



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 TITULO DE QUÍMICO

CLAUDIO JAVIER ARANEDA BEAS

“Descontaminación de soluciones que simulan drenajes ácidos de mina por medio de membranas líquidas emulsificadas en un reactor del tipo estanque agitado en batch y mediante microencapsulación de extractantes”.

DIRECTORES DE TESIS:

Prof. FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR

PROFESOR PATROCINANTE:

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA L.

2006

*Dedicado a mis padres
Juan y Paz
que con su esfuerzo y dedicación
me dieron la mejor educación posible.*

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

AGRADECIMIENTOS

A mi profesor guía Fernando Valenzuela por su confianza, dedicación y apoyo durante todo el tiempo de permanencia en el laboratorio.

A quienes conforman el laboratorio de Operaciones Unitarias, profesores (Carlos Basualto, Jaime Sapag-Hagar y Cristian Tapia), Alumnos (Masiel Cerón, Fabián Vargas, Ximena Calderón, Carla Fonseca y Carla Criollo) y Don Eduardo Ibáñez.

A todos mis amigos de universidad con quienes viví tiempos muy buenos que siempre recordare (Mauricio Del Valle, Christian Aliaga, Paola Jara, Daniel Sanhueza, Jonathan Garrido, Francisco González).

A mis amigos de Buckingham (Rodrigo, Manuel, Sebastián, Marcelo, Richard, Oscar y Claudio) que aunque pasa el tiempo seguimos siendo amigos.

A mis amigas de siempre Cristina González y Maritza Poblete por su apoyo y cariño.

A toda mi gran familia y hermana Edith Araneda que no cambiaria por nada del mundo.

A mis tías Soledad Beas, Ines Olgún y mi tío Eugenio Cáceres que son mis segundos padres.

A Elsa Arenas, Catherine Berrios y Andres Berrios que desde que lo conocí en kinder supe que seriamos amigos por siempre.

Muy especialmente a **Gabriela Valdebenito Zenteno** por su amor, compañía, paciencia y apoyo incondicional todo el tiempo que hemos estado juntos.

Por ultimo a la Universidad de Chile que estando bien o mal siempre será mi universidad y quien me dio más que conocimiento.

INDICE GENERAL

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivos generales	5
2.2 Objetivos específicos	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1 Experimentos mediante Membranas Líquidas Emulsificadas.....	6
3.1.1 Reactivos y Materiales.....	6
3.1.2 Experimentos de Extracción y Transporte de los Metales en el Reactor TAB.....	9
3.2 Experimentos mediante Microencapsulación de Extractantes.....	11
3.2.1 Preparación de Microcapsulas.....	11
3.2.2 Análisis del contenido de extractante retenido en las microcapsulas.....	12
3.2.3 Experimentos de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en las Microcapsulas.....	12
4. RESULTADO Y DISCUSIÓN	13
4.1 Extracción de Metales mediante Membranas Líquidas Emulsionadas	13
4.1.1 Efecto del pH de la fase acuosa de alimentación.....	14

4.1.2	Efecto del contenido inicial de los metales en la solución acuosa de alimentación.....	17
4.1.3	Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ en la solución de stripping	20
4.1.4	Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión.....	22
4.1.5	Efecto de la variación del contenido de los extractantes en la fase orgánica.....	23
4.1.6	Influencia de la velocidad de la emulsión primaria.....	26
4.1.7	Efecto del tensoactivo Span-80 en la fase orgánica y ruptura de la emulsión.....	27
4.2	Experimentos mediante microencapsulación de extractantes	32
4.2.1	Preparación de microcapsulas.....	32
4.2.2	Análisis del contenido de extractante retenido en las microcapsulas	36
4.2.3	Experimentos de adsorción de cobre y cinc en las microcapsulas	37
5.	CONCLUSIONES	41
6.	BIBLIOGRAFIA	44

RESÚMEN

En esta Memoria de Título se estudió la recuperación de cobre y zinc desde soluciones acuosas ácidas similares a las encontradas en drenajes ácidos de mina y aguas residuales industriales, mediante las metodologías de membranas líquidas emulsificadas (MLE) y mediante microencapsulación de extractantes (MC).

Respecto al uso de las MLE, el estudio fue definido en función de las variables que afectan la recuperación y/o remoción de los metales presentes en las soluciones a tratar mediante MLE, en un sistema extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado Batch (TAB) que funciona con formación de la doble emulsión. Se estudió el efecto de las variables químicas que afectan el proceso, siendo posible indicar que el aumento de la concentración de los extractante en la fase orgánica favorece el equilibrio y la velocidad de extracción del metal de interés. El aumento del pH de la fase acuosa de alimentación benefició la reacción de extracción entre los metales y los extractantes transportadores y la fuerza ácida de la solución de *stripping* (concentración del H_2SO_4) presentó una gran importancia, al generar una gran diferencia de concentración de los protones a ambos lados de la membrana, activando el transporte del metal y permitiendo la ruptura del complejo en la interfase de retroextracción. Se determinó que se requiere de un contenido mínimo del tensoactivo en la solución orgánica para estabilizar la membrana, hecho que fue cuantificado mediante la determinación de valores de constante de ruptura de las emulsiones K_R .

Respecto a la metodología de encapsulación de extractantes, se estudió la microencapsulación del extractante alquifosforado PC-88A con el propósito de estudiar la remoción de Cu y Zn. Se probaron diferentes proporciones de monómeros – divinilbenceno y estireno – en la conformación de la matriz polimérica. Se determinó la cantidad de extractante retenido en las microcapsulas y se verificó la capacidad hidrometalúrgica de las microcapsulas mediante experimentos de equilibrio de adsorción en “*batch*”. La extracción de Zn(II) con el extractante fosfónico resultó ser superior a la medida para Cu(II).

En base a los resultados experimentales obtenidos y su discusión, se puede indicar que ambas metodologías estudiadas (MLE y MC) son muy promisorias y atractivas, siendo particularmente eficientes en el tratamiento de remoción de metales pesados desde soluciones diluidas de origen industrial y minero.

SUMMARY

“DECONTAMINATION OF SOLUTIONS THAT SIMULATE ACIDIC MINE DRAINAGES USING A STIRRED TANK-TYPE EMULSION LIQUID MEMBRANE CONTACTOR AND BY MICROENCAPSULATION OF EXTRACTANTS”.

It is studied the recovery of copper and zinc from aqueous acid solutions that simulate acid mine drainages and industrial residual waters by both emulsion liquid membranes (ELM) and microencapsulation of extractants (MC).

With respect to the use of ELM technology, the aim was to determine the variables that affect the recovery and removal of metals present in the solutions to be treated, by using a stirred tank-type emulsion liquid membrane contactor that operates *in batch* in which the double emulsion is formed. It was studied the influence of chemical variables that affect the extraction process, being possible to indicate that the increasing of extractant content in the organic phase favored the extraction equilibrium and kinetics of metals. The increase of feed aqueous phase pH favored the extraction chemical reaction between the metals and the carrier extractants. The acidity strength of stripping solution (H_2SO_4 concentration) presented a great importance by generating a big hydrogen-ion concentration gradient at both side of membrane which activate the metal transport and letting the rupture of the metal-extractant complex at the back-extraction interface. It was determined that is required a minimum amount of surfactant compound at the organic solution to stabilize the membrane which was confirmed by measuring values for the emulsion breakdown constant, K_R .

With respect to the use of MC technology, it was studied the microencapsulation of the alkylphosphonic extractant, PC-88A, with the purpose to investigate the removal of Cu and Zn. It were testes different monomer proportions – divinylbenzene and styrene –to conform the polimeric matrix. It was measured the extractant amount held in the microcapsules and was verified the hydrometallurgic capacity of them by carrying out adsorption equilibrium runs in a *batch* system. The extraction of Zn(II) with the phosphonic extractant was higher than those of Cu(II).

From the experimental results and their discussion, it can indicate that both methodologies (ELM and MC) are very promising techniques, specially efficient in the treatment of heavy metals removal from dilute solutions originated in industrial and mining works.

1. INTRODUCCION

Gran parte de las actividades de la minería constituyen fuentes potenciales de contaminación de las aguas, en particular a) los drenajes ácidos de mina superficiales y/o subterráneas y b) las aguas residuales de procesos como la lixiviación y flotación, efectos de contaminación aumentados por las aguas lluvias y el derretimiento de nieves.

Los drenajes ácidos de mina afectan las aguas subterráneas y superficiales durante la operación de la mina, como también en etapas posteriores al cierre de la misma. Estos drenajes junto con ser ácidos contienen disueltos algunos metales pesados como Cu(II) y Zn(II), constituyéndose en la fuente más significativa de líquidos de desecho en la minería de metales no ferrosos ^{1,2}). Ocurre en particular en el límite de la operación del yacimiento y las capas freáticas, donde suelen encontrarse varios sulfuros, en particular los de hierro, cobre y zinc. Efectos bacterianos (*Thiobacillus ferrooxidans*) y de lixiviación química, ponen en solución estos metales.

Además del valor intrínseco que poseen estos metales (Cu, Zn) lo que justificaría su recuperación, presentan por sobre determinadas concentraciones un cierto grado de toxicidad.

La remoción y/o recuperación de los iones metálicos presentes en dichos drenajes se dificulta pues los métodos convencionales disponibles resultan caros y poco prácticos ya que normalmente en ellos el contenido de dichos metales es bajo, lo que torna antieconómica su recuperación. Es por esto que la necesidad de introducir nuevas y/o mejoradas tecnologías en este campo es absoluta y urgente.

Entre las más promisorias y que ha venido siendo estudiada 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 adecuados ³⁻¹²). En particular su utilización sería muy atractiva para la extracción y/o remoción de metales desde soluciones diluidas. Quién primero las estudió fue Li y colaboradores, a quién se le adjudica su invención ³⁻⁴).

El proceso mediante MLE presentaría la habilidad de satisfacer tanto la posibilidad de extraer, separar y concentrar selectivamente o colectivamente (dependiendo de los extractantes escogidos) metales presentes en forma diluida en soluciones acuosas, a una alta velocidad, utilizando 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, tanto desde el punto de vista del reciclo de recursos industriales como de la conservación de energía ⁵⁻²²).

Las membranas líquidas emulsificadas (Figura 1) son una variación tecnológica del método convencional de extracción por solvente (SX), corresponden a una emulsión del tipo agua en aceite en agua (w/o/w), las cuales están formadas por una emulsión de dos fases inmiscibles (emulsión primaria), una de estas fases es orgánica la que esta compuesta de un solvente hidrofóbico, un agente superficialmente activo (surfactante) y un extractante capaz de transportar y extraer selectivamente el metal. La otra fase que compone la emulsión primaria es acuosa (aceptora del metal) la cual posee una gran acidez para romper el complejo extractante-metal.

La emulsión primaria (w/o) a continuación es contactada con una segunda fase acuosa (alimentación) la que contiene la especie de interés, todo esto se agita formando lo que se denomina doble emulsión. El metal es transportado desde la fase acuosa externa de

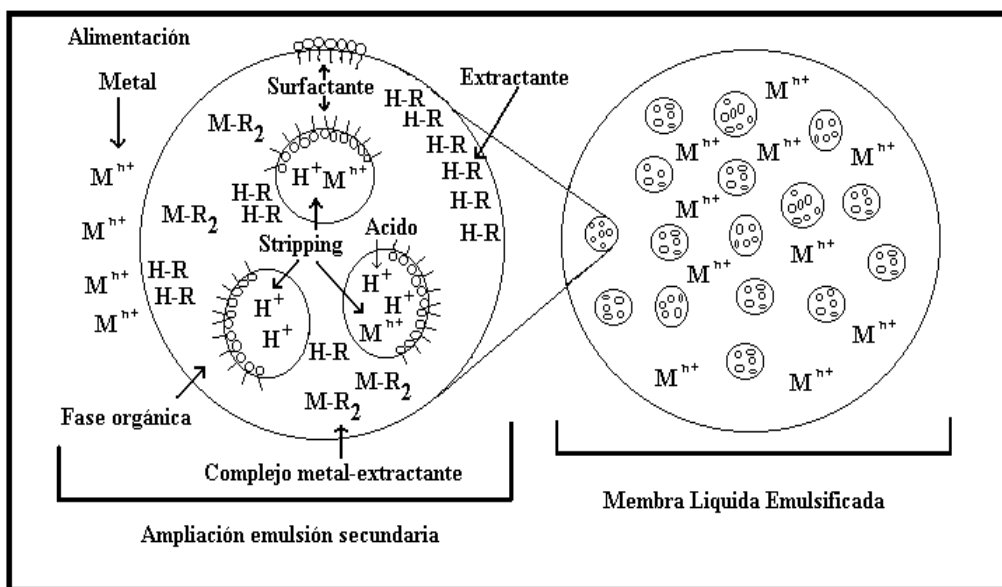


Figura 1: Representación esquemática de una membrana líquida emulsificada.

alimentación hacia una interna de retroextracción, mediante la ayuda de moléculas extractantes adecuadas en un proceso denominado de “transporte acoplado”, La elección del transportador se basa en principios de la química de soluciones y la formación de compuestos de coordinación o sales ^{23,24}).

