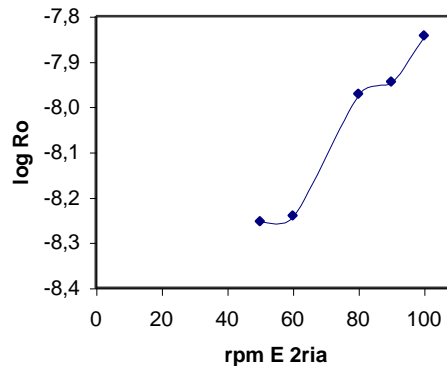


Figura 6.51: Variación del Log de R_0 vs velocidad de agitación en la CTA

6.3.2.5 Variación de la concentración de Span®80

Se varió la concentración de tensoactivo entre 2 y 10% de Span 80 en la fase orgánica que además estuvo constituida por 0,1 M TOA disueltos en kerosén. Para formar la emulsión primaria se agitó a 1500 rpm esta fase orgánica y agua destilada como solución *stripping*. La alimentación estuvo constituida por una solución 0,001 M Cd(II) en medio cloruro total 1 M (NaCl), a pH 2 (HCl). En la celda de transferencia se agitó a una velocidad de 90 rpm.

En las Figuras 6.52 y 6.53 se observa que a una mayor concentración de tensoactivo disminuye la extracción de cadmio desde la solución de alimentación. Esto se produciría debido a la competencia entre las moléculas de transportador y tensoactivo por los sitios disponibles en la interfase, ya que al haber más moléculas de surfactante se disminuye la probabilidad que existan sitios disponibles para ser ocupados por moléculas de extractante. Esto dificultaría llevar a cabo la reacción de complejación.

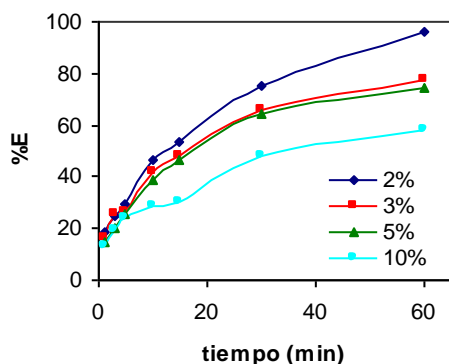


Figura 6.52: Variación del %E en el tiempo

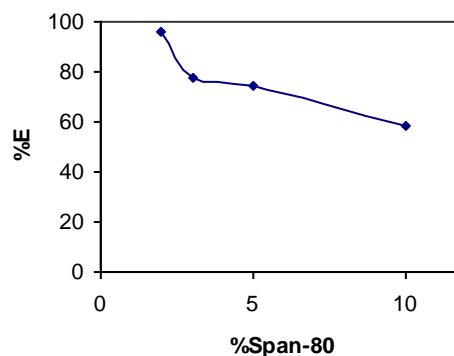


Figura 6.53: Variación del %E vs % Span 80

Estos resultados son totalmente opuestos a los obtenidos con D2EHPA, ya que aumentos en la concentración de tensoactivo provocaron un efecto sinérgico en la extracción del metal.

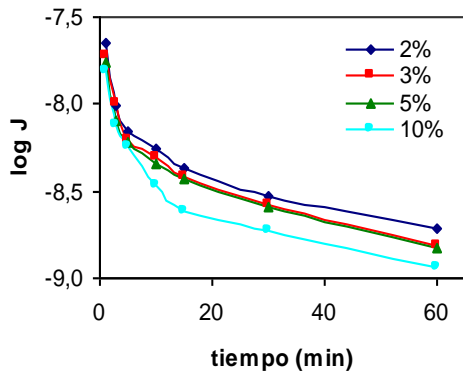


Figura 6.54: Variación del Logaritmo del flujo de Cd transportado en

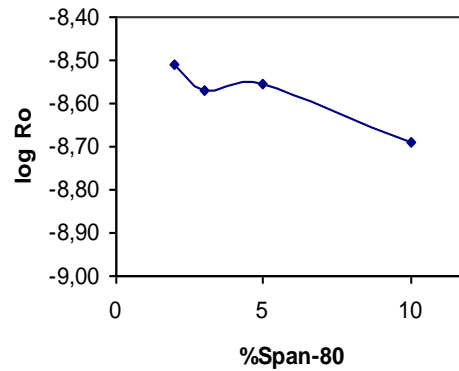


Figura 6.55: Variación del Log de R_0 vs % Span 80

En la Figura 6.54 se muestra la variación del logaritmo de la velocidad de transporte o flujo de cadmio a través de la membrana líquida en función del tiempo de proceso. A tiempos iniciales no se observan variaciones en el flujo, mientras que a tiempos mayores los flujos disminuyen con el aumento de la concentración de Span-80 y con el tiempo. En la Figura 6.55 se muestra que mientras mayor es la concentración de Span-80, menor es la velocidad de flujo inicial. Por otro lado, grandes cantidades de tensoactivo aumentan la viscosidad de la fase orgánica, causando una disminución en la velocidad de difusión de las especies a través de la membrana.