Otra metodología a probar en esta Memoria es la de **Microencapsulación de Extractantes** (señaladas en adelante como **MC**). Corresponden a microesferas que contienen extractantes específicos, los que efectivamente se microencapsulan en matrices poliméricas de alta porosidad. En los últimos años se ha venido desarrollado muy rápidamente el uso de microcapsulas como un soporte para el extractante como una tecnología mejorada para la extracción de metales. Presentaría algunas ventajas respecto a los procesos convencionales de extracción con solventes (SX) en reactores del tipo mezcladores-decantadores, hoy de amplio uso en minería. Los primeros estudios de la separación de metales utilizando esta metodología corresponden a Yoshizawa²⁵) y colaboradores en 1995. Durante los últimos años varios grupos de investigación de Estados Unidos, Japón, Europa y China han venido realizando varios progresos en este campo, destacándose los aportes de W.W. Yang ^{26,27}) en China, Kamio E.^{28,29}) en Japón, A. Laguecir ³⁰) en Francia, Jiang Ji ³¹) en Estados Unidos, entre otros. En particular, las MC ofrecerían la ventaja de ofrecer una mayor estabilidad de funcionamiento termodinámico del sistema al compararlo con el de doble emulsiones que requiere de sustancias tensoactivas para su estabilización. Sin embargo las MLE presentan un área superficial para las reacciones químicas de extracción y retroextracción mucho mayor.

Las **Microcápsulas** son preparadas mediante polimerización en suspensión vía radicales libres de uno o más monómeros vinílicos, tales como estireno y divinilbenceno usando un iniciador apropiado. El o los monómeros se disuelven junto con el extractante en un solvente orgánico inmiscible con el agua que constituye la fase dispersa. La polimerización se logra por calentamiento y el extractante queda retenido en las microesferas producidas. Así, la MC actúa como un adsorbente granular que contiene el extractante líquido. Es el uso de un entrecruzante como el divinilbenceno, lo que permite producir polímeros con estructura de una red tridimensional porosa³²). La naturaleza del entrecruzante, particularmente su flexibilidad estructural, permite obtener microesferas con mejor capacidad para la difusión a través de ella. Asimismo, el uso de monómeros con mayor

carácter hidrofílico permite cierto grado de hinchamiento de las MC y su mojabilidad y por ende la facilitación de la adsorción de los iones metálicos desde soluciones acuosas.

El extractante es un compuesto químico similar a los usados como reactivos SX, escogidos en forma selectiva o colectiva para uno o más metales, de acuerdo a las isotermas de extracción. Dicho compuesto químico se une al metal mediante formación de compuestos de coordinación, formación de sales o bien formando pares iónicos para así extraerlo de la solución diluida ^{33,34}). Esto hace necesario que después de la preparación de las MC, estas se deben poner en contacto con la solución que contiene el metal de interés con el fin de microencapsular el metal o los metales deseados y así separarlo de la solución inicial, mediante un proceso de “Adsorción”. La etapa final consiste en retroextraer el metal de la microcapsula, mediante “Desorción” de las MC por contacto de ellas con una solución de retroextracción la cual constituye la fase acuosa aceptora de los metales en la cual se van concentrando. A su vez en esta etapa se libera la microcapsula del o de los metales para un nuevo ciclo extractivo.

Esta Memoria es parte del segundo año de desarrollo del Proyecto FONDECYT N° 1040567 ³⁵), cuyo objetivo final es el tratamiento global de este tipo de aguas residuales de proceso industriales incluidos los procesos mineros.

Con respecto al uso de las **MLE**, corresponde estudiar durante este período, la extracción de los metales presentes en las soluciones a tratar, mediante MLE en un extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado en *Batch* (TAB), que simula un extractor de uso industrial. El propósito es optimizar el grado de transporte y la concentración de los metales en función de las variables que afectan el proceso y estudiar la factibilidad de reciclar la ML. En lo referente a la tecnología de microencapsulación de extractantes, **MC**, durante esta memoria se realizarán pruebas de preparación de microcapsulas con distintos monómeros e iniciadores, intentando encapsular en ellas algunos extractantes comerciales, de amplio uso en procesos convencionales SX.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Reside en generar e implementar un proceso que permita recuperar o remover en forma práctica y eficiente los contenidos de Cu(II) y Zn(II) existentes en soluciones acuosas ácidas diluidas similares a aquellas originadas en la actividad minera del país, mediante las metodologías de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) y de Microencapsulación de Extractantes (MC).

2.2 Objetivos Específicos

1. Lograr la recuperación y/o remoción de los metales presentes en las soluciones a tratar, en un sistema extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado Batch (TAB) que funciona con formación de la doble emulsión.
2. Optimizar el grado de transporte y concentración de cobre y cinc en la MLE mediante el extractor TAB, en función de todas las variables fisicoquímicas e hidrodinámicas que afectan al proceso, verificando la posibilidad de reciclar la fase membrana líquida.
3. Lograr un alto grado de estabilidad tanto de la emulsiones primaria como de la doble emulsión sin afectar la recuperación y remoción de los metales de interés.
4. Microencapsular en una matriz polimérica apropiada un extractante alquifosforado adecuado de usar en la remoción de los contenidos de Cu(II) y Zn(II) de las soluciones a tratar.
5. Verificar la capacidad hidrometalúrgica de las microcapsulas, a través de la determinación de la cantidad de extractante retenido en ellas y mediante experimentos de equilibrio de adsorción en “*batch*”.

Cognis Chile S.A. siendo empleado en todos los experimentos tal cual fue recibido, sin someterlo a alguna purificación adicional. Su estructura se observa en la Figura 3.

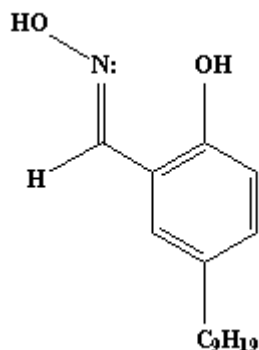


Figura 3: Estructura del extractante LIX 860N-IC.

- **Span-80:** Es un surfactante comercial del tipo no iónico, utilizado para estabilizar la membrana líquida. La muestra empleada en este estudio se adquirió en la compañía Munich Ltda., cuyo principio activo es el éster monooleato de sorbitan, y cuya fórmula molecular es C₂₄H₄₄O₆. 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°C. Es insoluble en agua y soluble en fase orgánica, presentando un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3. Este compuesto se sitúa en la interfase de las emulsiones tanto primaria como secundaria estando constituido por una pequeña cabeza polar con grupos hidroxilos y por una larga cadena alifática hidrocarbonada, lo que favorece la solubilidad en la fase orgánica, requisito fundamental para poder utilizarlo en MLE. Su estructura se observa en la Figura 4.

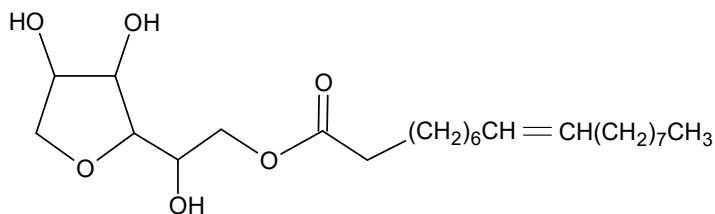


Figura 4: Estructura del tensoactivo Monooleato de Sorbitan.

- **Kerosén:** El diluyente orgánico empleado para disolver los compuestos extractantes y la molécula de tensoactivo fue kerosén de aviación de Esso-Chile. La elección de este solvente se basó en su baja volatilidad, lo que permite trabajar sin pérdidas de solvente durante la agitación. El kerosén corresponde a una fracción de destilación del petróleo entre 160°C y 290°C, el cual posee una indeterminada cantidad de componentes tanto de tipo alifáticos de cadena lineal y ramificada, como de tipo aromático y mezclas de ellos. Este solvente, insoluble en fase acuosa, presenta de acuerdo al boletín de producción, una masa molecular aproximada de 170 g/mol, una densidad relativa de 0,80 g/cm³ a 15°C, un punto de inflamación entre 65°C y 85°C y un punto de ebullición entre 175°C y 325°C .

Como **fases acuosas** contenedoras de los metales a extraer, se utilizaron soluciones ácidas de Cu(II) y Zn(II), preparadas en laboratorio y que simulan aguas reales de drenajes ácidos de minas. Corresponden en el sistema doble emulsión a las fases acuosas externas de alimentación. Como agente de retroextracción o de *stripping* se emplearon soluciones concentradas de ácido sulfúrico, las cuales conforman la fase acuosa interna aceptora de los metales.

- **Solución de cobre:** Fue preparada con CuSO₄·5H₂O Merck de calidad p.a. que presenta un peso molecular de 249,68 g/mol. Su pH fluctuó entre 1 y 5 el cual fue ajustado con ácido sulfúrico.

- **Solución de Zinc:** Fue preparada con ZnSO₄·7H₂O Merck de calidad p.a. que presenta un peso molecular 287,55 g/mol. Su pH fluctuó entre 1 y 5 el cual fue ajustado con ácido sulfúrico.

- **Solución de Retroextracción o *Stripping*:** Fue preparada con H₂SO₄ Merck de calidad p.a. que presenta un peso molecular 98,08 g/mol. Su densidad es 1,84 g/ml, su pureza varía entre un 95% y 97%.

- **Soluciones de patrones estándares:** Para la preparación de los distintos estándares utilizados en la metodología de espectrofotometría de absorción atómica se emplearon reactivos Titrisol Merck de 1000 mg de Cu y Zn. También se utilizaron patrones de pH para calibrar el medidor de pH.

3.1.2. Experimentos de Extracción y Transporte de los Metales en el Reactor TAB.

El uso del extractor TAB permite efectivamente la formación de la doble emulsión, es decir, simula un reactor de aplicación industrial de las MLE. Al formarse la doble emulsión, se logra optimizar la extracción y transporte de los metales desde la fase acuosa de alimentación hacia la fase acuosa interna.

Se emplearon reactores de vidrio, uno más pequeño, con una capacidad total de 200 mL para preparar la primera emulsión y otro mayor de 1000 mL (TAB propiamente tal) para la doble emulsión. Ambos extractores estaban dotados de entradas para introducir las fases participantes y para la toma de muestras con fines analíticos. Todos los experimentos se realizaron a 30°C.

En primer término se procedió a preparar la emulsión primaria de la membrana mediante una agitación vigorosa de la fase orgánica que contenía el extractante y el tensoactivo en el diluyente con la fase acuosa interna de *stripping*, utilizando un agitador digital OMNI Macro ES, del tipo ultrasónico de alta cizalla de dos hojas, que opera a alta velocidad de agitación (sobre 1.200 min⁻¹) y que en general permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño, lo que permite obtener gotas de la fase de retro extracción (*stripping*) del orden de 0,5-100 µm. Todo este sistema fue mantenido a una temperatura de 30°C a través de un baño termorregulado Memmert D-91126. De esta forma gotas o glóbulos orgánicos encapsulan a gotas más pequeñas de la solución acuosa de *stripping*, la que se constituye en la fase acuosa interna. En este paso se contactaron volúmenes variables de ambas soluciones, durante un tiempo breve (10 minutos), mediante agitación controlada.

A continuación, se efectuó la extracción de cobre y zinc en un tanque de vidrio que opera en *batch* y que simula uno de tipo industrial (extractor TAB). Para ello un volumen medido de esta primera emulsión (50 mL) se contactó con la solución acuosa de alimentación a tratar (250 mL), previamente contenida en el extractor TAB y acondicionada a la temperatura del proceso empleando para ello un baño termorregulado Poly Science. El contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa se realizó mediante mezclado suave, con un agitador mecánico Ika-Werk RW 20, el cual posee un impulsor de hélice marina de teflón de 3 aspas que permite la formación de la doble emulsión.

Es decir, las gotas o glóbulos de la primera emulsión son a su vez encapsulados en la solución de alimentación, ocurriendo desde ella la transferencia del metal a través de la fase membrana (film orgánico) hacia la fase acuosa interna. Debido a la gran interfase generada entre la solución de alimentación y los glóbulos de la emulsión primaria y a la altísima gran superficie que ofrecen las microgotas de la solución aceptora de stripping encapsuladas en los glóbulos de la emulsión, se provoca una transferencia de masa entre las dos fases acuosas muy elevada en pocos segundos. A determinados intervalos de tiempo, se procedió a tomar muestras de la doble emulsión para medir el contenido de los metales en las diferentes fases una vez permitida su separación. La determinación de las concentraciones de cobre y zinc tanto de las muestras de la alimentación como de las soluciones refino se realizaron en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A) Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno (4/2). Cobre se cuantificó utilizando una longitud de onda de 324,8 nm y soluciones estándar de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L. Cinc fue medido a 213,9 nm y empleando soluciones estándar de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 y 0,9 mg/L para la curva de calibración.

Para la determinación de la acidez (pH) de todas las soluciones acuosas (externas e internas) al inicio, durante y al final de cada experimento, se empleó un medidor de pH OAKTON, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con control de temperatura.

Una vez concluido los experimentos de extracción en el reactor TAB, la doble emulsión fue dejada decantar en forma natural, procediendo así a separar la emulsión primaria cargada con el metal del refino que corresponde a la alimentación agotada o empobrecida en el ion metálico.

Se estudió el efecto sobre el transporte de los metales en la MLE de las siguientes variables: velocidad de agitación tanto en la preparación de la emulsión primaria como en el contactor TAB, razón en volumen entre la fase orgánica y la solución acuosa interna en la preparación de la emulsión primaria, la naturaleza y la concentración del agente de retroextracción, la acidez y la concentración inicial de los metales en la solución acuosa externa (alimentación), la concentración de ácido sulfúrico en la solución de retroextracción y el tipo y la concentración del extractante y del tensoactivo en la fase orgánica.

La estabilidad de la membrana se estudió midiendo la constante de ruptura de la emulsión (*breakdown*) en función de la variación de volumen de la fase acuosa externa debido al

arrastré mecánico hacia la alimentación o bien usando zinc como especie trazadora en la solución de *stripping*. También se procedió a estudiar la estabilidad de la emulsión primaria determinando su grado de separación en el tiempo.