6.3.3 Experimentos con Aliquat 336

Se intentó extraer cadmio mediante Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) en diferentes condiciones, tanto químicas como hidrodinámicas, pero no fue posible encontrar las condiciones óptimas para el transporte con Aliquat 336.

7. Conclusiones

De los resultados experimentales obtenidos en este estudio y su correspondiente discusión, se puede concluir la siguiente información:

7.1 Extracción por solventes

Se determinó que es posible extraer cadmio mediante extracción por solventes convencional con los tres extractantes utilizados. Se obtuvieron las isothermas de extracción y en todos los casos se lograron las condiciones óptimas de extracción, con valores de extracción cercanos al 100%. Sin embargo, debe notarse que es necesario acondicionar el medio acuoso adicionando un agente regulador del pH adecuado para un valor de 5 aproximadamente, en el caso de utilizar D2EHPA. En el caso de utilizar TOA o Aliquat 336 se debe agregar al menos concentraciones de 0,6 M y 0,2 M de cloruro total en el medio acuoso respectivamente.

7.2 Transporte de cadmio en Celda de Transferencia Agitada

Se observó que el transporte de cadmio con los extractantes ácido di(2-etilhexil) fosfórico y trioctilamina es adecuado y factible. Estos compuestos resultaron ser efectivos transportadores del metal en la membrana líquida, dado que con ellos se obtuvieron importantes porcentajes de extracción.

No se lograron formar emulsiones estables con el transportador cloruro de tri-(C₈-C₁₀) metilamonio, Aliquat336.

Se determinó que aumentos en la concentración de extractante y velocidad de agitación de la fase emulsión primaria-alimentación producen incrementos en el porcentaje

de extracción y velocidad de flujo, con los extractantes D2EHPA y TOA. Las velocidades de reacción inicial se incrementan en el caso del TOA y sólo levemente para el D2EHPA.

Se observó que aumentos en la velocidad de agitación de la emulsión primaria, no producen variaciones en el caso del TOA, mientras que para el D2EHPA superado un valor umbral de 1000 rpm, no se observan variaciones apreciables en ninguno de los parámetros estudiados (%E, J y Ro).

Se encontró, que aumentos en la concentración de cadmio inicial tienden a disminuir el porcentaje de extracción, pero en ambos casos se ven incrementados la velocidad de flujo y la velocidad de flujo inicial.

Se observaron efectos opuestos en ambos extractantes al aumentar la concentración de tensoactivo. En el caso del D2EHPA se alcanza un mejor porcentaje en un menor tiempo, y la velocidad de flujo aumenta a tiempos iniciales y se tiende a igualar a tiempos mayores. Mientras que para el TOA los porcentajes de extracción disminuyen y las velocidades de flujo tienden a igualarse a tiempos iniciales, disminuyendo a tiempos mayores. La velocidad de reacción inicial disminuye levemente con el D2EHPA y más claramente con el TOA.

Aumentos en la concentración *stripping*, (D2EHPA) mostraron aumentos en el %E y velocidad de flujo y sólo un leve incremento en la velocidad inicial de reacción.

Los resultados experimentales confirman la posibilidad práctica de recuperar y concentrar metales mediante MLE, demostrando ser una alternativa a los procesos actualmente en uso.

8. Bibliografía

- Alvarez-Ayuso E. and García Sánchez A., *The Science of The Total Environment*, 305, 1 (2003).
- Kuria N., Franks R., Bruland K. and Rusell A., *Analytica Chimica Acta*, 481, 127 (2003).
- Madrid F., Liphadzi M. And Kirkham M., *Journal of Hydrology*, 272, 107 (2003).
- Genc O., Soysal L., Bayramo G., Arica M. And Bekta S., *Journal of Hazardous Materials*, 97, 111 (2003).
- Babel S. and Kurniawan T., *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219 (2003).
- Mohsen M. and Jaber J., *Desalination*, 152, 281 (2003).
- Ghoul M, Bacquet M. and Morcellet M., *Water Research*, 37, 729 (2003).
- Santos Yabe M. and Oliveira E., *Advances in Enviromental Research*, 7, 263 (2003).
- Sato T., Watanabe H. And Suzuki H., *Hydrometallurgy*, 23, 297 (1990).
- Sato T. and Sato K., *Hydrometallurgy*, 25, 281 (1990).
- Matsumoto M., Ema K., Kondo K. And Nakashio F., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 402 (1990).
- Mikucki B.A. and Osseo-Asare, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 4, 503 (1986).
- Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C. and Basualto C., *Minerals Engineering*, 8, 893 (1995).
- Thakur N.V., *Hydrometallurgy*, 48, 125 (1998).
- Wisniewski M., *Hydrometallurgy*, 46, 235 (1997).
- Valenzuela F. and Basualto C., *Minerales*, 48, 23 (1993).
- Naim M. and Monir A., *Desalination*, 153, 361 (2003).
- Cserháti T., Forgács E. and Oros G., [*Environment International*](#) , 28, 337 (2002).
- Kozlowski C. and Walkowiak W. , [*Water Research*](#), 36, 4870 (2002).
- Stanish I. and Monbouquette H. , *Journal of Membrane Science* , 192, 99 (2001).
- Kedari C., Pandit S., Misra S. and Ramanujam A. , [*Hydrometallurgy*](#) , 62, 47 (2001).
- Urtiaga A., Alonso A., Ortiz I., Daoud J., El-Reefy S., Pérez de Ortiz S., and Gallego T., [*Journal of Membrane Science*](#), 164, 229 (2000).
- Kulkarni P., [*Chemical Engineering Journal*](#), 92, 209 (2003).
- Alizadeh N. Salimi S. and Jabbari A., [*Separation and Purification Technology*](#), 28, 173 (2002).