3.2 Experimentos mediante Microencapsulación de Extractantes.

3.2.1. Preparación de Microcapsulas.

En esta etapa del estudio se procedió a preparar microcapsulas poliméricas que retuvieran en su estructura el extractante PC-88A, el cual corresponde al mono-2-etilhexil ester del ácido 2-etilhexil fosfónico provisto por la compañía Daihachi Chemical Industry. Es un líquido incoloro, tiene una fórmula molecular igual a $C_{16}H_{35}O_3P$, una densidad absoluta de 0,948 g/mL (20 °C) y se empleó tal cual fue recibido. Corresponde a un típico extractante ácido, intercambiador de cationes el cual ha sido empleado en anteriores estudios de este grupo de investigación ³⁶. Su estructura se presenta en la Figura 5.

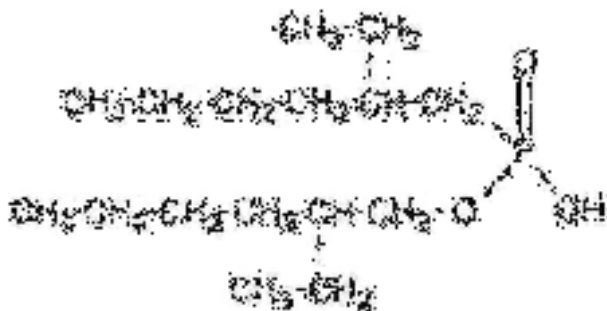


Figura 5: Estructura del extractante PC-88A

Como monómeros para la conformación de la matriz polimérica se emplearon los compuestos estireno (ST) y divinilbenceno (DVB). Peróxido de benzoilo fue utilizado como iniciador de la polimerización, y tolueno como diluyente de la mezcla, ambos compuestos de grado reactivo. Todos los otros reactivos químicos, incluyendo silicato de sodio (goma arábica) y ácidos minerales fueron de calidad p.a. Para preparar las soluciones que contienen los metales, se disolvió la cantidad apropiada de la sal sulfato de cada metal en agua destilada y regulando su pH con ácido sulfúrico y medido en el equipo Corning 320.

La síntesis de las microcapsulas se realizó en un reactor en *batch* de 500 mL de capacidad. Una mezcla de agua destilada y silicato de sodio se agregó como fase continua la cual fue agitada permanentemente mediante un impulsor de barra de magneto controlado por un motor sincronizado. Cuando la temperatura de esta solución acuosa alcanzaba los 70°C, se agregaba la solución orgánica compuesta de los monómeros, el iniciador de polimerización y el extractante organofosforado PC-88A, mezcla que pasa a constituir la fase dispersa. Ambas fases (continua y dispersa) se agitaron intensamente durante 3 horas aproximadamente en atmósfera inerte lograda con gas nitrógeno. Dicho tiempo se estableció como suficiente para alcanzar las condiciones experimentales para la reacción de polimerización.

3.2.2. Análisis del contenido de extractante retenido en las microcapsulas.

Una vez así obtenidas, las microcapsulas polimerizadas fueron filtradas al vacío, lavadas repetidas veces con agua destilada y luego secadas a temperatura ambiente. A continuación, se procedió a determinar el contenido del extractante ácido organofosforado retenido en ellas, empleando para ello el siguiente método de titulación potenciométrica: 1,0 gramo de microcapsulas se mezclaron con 50 cm³ de metanol durante una semana, separándolas posteriormente del líquido orgánico mediante filtración al vacío. A continuación la solución alcohólica se dividió en porciones de 10 cm³, las cuales fueron tituladas con una solución 0,052 M de NaOH.

3.2.3. Experimentos de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en las Microcapsulas.

Desde un punto de vista hidrometalúrgico, es necesario probar la capacidad de las microcapsulas de extraer o remover iones metálicos desde soluciones acuosas ácidas, muy comunes en la práctica minera. Por tanto, el siguiente paso de esta parte del estudio fue realizar algunos experimentos preliminares de equilibrio de adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre las microesferas. Estas se efectuaron en un régimen en *batch* en un aparato agitador de tipo orbital Polyscience, contactando 0,2 gramos de microcapsulas que retenían el extractante en su estructura polimérica con 20 cm³ de las respectivas soluciones acuosas de cobre y cinc. Los experimentos se extendieron durante 24 hr, suficientes para permitir alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente se procedió a filtrar las microcapsulas

cargadas con los metales, midiendo a continuación el contenido de ellos en la solución acuosa resultante de equilibrio o refino mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer 3110 indicado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de esta Memoria se han dividido en dos partes: Experimentos realizados mediante Membranas Líquidas Emulsionadas y Experimentos mediante Microencapsulación de Extractantes.

4.1. Extracción de Metales mediante Membranas Líquidas Emulsionadas

En esta parte del estudio se entregan los resultados obtenidos en los experimentos de extracción de cobre y zinc y en experimentos relativos a la estabilidad de las emulsiones que forman la doble emulsión MLE.

El avance del proceso de transporte de los metales hacia la fase acuosa interna y/o el grado de extracción se determinó a partir de las concentraciones de Cu(II) y Zn(II) en la fase acuosa externa inicial de alimentación y las medidas para ambos metales en las muestras del refino que se iba originado a los distintos tiempos.

El grado de extracción del metal (**E**) desde la solución dadora del metal se calculó empleando la siguiente expresión:

$$\mathbf{E = C_M / C_{M_0} \quad [-] \quad (1)}$$

donde C_M representa la concentración del metal en el refino a los diferentes tiempos y C_{M_0} representa su concentración inicial en la alimentación. **E** representa en la práctica la fracción del metal remanente en la solución inicial del proceso. Con ambos valores se calculó también el porcentaje de extracción o remoción del metal desde dicha fase de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\mathbf{E = [(C_{M_0}-C_M) / C_{M_0}]*100 \quad [\%] \quad (2)}$$

En las Tabla 1 y Tabla 2 se presentan las condiciones experimentales comunes empleadas en todos los experimentos de extracción de Cu y Zn, incluida las composiciones de las tres

fases participantes del proceso y las especificaciones de mezclado de la emulsión primaria como de la doble emulsión.

4.1.1. Efecto del pH de la fase acuosa de alimentación.

De modo de estudiar el efecto del pH de alimentación sobre la extracción de cobre y cinc se realizaron diferentes experiencias variando el pH entre 0,5 y 5,5 con una concentración de cobre y cinc inicial de 350 mg/L y 250 mg/L, respectivamente. Los demás parámetros se mantienen sin variación y de acuerdo a lo indicado en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Condiciones comunes a todos los experimentos de extracción de Cu(II)

Fase Acuosa de alimentación, 30°C		Condiciones emulsión primaria	
Concentración inicial de cobre	350 mg/L		
pH inicial H ₂ SO ₄	4,0	Relación de volumen entre fase orgánica y <i>stripping</i>	2
Fase Orgánica		Velocidad de agitación emulsión primaria.	1500 rpm
Concentración de LIX 860N-IC	3% p/p	Condiciones emulsión secundaria	
Concentración de Span-80	2% p/p		
Fase acuosa de <i>stripping</i> 30°C		Relación de volumen entre alimentación y emulsión primaria	5
Concentración de H ₂ SO ₄	200g/L	Velocidad de agitación de la emulsión secundaria.	380 rpm

Tabla 2: Condiciones comunes a todos los experimentos de extracción de Zn(II)

Fase Acuosa de alimentación 30°C		Condiciones emulsión primaria	
Concentración inicial de zinc	250 mg/L	Relación de volumen entre fase orgánica y stripping	2
pH inicial H ₂ SO ₄	4		
Fase orgánica		Velocidad de agitación emulsión primaria.	1500 rpm
Concentración de D2EHPA	3% p/p	Condiciones emulsión secundaria	
Concentración de Span-80	2% p/p	Relación de volumen entre alimentación y emulsión primaria	5
Fase acuosa de stripping 30°C			
Concentración de H ₂ SO ₄	150g/L	Velocidad de agitación de la emulsión secundaria.	380 rpm

Los resultados obtenidos para cobre se muestran en las Figuras 6 y 7 y para Zn en la Figura 8. En particular, en la Figura 6 se aprecia que la extracción del metal con el extractante oxímico aumenta junto con el descenso de la acidez de la solución acuosa inicial y en particular que el mayor grado de extracción ocurre durante los primeros 2 a 3 minutos, hecho indicativo que la alta cinética que suelen presentar estos extractantes en procesos SX convencionales, se mantiene para el transporte de los iones metálicas en la membrana líquida emulsificada.

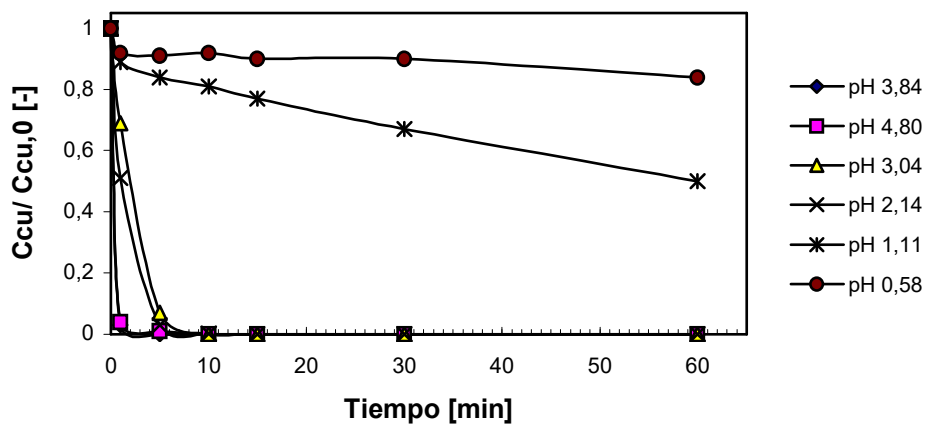


Figura 6: Dependencia de la extracción de Cu(II) con LIX 860-NIC en el tiempo a diferentes pH.

En la Figura 7 se observa que el transportador es un fuerte extractor de cobre, removiéndolo casi en forma cuantitativa por sobre pH 2, condición en la cual su actividad química es muy fuerte. Esto se debe a que el extractante se encuentra en dicha condición de acidez en forma deprotonada o disociado ($H^+ + R^-$), que es la forma que necesita para formar el complejo con el metal. Dichos resultados demuestran que el transporte del metal es controlado a alta acidez por la reacción química y que por sobre pH 2 lo controlaría el fenómeno de transferencia de masa de la difusión del metal hacia la interfase externa del glóbulo de la emulsión. De la misma forma, en la Figura 8 se aprecia que la extracción de Zn(II) con el extractante ácido organofosforico es muy eficiente por sobre pH 3,0, rango en el cual se enfatizaría la acidez de su ion-hidrógeno, permitiendo el intercambio catiónico con el metal divalente. Estos resultados son coherentes con los obtenidos en estudios previos y que han sido publicados en su momento ^{37,38}.

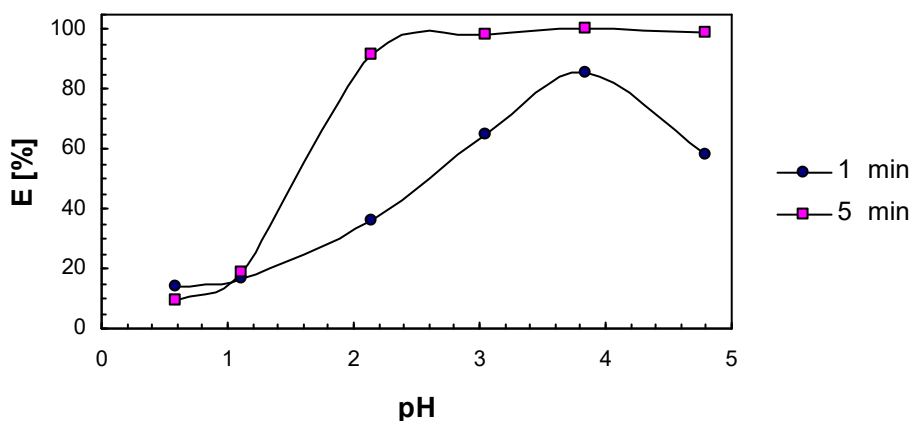


Figura 7: Efecto del pH de la alimentación sobre el porcentaje de extracción de Cu(II) en la MLE.

En todos los casos se obtuvieron emulsiones estables que permitieron la eficiente permeación del metal hacia el licor de *stripping*.

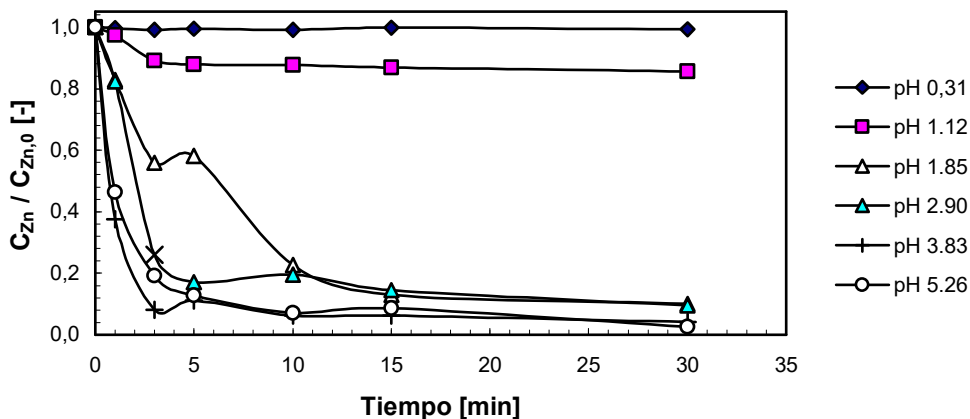
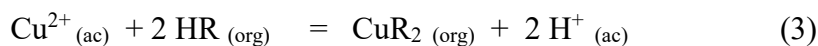


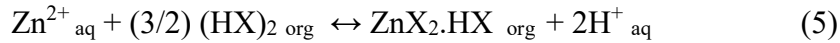
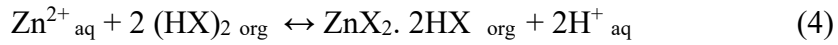
Figura 8: Efecto del pH de la alimentación sobre el porcentaje de extracción de Zn(II) en la MLE.

4.1.2. Efecto del contenido inicial de los metales en la solución acuosa de alimentación.

Se estudió el efecto de la concentración inicial de cobre y cinc en la fase acuosa externa sobre su respectiva extracción. Para esto se programaron diferentes experimentos variando su concentración en un rango amplio para ambos metales, aproximadamente entre 100 mg/L y 1000 mg/L. Los resultados de estos experimentos se muestran en las Figuras 9 y 10. Se observa que la permeación de ambos metales a través de la membrana líquida disminuye al aumentar el contenido del metal en la solución de alimentación, lo cual es coherente con las respectivas estequiometrías de las reacciones de extracción. En particular la extracción de cobre con la oxima obedecería a la siguiente ecuación ³⁸⁾:



donde HR y CuR₂ representan el extractante hidroxímico y su complejo con el metal respectivamente. En el caso de la extracción de Zn(II) con el extractante organofosforado, el equilibrio de extracción se regiría por alguna de las siguientes ecuaciones propuestas anteriormente, en función del contenido del metal en la fase acuosa externa y la concentración del extractante en la fase orgánica, el cual en diluyentes alifáticos suele encontrarse dimerizado:



donde HX y (HX)₂ denotan el extractante y su dímero, respectivamente. En estas ecuaciones. los subíndices “aq” y “org” indican fase acuosa y fase orgánica respectivamente. Bajo algunas condiciones experimentales algunos autores proponen la reacción de la Ec. (4) ³⁹⁾ y bajo ciertas condiciones otros autores proponen la reacción de la Ec. (5) ⁴⁰⁾.

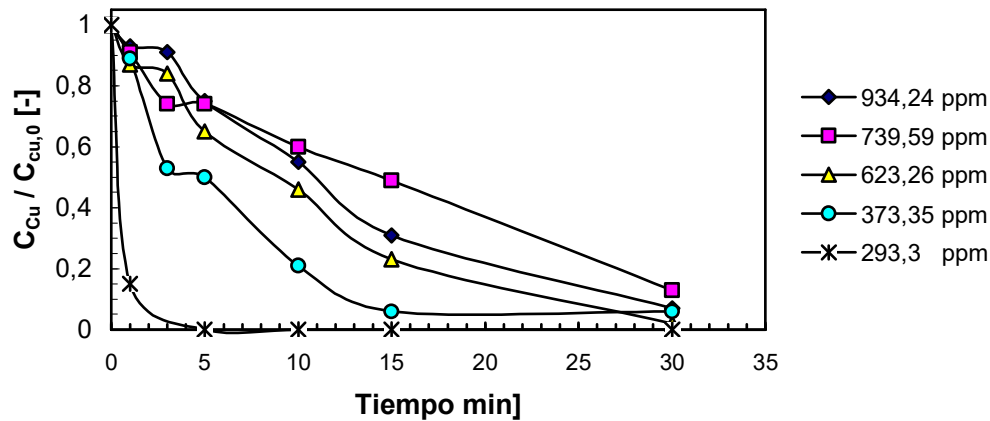


Figura 9: Dependencia de la extracción de Cu(II) en el tiempo variando la concentración del metal en la solución acuosa externa.

Es obvio que bajo cierta concentración del metal, el contenido del extractante se constituye en la especie reactiva limitante, lo que reduce la extracción del metal. En este tipo de extractor TAB, el contacto entre las tres fases participantes es muy rápido lo que permite obtener una cinética global de proceso muy alta, afectando positivamente los ciclos de extracción y retroextracción.

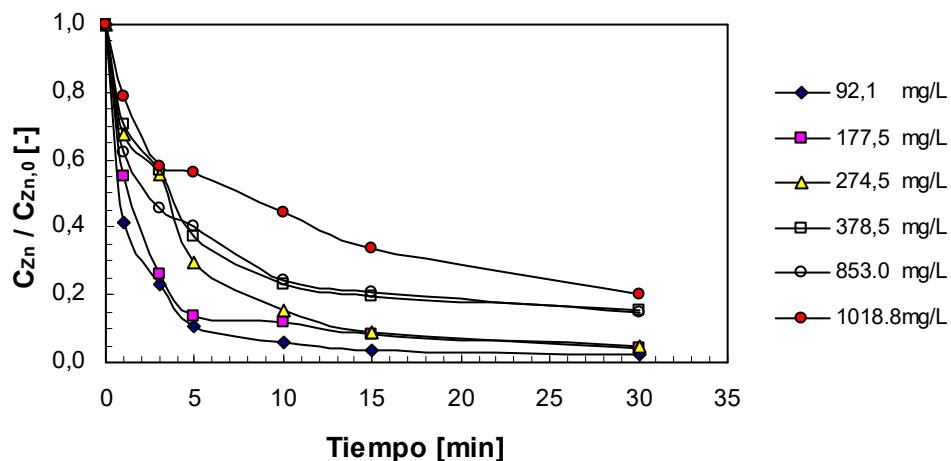


Figura 10: Dependencia de la extracción de Zn(II) en el tiempo variando la concentración del metal en la solución acuosa externa.

En la Figura 11 se presenta la estructura del complejo Cu(II)-LIX 860 NIC formado durante la extracción. El extractante posee un grupo OH fenólico en el cual se forma un enlace covalente metal-transportador a través del cual ocurre la liberación del protón ácido y posee además en el grupo hidroxímico un átomo de nitrógeno con su par de electrones orientado hacia el metal que permite la formación de un enlace covalente de coordinación que conduce a la formación del complejo del tipo quelato ⁴¹).

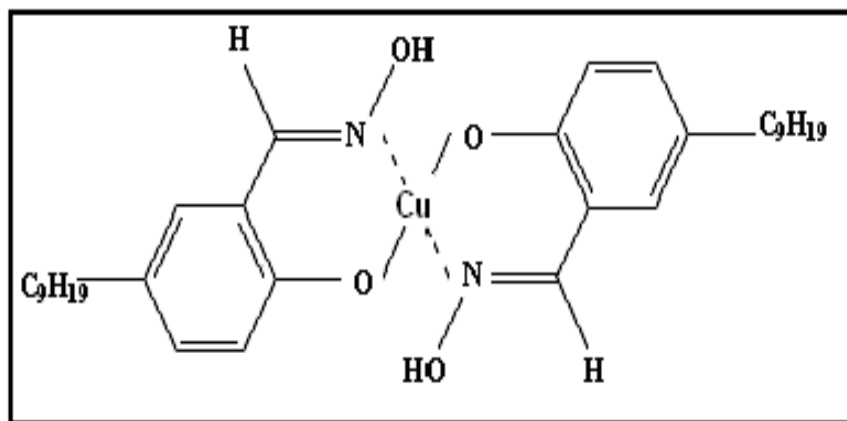


Figura 11: Estructura del complejo Cu(II)-LIX 860N-IC

En la Figura 12 se observa la estructura del complejo Zn(II)-D2EHPA, asumiendo la estequiometría propuesta en la ecuación (4), es decir que por cada ión-gramo de metal se

requieren cuatro moléculas de extractantes para formar el complejo, dos de ellas enlazadas al metal y dos que actúan solvatando a través de la alta densidad electrónica del doble enlace P=O y mediante formación de enlaces del tipo puente de hidrógeno.

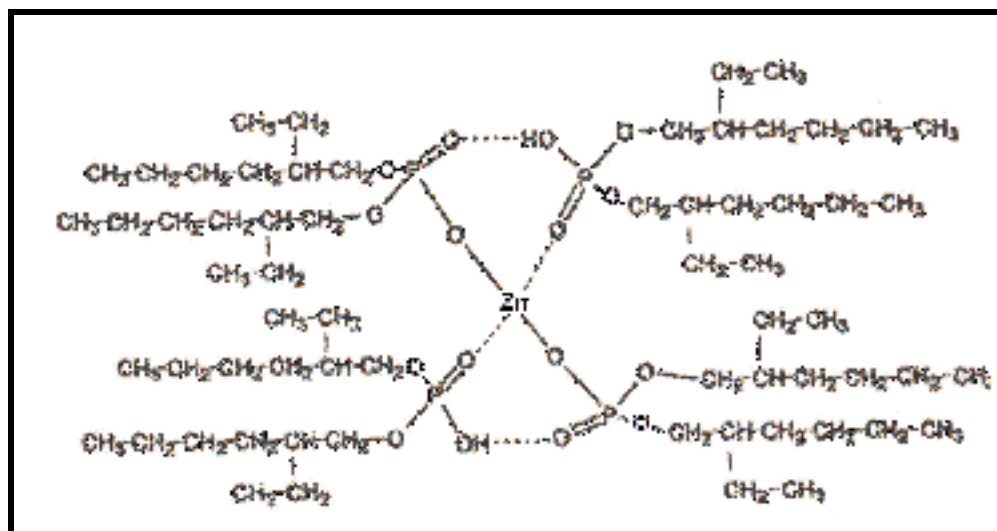


Figura 12: Estructura del complejo Zn(II)-D2EHPA

4.1.3. Efecto de la concentración de H₂SO₄ en la solución de *stripping*.

Uno de los parámetros más importantes en estos experimentos realizados mediante membranas líquidas emulsificadas es la concentración del H₂SO₄, dado que es la fuerza ácida de este reactivo la que permite romper el complejo metal-extractante produciendo así la liberación del extractante para una nueva extracción y liberando el metal extraído en el “licor de *stripping*”. Los experimentos se realizaron variando la concentración del ácido en la solución de *stripping* en un rango entre 0 y 260 g/L. En cada uno de los experimentos se tomaron muestras del refinado resultante en función del tiempo de forma de monitorear la desaparición del metal de la fase acuosa alimentadora. En las Figuras 13 y 14 se pueden distinguir que la extracción aumenta con el tiempo de agitación, verificándose que incluso en el experimento realizado sin ácido en la fase acuosa de retroextracción se alcanzó un cierto grado de extracción lo que se debe a que en dicho caso la MLE actúa a semejanza de un proceso SX convencional pero sin producir retroextracción. También es notorio que la extracción es mayor mientras mayor es el contenido de ácido en la fase acuosa interna,

confirmando la ocurrencia de la retroextracción efectiva del metal. A mayor gradiente de concentración de acidez entre ambas fases acuosas, externa e interna, mejor transporte del metal a través de la membrana líquida, demostrando que la MLE actúa comportándose como una eficiente bomba química.

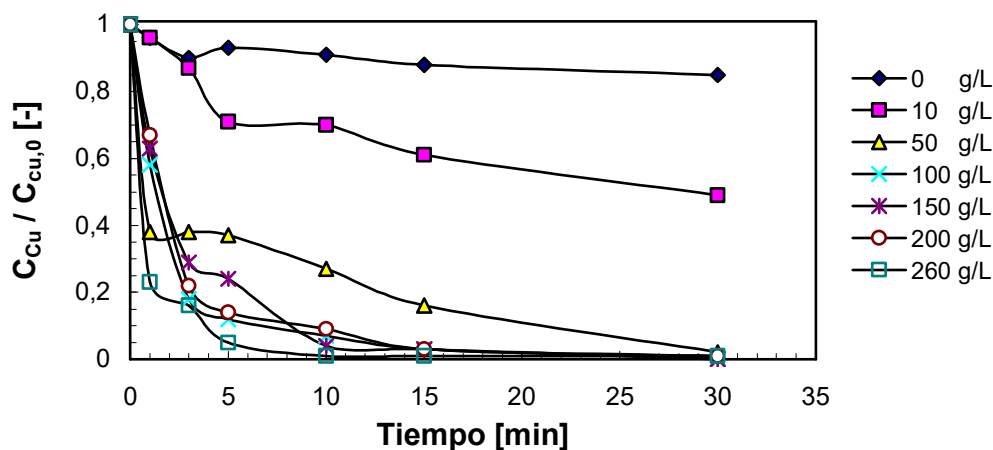


Figura 13: Influencia de la concentración de H_2SO_4 en la solución de *stripping* sobre la extracción de cobre

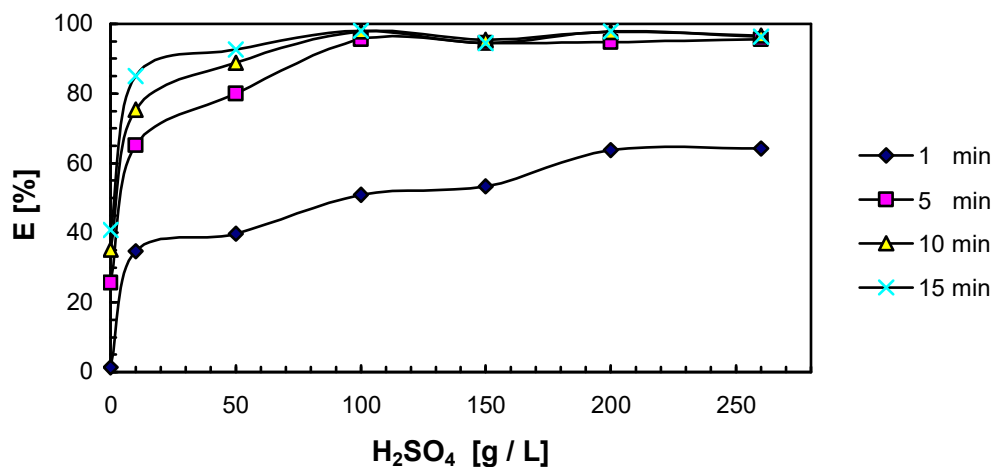


Figura 14: Influencia de la concentración de H_2SO_4 en la solución de *stripping* sobre la extracción de zinc.