Sata T., Sata T. and Yang W., *Journal of Membrane Science*, 206, 31 (2002).

Kulkarni P., Mukhopadhyay S., Bellary P. and Ghosh K., *Hydrometallurgy*, 64, 49 (2002).

Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures. U.S. Pat. 3.779.907, 1973.

Hatton T.A. and D.S. Wardius, *AIChE J.*, 30, N°6, 934 (1984).

Draxler J., Furst W. and Marr R., *Paper at ISEC Conference*, Munich, Rep. Germany, V.1, 553 (1986).

Melzner D., Mohrmann A., Halwachs W. and Schugerl K., *Paper at ISEC Conference*, Denver, USA, 64 (1983).

Matsumoto M., Kondo K. And Nakashio F., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, N°3, 359 (1990).

Lonsdale H.K., *J. Membrane Sci.*, 10, 81 (1982).

Cooney D.O. and Jin C.L., *Chem. Eng. Commun.*, 37, 173 (1985).

Frank G. and Sirkar K., *Biotech. Bioeng. Symposium*, Vol. 15, 621 (1985).

Cocchini U., Nicoletta C. and Livingston A., *Chemical Engineering Science*, 57, 4087 (2002).

Lin S., Pan C. and Leu H., *Chemical Engineering Journal*, 87, 163 (2002).

Pal P., Datta S. and Bhattacharya P., *Separation and Purification Technology*, 27, 145 (2002).

Paulo F., Correia M. and Carvalho J., *Journal of Membrane Science*, 179, 175 (2000).

Wan Y. and Zhang X., *Journal of Membrane Science*, 196, 185 (2002).

Stanish I. and Monbouquette H., *Journal of Membrane Science*, 179, 127 (2000).

Uddin M. and Kathiresan M., *Separation and Purification Technology*, 19, 3 (2000).

He D. and Ming M., *Hydrometallurgy*, 56, 157 (2000).

Valenzuela F., Salinas C., Basualto C., Sapag-Hagar J. and Tapia C., *Journal of The Chilean Chemical Society*, 48, 79 (2003).

Basualto C., Marchese J., Valenzuela F. and Acosta A., *Talanta*, 59, 999 (2003).

Valenzuela F., Vega M.A., Yáñez M.F. and Basualto C., *Journal Membrane Science*, 204, 385 (2002).

Valenzuela F., Pizarro F., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 46, 187 (2001).

Valenzuela F., Aravena H., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., *Sep. Sci. Technol*, 35, 1409 (2000).

Valenzuela F., Basualto C., Tapia C. and Sapag J., *Journal Membrane Science*, 155, 163 (1999).

Valenzuela F. and Salvatierra R., *Water Conditioning and Purification Magazine*, 40, 68 (1998).

Valenzuela F., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., *Minerals Engineering*, 10, 1421 (1997)

Takehita, K., Watanabe, K., Nakano, Y., Watanabe, M., *Hydrometallurgy*, 70, 1-2 (2003) 63-71.

Brassier-Lecarne, C., Baron, P., Chevalier, J. L., Madic, C., *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 57-67.

Bart, H. J., Marr, R., Scheks, J., Koncar, M., *Hydrometallurgy*, 31, 1-2 (1992) 13-28.

White, D. A., Fathurrachman, *Hydrometallurgy*, 36, 2 (1994) 161-168.

Biswas, R. K., Wakihara, M., Taniguchi, M., *Hydrometallurgy*, 14, 2 (1985) 219-230.

Amer M. A., Fatma M. M., *Hydrometallurgy*, 9, 2 (1982) 211-214.

Kulkarni, P. S., Mahajani, V. V., *J. Membrane Sci.*, 201 (2002) 123-135.

El Sayed, M. S., *Hydrometallurgy*, 68, 1-3 (2003) 51-56.

Wassink, B., Dreisinger, D., Howard, J., *Hydrometallurgy*, 57, 3 (2000) 235-252.

Sato, T., Nakamura, T., *Hydrometallurgy*, 6, 1-2 (1980) 3-12.

The Merck Index, Twelfth Edition, Merck and Co., Inc (1996).

<http://alfa.ist.utl.pt/~fidel/creac/sec36b.html>

G. F. Vandegrift and E. P. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 119-125 (1979).

R. A. Peters, *Proc. R. Soc. A* 133, 147 (1931)

J. F. Danielli, *Proc. R. Soc. B* 122, 155 (1937), Dingsheng He, Ming Ma, *Hidrometallurgy* 56, (2000) 157-170.