De ambas figuras se desprende que es recomendable emplear en la solución de retroextracción una concentración mínima de 150 g/L de ácido libre, valor que permitiría un grado eficiente de ruptura de los complejos metal-extractantes, posibilitando la

regeneración de la molécula transportadora en la interfase de *stripping* y su posterior difusión hacia la interfase de extracción. A su vez, no es posible aumentar en exceso el contenido de ácido en la fase de retroextracción, por ejemplo por sobre los 300 g/L al aumentar el riesgo lento pero constante de degradación de los extractantes, al poliprotónarse en torno al ion-hidrógeno ácido la molécula con la consiguiente pérdida de actividad de la especie intercambiadora de cationes.

4.1.4. Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión.

No solo las variables químicas afectan la extracción de los metales sino también las hidrodinámicas, entre ellas, la agitación de la doble emulsión. Con el propósito de estudiar su efecto, se efectuaron una serie de experimentos en los cuales se varió la velocidad de agitación en el reactor TAB en un rango entre 50 y 700 rpm.

En las Figura 15 y Figura 16 se puede apreciar que la extracción de los metales es sensible a esta variable, requiriéndose de sobrepasar un umbral de velocidad de agitación mínima para asegurar un buen transporte de los iones metálicos a través de la MLE. Se observa que en experimentos realizados por sobre 320 rpm, se lograron extracciones de un 99% en muy breve tiempo, mientras que en extracciones realizadas a velocidades bajas el grado de remoción del metal disminuyó notablemente, incluso después de 30 minutos de proceso.

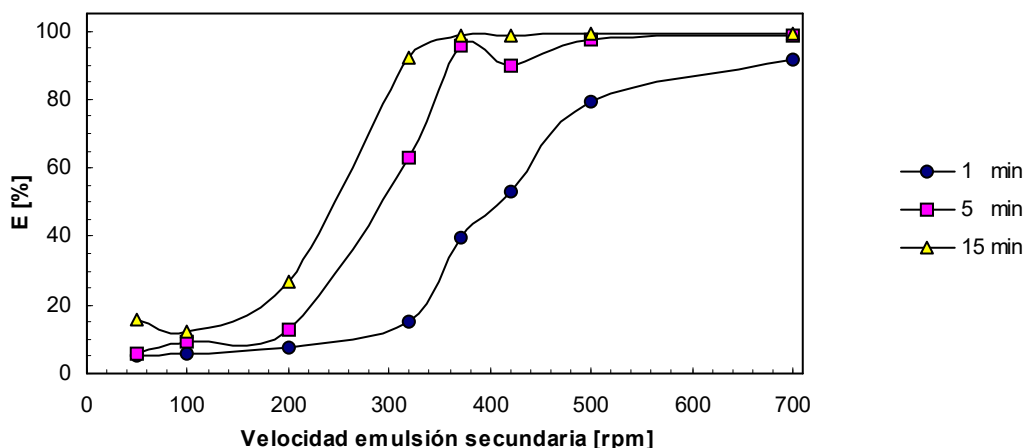


Figura 15: Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión en la extracción de cobre.

Es claro que una mayor velocidad de agitación de la emulsión secundaria redonda en una mayor extracción, lo que se debería a que bajo estas condiciones se generan tamaños de gotas de la doble emulsión más pequeños, aumentando el área interfacial entre las fases

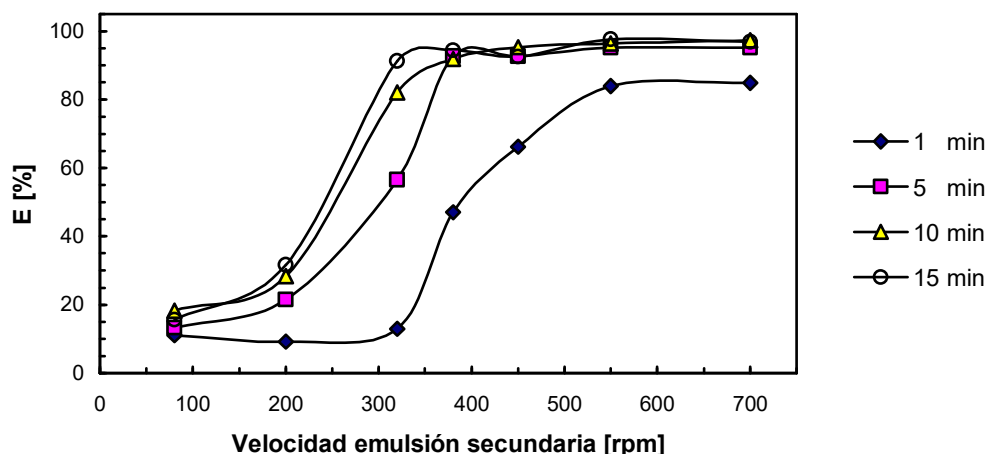


Figura 16: Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión en la extracción de cinc.

contactadas con el consiguiente aumento en los sitios de extracción. Sin embargo, velocidades de agitación muy altas disminuyen el transporte del metal hacia la fase interna, debido a la inestabilidad del sistema y al riesgo de emulsificar en forma permanente el sistema de tres fases involucrado. En particular, en los experimentos efectuados para ambos metales a 550 y 700 rpm. se generó antes de los 30 minutos un fenómeno de *swelling*, es decir un transporte indeseado de agua entre ambas fases acuosas, desestabilizando el sistema e impidiendo analizar las fase refino y licor de *stripping* resultantes. Por otra parte, en experimentos realizados en el rango entre 80 y 200 rpm no se genera una doble emulsión propiamente tal, sino que sólo se observó la formación de glóbulos dispersos de la emulsión primaria en la alimentación impidiendo un contacto íntimo entre las dos fases. Es decir, también se requiere emplear una velocidad de agitación en la doble emulsión que venza el umbral de resistencia al mezclado completo de dichas fases.

4.1.5. Efecto de la variación del contenido de los extractantes en la fase orgánica.

Sin duda que la concentración de la molécula extractante transportadora del metal en la ML, posee un efecto fundamental en la permeación de los iones metálicos hacia la fase

acuosa interna. Su contenido debiera siempre exceder en un cierto valor el requerimiento estequiométrico de acuerdo al contenido del metal en la alimentación. Por otra parte, se plantea como una ventaja del sistema de MLE el de requerir para una misma extracción del metal, un inventario de solvente orgánico mucho menor, al compararlo con un sistema SX en reactores mezcladores-decantadores de uso corriente hoy en día. Intentando comprobar la importancia de esta variable en el proceso, se realizaron diferentes experimentos en los cuales se utilizaron diferentes concentraciones de los extractantes LIX 860 N-IC y D2EHPA en las fases orgánicas en la extracción de Cu(II) y Zn(II) respectivamente. Se estudió un rango variable entre 0,6% y 7% p/p. La Figura 17 muestra los resultados alcanzados durante la extracción de cobre con la β -hidroxioxima.

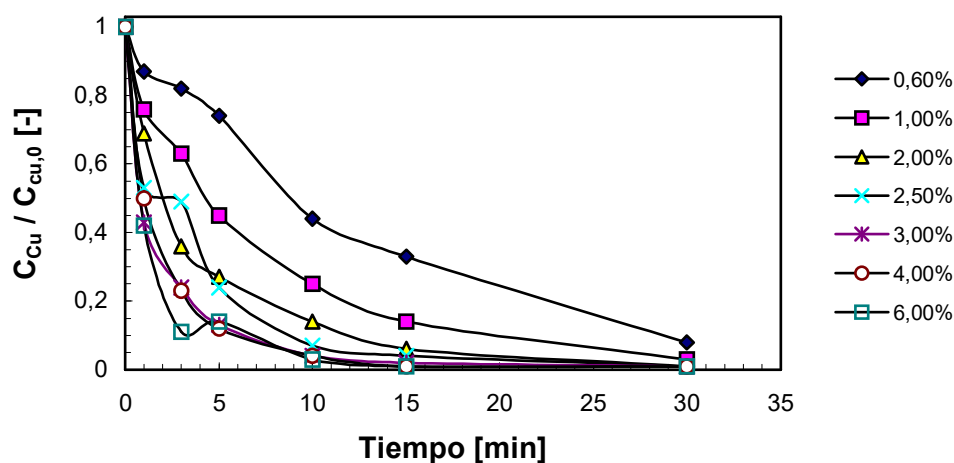


Figura 17: Dependencia de la extracción de cobre en función de la concentración de LIX 860N-IC.

A su vez, en la Figura 18 se presentan los resultados medidos en la extracción de cinc con el transportador organofosfórico.

Los resultados confirman que la permeación de los metales en la ML es claramente dependiente del contenido del transportador en la fase orgánica. Este efecto es particularmente notorio a bajos tiempos de procesos, lo cual es importante pues un sistema de extracción como el estudiado, requiere de alta cinética de proceso.

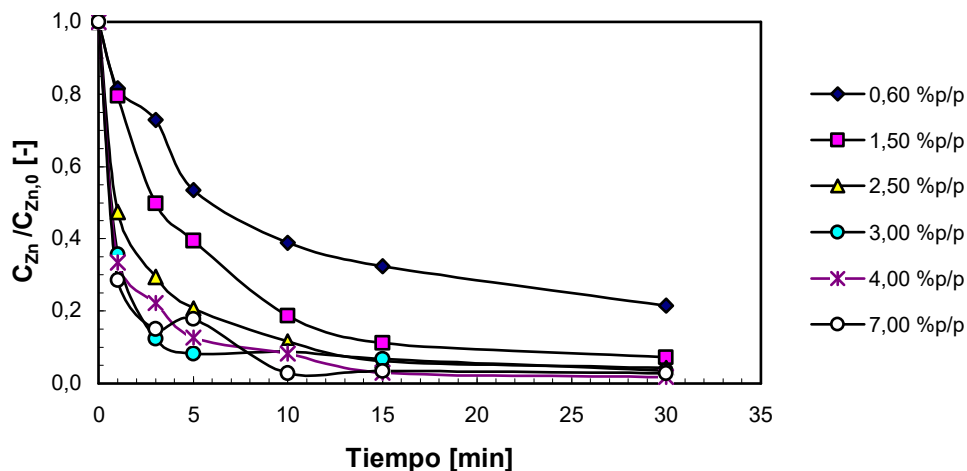


Figura 18: Dependencia de la extracción de cinc en función de la concentración de D2EHPA.

Al aumentar la concentración del extractante aumenta la extracción del metal, debido a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de extractante en la interfase disponibles para complejar los iones Cu(II) y Zn(II). Bajo estas condiciones, la reacción de extracción se realiza en un menor tiempo, ya que no es determinante la ruptura completa del complejo orgánico para obtener más moléculas de extractante y realizar nuevamente la extracción del metal. Se desprende de estos resultados que el proceso sería afectado por la reacción química de extracción que ocurriría alrededor de la interfase entre la solución de alimentación y la fase emulsión, como también sería influenciado por la difusión del metal a través de la ML. Desde este punto de vista, es claro que el contenido del extractante transportador en la fase orgánica afectaría la difusión del ion hacia la solución de retroextracción. Sin embargo, también se debe considerar que un aumento en la concentración de extractante aumenta la viscosidad de la fase membrana, lo que conlleva a una menor velocidad de difusión de las especies o a extender los tiempos de proceso. Incluso, se ha detectado en algunos experimentos que un exceso de la molécula transportadora en la película orgánica puede llegar a producir un cierto grado de ruptura de la emulsión, dado que los extractantes y su complejos con los iones metálicos presentan características interfaciales que provocarían pérdida de la solución acuosa interna

4.1.6. Influencia de la velocidad de la emulsión primaria.

La velocidad de formación de la emulsión primaria es la variable hidrodinámica fundamental que permite obtener estabilidad en el sistema. Se requiere en esta etapa contactar íntimamente la fase orgánica que contiene el extractante activo en la permeación de las especies transportadas y la solución de retroextracción aceptora del o de los metales. En estos experimentos se realizaron diferentes pruebas variando la velocidad de agitación de la emulsión primaria en un rango entre 500 rpm y las 4000 rpm, manteniendo constante las demás condiciones experimentales a definidas con antelación. En las Figura 19 y Figura 20 se puede apreciar que la extracción de los metales requiere de emplear un valor mínimo de 1000 rpm y un tiempo de agitación de 5 minutos como condiciones para preparar la emulsión primaria. Bajo 1000 rpm no se logra un contacto eficiente entre ambas fases, debido probablemente a la generación de gotas de un tamaño relativamente grande, las cuales tienden por un lado a ofrecer un área limitada al transporte de los iones metálicos y por otro tienden a coalescer entre ellas. Es claro que una alta velocidad de agitación (idealmente por sobre los 1500 rpm) favorece la estabilidad del sistema, sumado al hecho de emplear una sustancia tensoactiva adecuada en una concentración apropiada.

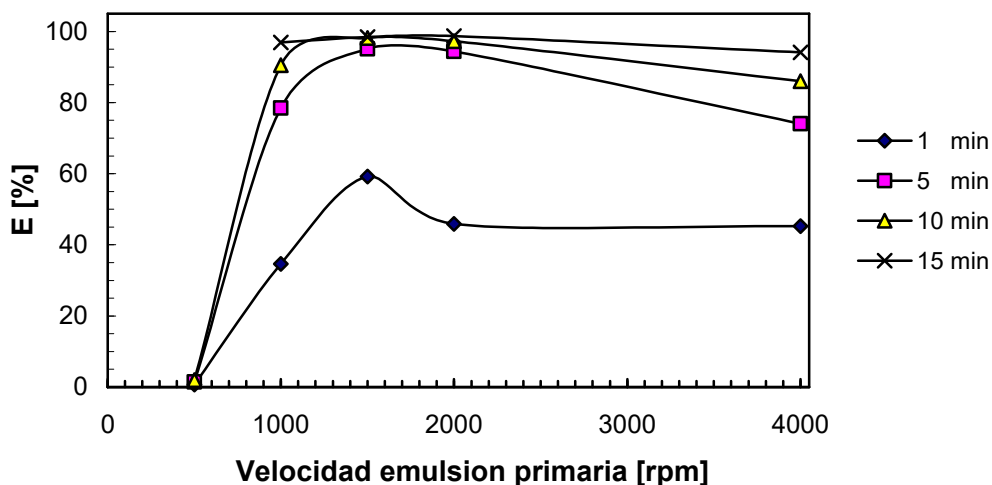


Figura 19: Efecto de la velocidad de agitación de la emulsión primaria en la extracción de cobre.

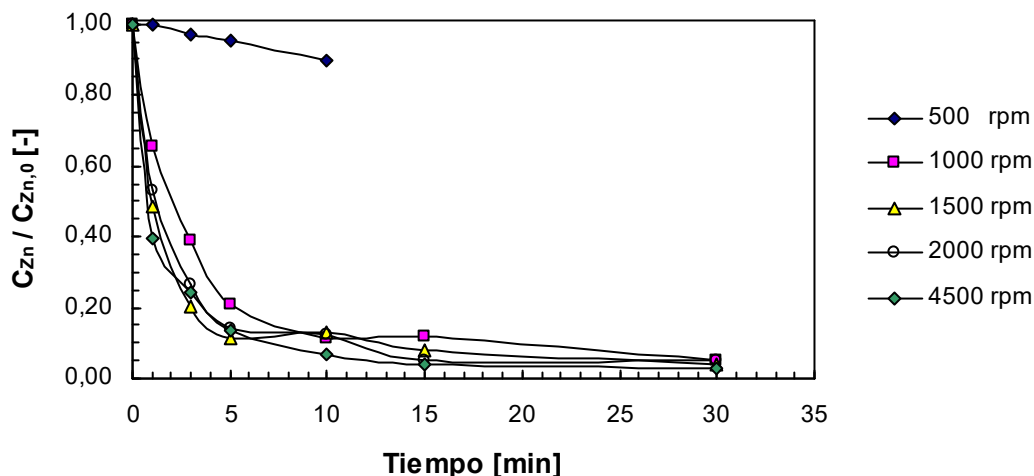


Figura 20: Efecto de la velocidad de agitación de la emulsión primaria en la extracción de cinc.

En particular se aprecia en la Figura 20 que en aquellos experimentos realizados a 500 rpm, la posterior doble emulsión se inestabilizaba muy pronto, impidiendo el transporte de los iones cinc hacia la fase acuosa interna conformada por el *licor de stripping*. Este fenómeno no se corrige incluso aumentando en forma excesiva el contenido de la sustancia surfactante en la preparación de la fase orgánica.

4.1.7. Efecto del tensoactivo Span-80 en la fase orgánica y ruptura de la emulsión.

Este compuesto (monooleato de sorbitan) se sitúa en las interfases orgánica/acuosas de la emulsión siendo una molécula de pequeña cabeza polar y larga cadena alifática hidrocarbonada, lo que favorece la solubilidad en la fase orgánica, requisito fundamental para poder utilizarlo en MLE. El tensoactivo es muy importante en esta metodología de MLE, dado que es el compuesto que otorga la estabilidad suficiente a las emulsiones tanto primaria como secundaria, al menos durante el período de tiempo que dura el proceso. Esto, al provocar la disminución de la tensión interfacial del sistema, produciendo gotas de emulsión de menor tamaño.

Se realizaron experimentos variando su concentración entre 0,6 y 7% en la fase orgánica, solución constituida en conjunto con el extractante y disueltos en kerosene. En la Figura 21 y la Figura 22 se presentan los resultados alcanzados en la permeación de cobre con la oxima y de cinc con el transportador alquilfosfórico, respectivamente. Se aprecia que el transporte de ambos metales desde la alimentación hacia el licor de *stripping* no es afectado

por el contenido del surfactante en la solución orgánica, lo que confirma que su efecto es sobre la estabilidad de la membrana líquida y no sobre el equilibrio de extracción. De ambas figuras se confirma además que es necesario extender el tiempo de proceso algunos minutos para asegurar una permeación suficiente del metal a través de la membrana.

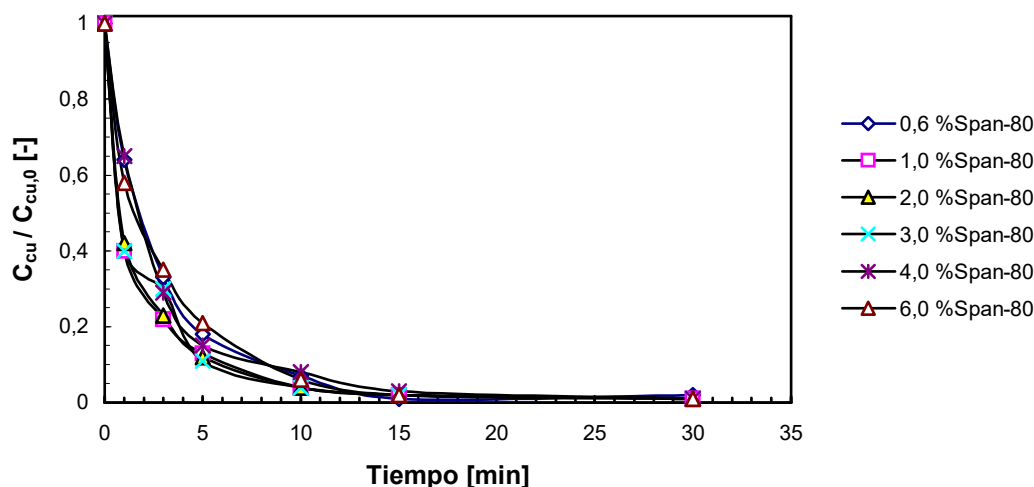


Figura 21: Efecto de la concentración de Span-80 en la membrana líquida sobre la extracción de cobre.

Sin embargo, el uso innecesario de concentraciones más altas de tensoactivo puede producir una disminución en el transporte del metal a través de la MLE, al originarse una alta resistencia interfacial en el sistema, al generarse una competencia con las moléculas del extractante por la adsorción de los sitios activos en la interfase.

Un sistema de MLE es básicamente inestable, dado que las gotas dispersas en la fase continua tienden a coalescer entre ellas, produciendo la ruptura de la emulsión, lo que obliga a emplear un agente dispersante. Los surfactantes a emplear en aplicaciones hidrometalúrgicas debe tener un bajo valor HLB (Balance hidrofílico/lipofílico), es decir, debe ser soluble en fase orgánica, dado que su recuperación desde el refino acuoso es prácticamente imposible.

Como una forma de complementar los resultados obtenidos respecto al efecto del contenido del tensoactivo sobre el comportamiento de la membrana líquida emulsionada, se procedió a estudiar su influencia sobre el grado de ruptura del sistema W.O.W. y la ocurrencia del fenómeno de “*swelling*” o “hinchazón” (aumento de volumen) de la fase acuosa interna.

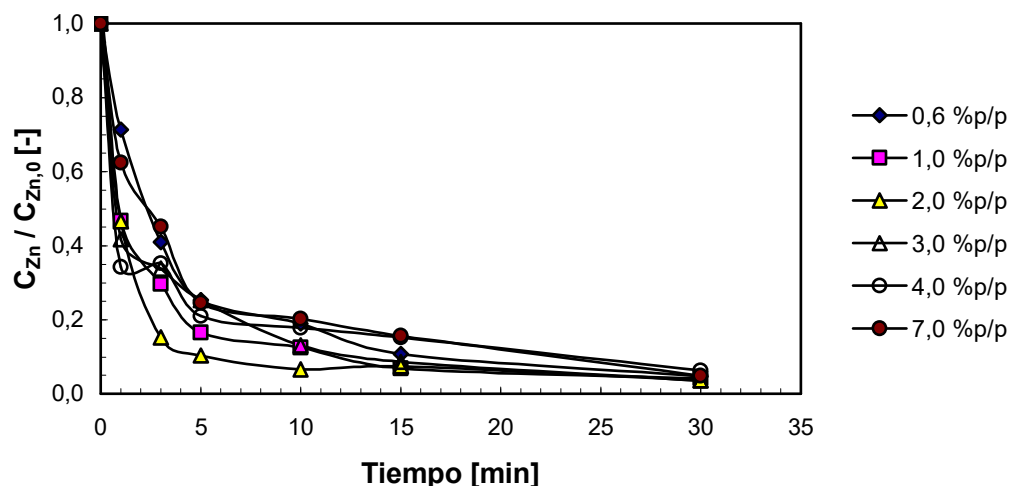


Figura 22: Efecto de la concentración de Span-80 en la membrana líquida sobre la extracción de cinc.

Se define una constante de ruptura de la emulsión a partir del empleo de un ion metálico trazador que se disuelve en la solución acuosa interna y que no debiera ser extraído por el extractante transportador. Considerando que estas pruebas se realizaron empleando como ejemplo las soluciones utilizadas para transporte de Cu(II) a través de la membrana líquida con el transportador LIX 860 N-IC, se determinó emplear como especie trazadora el ion Zn(II), el cual no es extraído por la oxima, por tanto su eventual determinación en ambas fases acuosas solo se debería a transporte indeseado de agua entre ambas soluciones.

Se define un coeficiente α , de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{V_{ac\ ext} \cdot C_{M\ ac\ ext}}{V_{ac\ int} \cdot C_{M\ ac\ int}} \quad [-] \quad (6)$$

donde α representa la razón de ruptura de la MLE calculada como el cociente entre los moles de trazador Zn(II) encontrados en la fase acuosa externa y los moles iniciales de trazador en la fase acuosa interna, a partir de los volúmenes (V) y sus concentraciones molares en las fases acuosas (C). Es claro que un valor de $\alpha = 0$ representa la condición ideal donde no se habría detectado Zn(II) en la fase acuosa externa al no ocurrir transporte de agua.

A su vez, se define una constante de ruptura de la emulsión primaria, K_R , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K_R = - \left[\frac{\ln(1 - \alpha)}{t} \right] \quad [\text{Seg}^{-1}] \quad (7)$$

Donde t representa el tiempo de agitación de la doble emulsión expresado en segundos.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales empleadas en cada una de las fases participantes.

Tabla 3: Condiciones estándares para experimentos de estabilidad de las MLE.

Solución de alimentación		Solución de Stripping		Fase orgánica	
Concentración de cobre	350 mg/L	Concentración trazador	270 mg/L	Concentración de Span-80	2,5% p/p
pH inicial (H ₂ SO ₄)	4	Concentración H ₂ SO ₄	150 g/L		

Las razones de volúmenes utilizados entre las fases participantes tanto para preparar la emulsión primaria como la de la emulsión secundaria son similares a las indicadas en las Tablas 1 y 2. En la Figura 23 se han ordenado los resultados experimentales de estas pruebas de acuerdo a la ecuación (7).

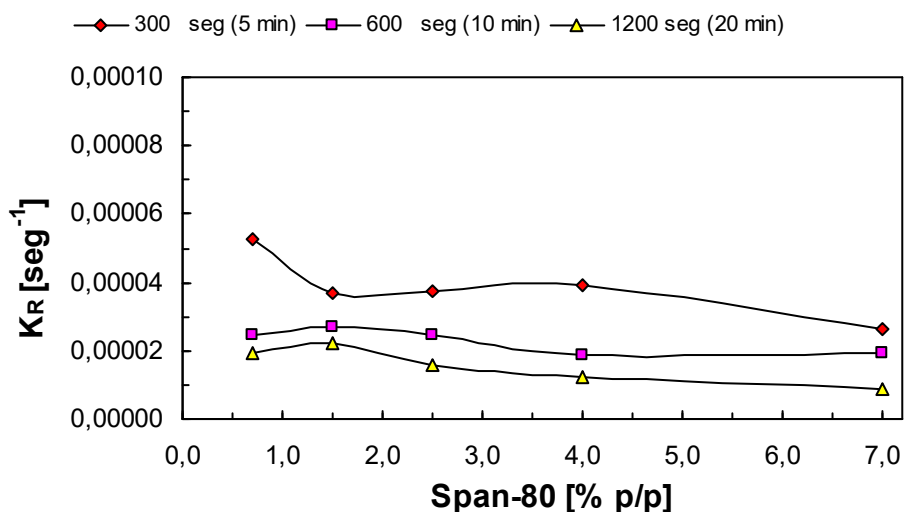


Figura 23: Efecto de la concentración de tensoactivo sobre la ruptura de la emulsión.

Es evidente que en el rango estudiado, la constante de ruptura K_R va disminuyendo aunque en un grado leve, a medida que se aumenta la concentración de tensoactivo en la fase orgánica, lo cual es coherente con el rol del tensoactivo de estabilizar las emulsiones e impidiendo el transporte de agua entre las soluciones acuosas. En teoría, la constante de ruptura de la emulsión debiera permanecer constante cuando se emplea una concentración del tensoactivo por sobre su concentración crítica micelar, debiendo crecer rápidamente el valor de K_R al utilizarse un contenido del surfactante menor a dicho valor.

Sin embargo, se observó un leve aumento de la ocurrencia del fenómeno de *swelling* al emplear un contenido excesivo de tensoactivo en la solución orgánica. Este hecho es explicable probablemente al quedar una gran cantidad del compuesto surfactante libre en exceso en la interfase acuosa externa/solución orgánica, favoreciéndose así la formación de una emulsión primaria continua y muy estable, constituida por gotas cada vez menores, que ofrecen una mayor área al transporte de agua hacia ella en el tiempo.

En base a estos resultados se procedió a revisar el efecto de la velocidad de agitación en la preparación de la emulsión primaria sobre esta constante de ruptura de la emulsión. En la sección 4.1.6. de esta Memoria se revisó el efecto de esta variable sobre la extracción de los metales. Se realizaron experiencias variando esta velocidad entre 500 y 4500 rpm. En la Figura 24 se comprueba que a velocidades bajas de agitación, en general la emulsión primaria no es estable, los valores obtenidos de K_R son varias veces mayores para 500 rpm respecto a los obtenidos en experiencias efectuadas a otras velocidades, alcanzándose valores mínimos y constantes por sobre 1000 a 1500 rpm.

Esto se debe a que al aumentar la velocidad de agitación en la emulsión primaria, se forman gotas más pequeñas de la emulsión, a las que le toma un tiempo mayor en desplazarse verticalmente dentro del sistema para coalescer y por ultimo romperse.

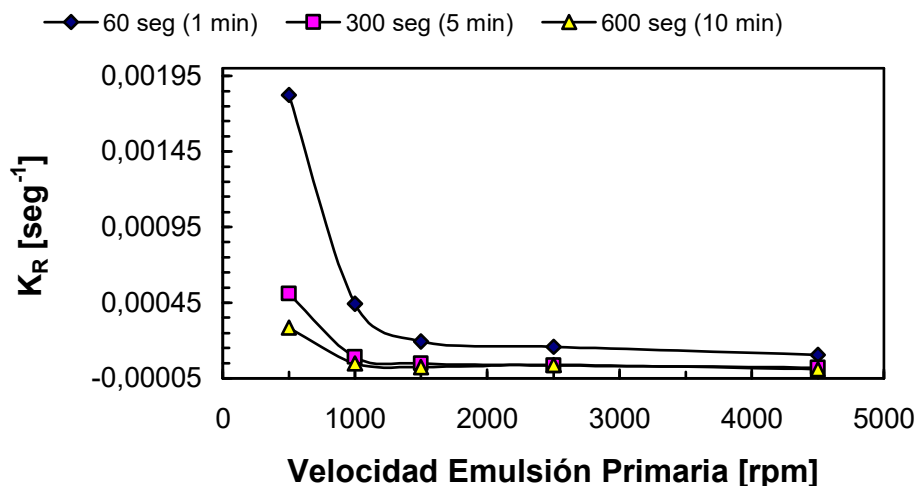


Figura 24: Influencia de la velocidad de agitación de la emulsión primaria sobre K_R .

4.2 Experimentos mediante microencapsulación de extractantes.

En esta parte del estudio se entregan los resultados obtenidos en los experimentos de extracción de cobre y zinc mediante la técnica de microencapsulación de extractantes no específicos. Los resultados fueron separados en las siguientes secciones: preparación y producción de microcapsulas, análisis del contenido de extractante retenido en la matriz poliméricas y experimentos de adsorción de Cu(II) y Zn(II) en las microcapsulas.

4.2.1. Preparación de microcapsulas.

El porcentaje de producción (PP) se determino a través de la expresión indicada en la ecuación (8) donde M_R es la masa resultado de la polimerización y M_I es la suma de todos los componentes iniciales empleados en la preparación de las microcapsulas, vale decir la suma de las masas del iniciador, de los monómeros y los extractantes.

$$PP = [M_R/M_I] * 100 \quad [\%] \quad (8)$$

El avance del proceso de transporte de los metales hacia la microcapsula y su correspondiente adsorción en ella se determinó a través del cálculo del grado de extracción de los metales, expresado como la desaparición de ellos desde la fase acuosa inicial (alimentación) que los contiene. Con tal propósito, se procedió a determinar las

concentraciones de Cu(II) y Zn(II) en la fase acuosa inicial de alimentación y las que se iban produciendo en las muestras del refino (alimentación empobrecida en el metal) que se iba originado.

De esta forma, el porcentaje de extracción del metal, **E (%)**, desde la solución dadora del metal se calculó empleando la siguiente expresión:

$$E (\%) = [(C_{M_0} - C_M) / C_{M_0}] * 100 \quad [\%] \quad (9)$$

donde C_M representa la concentración del metal en el refino y C_{M_0} representa su concentración inicial en la alimentación.

Considerando que los primeros experimentos de síntesis de microcapsulas se efectuaron probando los monomeros divinilbenceno (DVB) y estireno (ST) para conformar la matriz polimérica, se realizaron diferentes experiencias variando la proporción DVB-ST.

Los resultados obtenidos en esta parte del estudio se presentan en la Tabla 4 y en la Figura 25. En general el procedimiento de microencapsulación del extractante resultó ser muy sencillo y de alta eficiencia, en particular cuando se empleó una mayor proporción de divinilbenceno, observándose una sostenida disminución en el porcentaje de producción de las microcapsulas al ir incrementándose la cantidad de estireno en la reacción de polimerización. Entre otras razones, este hecho se puede explicar, debido a la pérdida de estireno o poliestireno durante la reacción de polimerización dado que este compuesto y su polímero son solubles en parte en tolueno, el solvente empleado en el proceso.

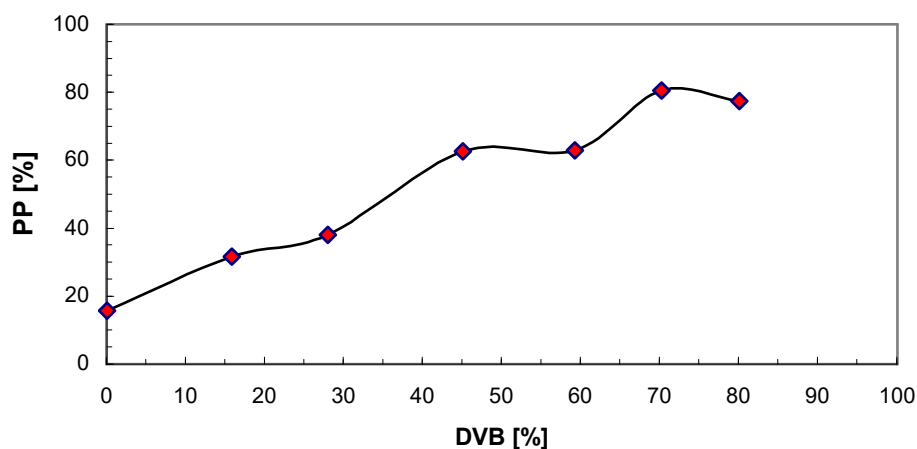


Figura 25: Producción de microcapsulas al variar la proporción DVB-ST en la conformación de la matriz polimérica.

Tabla 4: Producción de microcapsulas variando la proporción de DVB-ST.

(%ST - %DVB)	(100%- 0%)	(84,2- 15,8%)	(72,1%- 27,9%)	(55,0%- 45,0%)	(40,8%- 59,2%)	(29,8%- 70,2%)	(20%- 80%)
Fase Acuosa [g]							
Agua destilada	220,57	220,75	220,50	220,71	220,59	220,78	220,53
Goma Arabica	4,52	4,50	4,50	4,52	4,50	4,50	4,50
Fase Orgánica [g]							
Estireno	3,78	3,336	2,912	2,376	1,866	1,358	0,954
Divinil Benceno (80%)	0 (0)	0,624 (0,78)	1,128 (1,41)	1,944 (2,43)	2,704 (3,38)	3,192 (3,99)	3,816 (4,77)
Peroxido de Benzoilo	0,9093	0,9098	0,9091	0,9091	0,9080	0,9092	0,9094
PC-88A	2,51	2,40	2,35	2,37	2,49	2,43	2,38
Peso Total	7,1993	7,2698	7,2991	7,5991	7,968	7,8892	8,0594
Peso MC Rendimiento [%]	1,13 [15,70%]	2,30 [31,64%]	2,78 [38,09%]	4,75 [62,51%]	5,01 [62,88%]	6,35 [80,49%]	6,24 [77,43%]
Tolueno	7,12	7,58	8,77	7,16	7,25	7,26	7,27

Se observa de estos resultados que como la cantidad del extractante PC-88A (del tipo ácido débil) empleada en todos los experimentos fue muy similar, la cantidad del compuesto alquilfosfónico retenido en las microcapsulas resultó ser menor cuando hubo una mayor

producción de microesferas, al dispersarse el adsorbente en una mayor masa de microcapsulas.

A continuación se procedió a fotografiar las microcapsulas obtenidas mediante un microscopio Carl Zeiss Axiostar Plus. En las Figuras 26a y 26b se presentan las imágenes obtenidas, empleando un aumento de 5 y 100 respectivamente, observándose que poseen claramente una forma esférica presentando una variada distribución de tamaño.

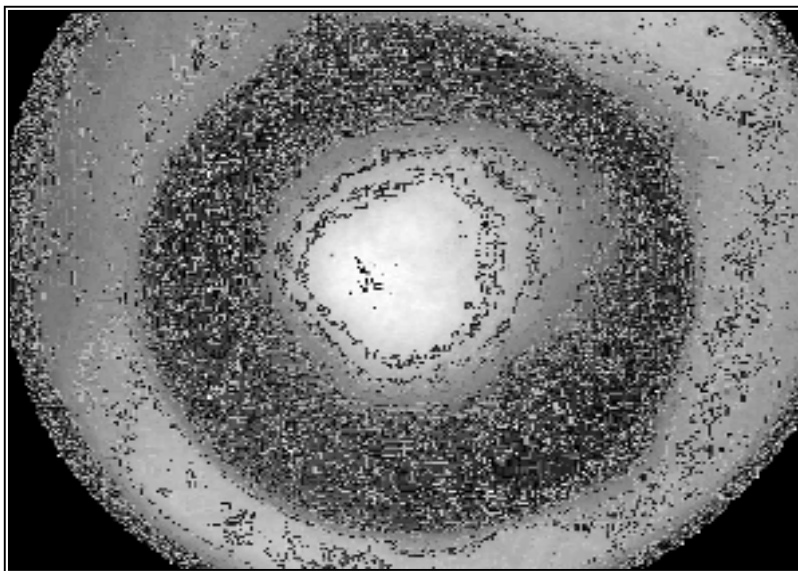
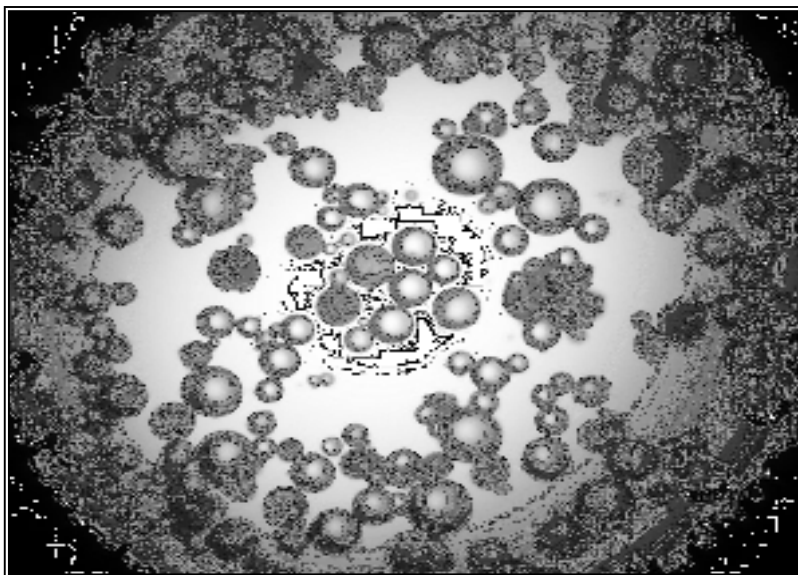


Figura 26: Fotografías de las microcapsulas compuestas de DVB- ST tomadas en el microscopio de alta resolución. 26a: 5X; 26b:100X.

4.2.2 Análisis del contenido de extractante retenido en las microcapsulas.

Las microcapsulas polimerizadas fueron filtradas y lavadas con agua destilada al vacío siendo finalmente secadas por contacto con aire a temperatura ambiente. Tal como se indicó anteriormente, la determinación del extractante del tipo ácido débil se efectuó mediante titulación potenciométrica con una solución 0,052 M de NaOH. Previo a ello, una cantidad medida de microcapsulas se contactaron con un volumen conocido de metanol durante una semana de forma de permitir la lenta pero continua difusión del extractante retenido en la matriz polimérica hacia la fase alcohólica, separándolas posteriormente del líquido orgánico mediante filtración al vacío. A continuación la solución alcohólica se dividió en porciones de 10 cm³, las cuales fueron tituladas.

En la Tabla 5 se presentan los resultados alcanzados en función de la proporción de divinilbenceno en la conformación de la estructura solida adsorbente.

Tabla 5: Concentración de extractante microencapsulado en función del contenido de divinilbenceno.

DVB [%]	moles PC-88A *10 ⁻³ / g MC
80,00	1,088
70,15	1,088
59,17	1,347
45,00	1,528
27,92	1,813

Las diferencias en la concentración de extractante microencapsulado se expresan por gramo de microcapsula obtenida, de forma de poder normalizarlas y compararlas respecto a su actividad metalúrgica. Tal como se expresó anteriormente, la diferencia en el contenido de extractante por microcapsulas se explica por la diferente producción de microesferas en las diferentes condiciones en que se realizaron las experiencias. Una misma cantidad de extractante empleada en la síntesis de ellas se reparte, cuando ocurre, en una mayor

producción de microcapsulas, generando microesferas con una menor concentración de extractante encapsulado. En la Figura 27 se presentan las curvas de titulación potenciométrica obtenidas en función del contenido de divinilbenceno en la matriz polimérica. Se aprecia en dicha figura que a mayor proporción de divinilbenceno empleada para preparar las microcapsulas, menor es el contenido del extractante ácido retenido en ellas, confirmando el efecto de dispersión del extractante cuando una mayor cantidad de microesferas es producida.

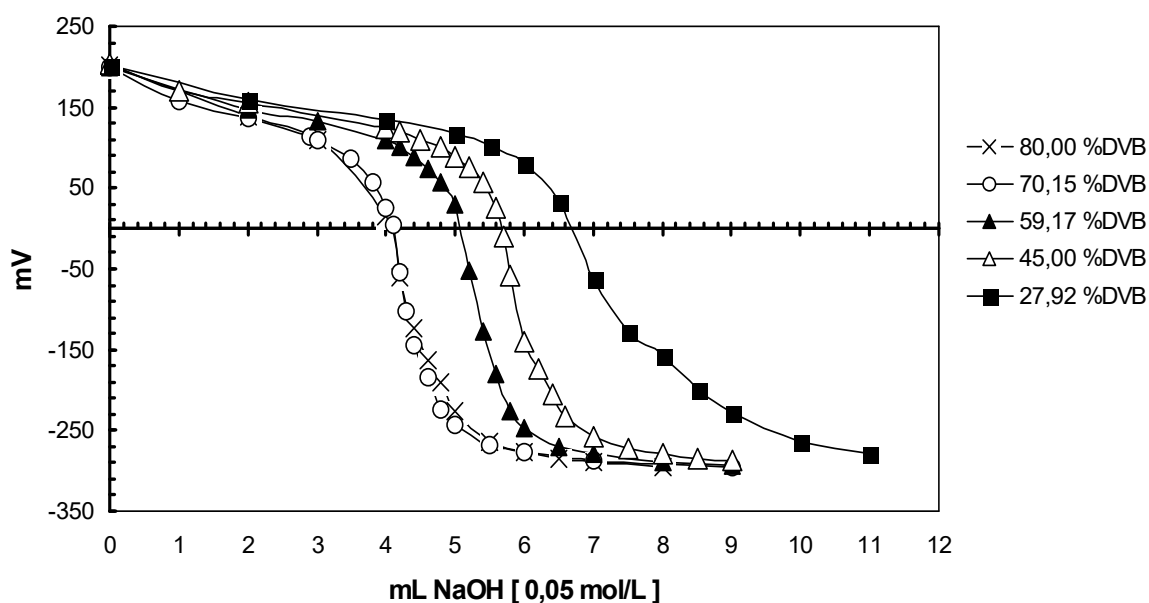


Figura 27: Preparación de microcapsulas, curvas de titulación potenciométricas

4.2.3 Experimentos de adsorción de cobre y cinc en las microcapsulas.

Una vez analizado el contenido de extractante en las microesferas, se procedió a efectuar diversos experimentos diseñados con el objetivo de determinar la actividad de adsorción metalúrgica de las microcapsulas, tanto en la remoción de cinc como de cobre desde soluciones acuosas ácidas similares a las encontradas en muchas aguas residuales de origen industrial o en drenajes ácidos de mina. En estos experimentos se analizó el comportamiento de las esferas respecto por un lado a) a la influencia de la composición de la matriz polimérica, medida específicamente en base a la proporción de DVB-ST y por otro b) al efecto de la acidez en la solución acuosa que contiene los metales y de paso

verificar si la actividad del extractante en función del pH de dicha solución se mantiene o varía respecto a la que hemos medido en experimentos de extracción líquido-líquido o del tipo de membranas líquidas emulsificadas.

En la Tabla 6 se presentan los resultados alcanzados en todas estas experiencias

Tabla 6: Remoción de Zn(II) y Cu(II) desde soluciones ácidas mediante microcapsulas que contienen PC-88A.

	ST	DVB	Zn	Zn final	pH	pH	Extracción	Mol Zn extraído/ g <i>MC</i>
	[%]	[%]	inicial [mg/L]	[mg/L]	inicial	equilibrio		
Zn	84,24	15,76	87,3	1,074	4,09	3,02	98,77	1,32*10E-4
	72,08	27,92	87,3	0,782	4,09	3,03	99,10	1,32*10E-4
	55,00	45,00	87,3	1,069	4,09	2,99	98,78	1,32*10E-4
	40,83	59,17	87,3	1,118	4,09	2,97	98,72	1,32*10E-4
	29,85	70,15	87,3	2,592	4,09	2,90	97,09	1,30*10E-4
	20,00	80,00	87,3	2,439	4,09	2,87	97,21	1,30*10E-4
	Cu	84,24	15,76	106,95	59,28	3,85	3,35	44,57
72,08		27,92	106,95	54,58	3,85	3,34	49,00	8,24*10E-5
55,00		45,00	106,95	59,20	3,85	3,36	44,65	7,51*10E-5
40,83		59,17	106,95	63,25	3,85	3,36	40,86	6,88*10E-5
29,85		70,15	106,95	66,98	3,85	3,42	37,37	6,29*10E-5
20,00		80,00	106,95	70,70	3,85	3,40	33,89	5,70*10E-5

De esta tabla se desprenden varios resultados. Por un lado, se aprecia que ocurre una disminución en los pH de equilibrio logrados una vez permitido un contacto suficiente entre las microesferas y las soluciones respectivas, hecho que manifiesta que efectivamente ocurra un grado de extracción, dado el empleo de un extractante ácido como el compuesto

alquilfosfónico (PC-88A) el cual actúa mediante intercambio catiónico de los metales bivalentes con iones hidrógenos los cuales son liberados en las soluciones refino.

Por otra parte, se observa en la Tabla 6 que los porcentajes de extracción aumentan al disminuir el porcentaje de DVB presente en la microcapsula. Sin embargo, como las microesferas no tienen todas una misma concentración de extractante retenido en ellas, al normalizar los resultados de adsorción metalúrgica dividiéndolos por la concentración de extractante retenido por g de microcapsula, surge como resultado que las mejores microcapsulas para la extracción de ambos metales son las que poseen una proporción de DVB sobre un 60%. En la Figura 28 se presentan estos resultados expresados como [moles metal extraídos / mol de extractante retenido en la microcapsula], confirmando que bajo las condiciones estudiadas, la extracción de Zn(II) prevaleció por sobre la de Cu(II).

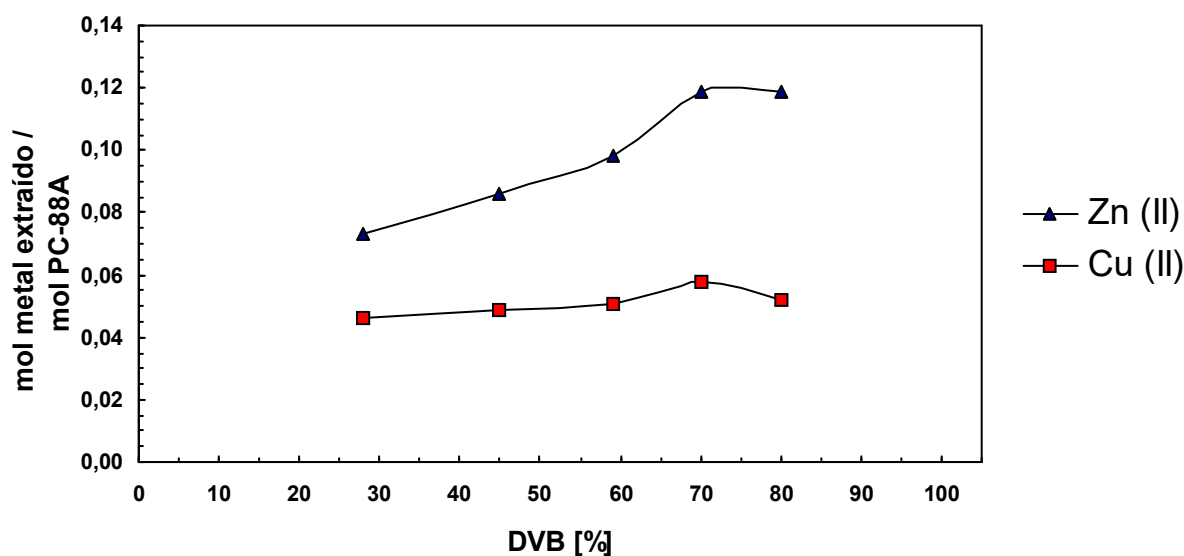


Figura 28: Comparación de la extracción de Cu y Zn en función del contenido de DVB en la conformación de las microcapsulas.

Se observa además en la Tabla 6 una muy buena remoción de Zn(II) y una regular extracción de Cu(II), lo que podría ser explicado considerando que la extracción de cinc fue realizada a un pH en la solución de alimentación donde el extractante presenta una máxima actividad para complejar este ion metálico⁴⁰. Sin embargo, la remoción de Cu(II) fueron

realizadas usando un pH inicial en la solución de alimentación de alrededor de 3,85 buscando mejorar la extracción de este metal con el compuesto fosfónico, bajo una condición de acidez donde normalmente no es eficientemente extraído ⁴²). En general la extracción de cinc fue muy alta, independiente del contenido de extractante en la microcapsula, confirmando que se requiere un bajo contenido de PC-88A para lograr una buena extracción de este metal. En cambio, la adsorción de cobre en la microcapsula se vio favorecida en la medida que se logró aumentar el contenido del extractante en la matriz polimérica.

No se observó pérdida de extractante desde las microcapsulas bajo las condiciones de acidez en las cuales se realizaron los experimentos, probablemente debido a la hidrofobicidad del extractante alquilfosfónico que impide o desfavorece su movilidad en la matriz sólida. Este punto será estudiado con detención en un próximo estudio, como así también la determinación de las máximas capacidades de adsorción en las microcapsulas, empleando modelos e isothermas del tipo Langmuir o Freundlich. Es de máximo interés también el estudio del análisis del posible mecanismo de adsorción de los metales en las microesferas basado en un proceso de transferencia de masa con reacción química.

5. CONCLUSIONES

En esta Memoria de Título se estudió la recuperación de cobre y zinc desde soluciones acuosas ácidas similares a las encontradas en drenajes ácidos de mina y aguas residuales industriales, mediante las metodologías de membranas líquidas emulsificadas (MLE) y mediante microencapsulación de extractantes (MC). Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, como la discusión de los mismos, es posible concluir lo siguiente:

D) En lo referente al uso de la tecnología de MLE:

1) El reactor del tipo Tanque Agitado en Batch (TAB) diseñado y construido para este trabajo resultó ser muy eficiente, lográndose un contacto íntimo entre las tres fases participantes del proceso, es decir la emulsión primaria conformada por la fase orgánica y el licor de *stripping* y la fase acuosa externa de alimentación, pudiéndose así obtener información valiosa respecto a la extracción los metales con los extractantes escogidos.

2) Se estudió el efecto de las variables químicas que afectan el proceso. De ellas, se puede indicar que el aumento de la concentración de los extractante en la fase orgánica favorece el equilibrio y la velocidad de extracción del metal de interés. También, y para ambos metales, el aumento del pH de la fase acuosa de alimentación benefició la reacción de extracción entre los metales y los extractantes transportadores, hecho que confirma que el intercambio catiónico que regula el procesos ocurriría en la interfase que separa la solución acuosa alimentadora y la emulsión primaria. Al emplear extractantes ácidos, se debe favorecer una acidez en torno a la interfase acuosa/orgánica que permita la disociación de los extractantes lo que facilita el intercambio iónico. La fuerza ácida de la solución de *stripping*, directamente relacionada con la concentración del H_2SO_4 en la fase acuosa interna aceptora del metal, presentó una gran importancia, dado que es la diferencia de concentración de los protones a ambos lados de la membrana la que activa el transporte del metal a través de ella, permitiendo la ruptura del complejo en la interfase de retroextracción y la regeneración del transportador para un nuevo ciclo.

3) Las variables hidrodinámicas tienen una gran importancia en el transporte de los metales en la MLE. A mayor velocidad de agitación para formar la emulsión resultó un menor

tamaño de gotas aumentando por tanto el área interfacial para la reacción química de extracción. Sin embargo un exceso de esta variable produjo fenómenos de coalescencia y finalmente ruptura de los glóbulos de la emulsión. Se debió emplear en la preparación de la emulsión primaria, una velocidad de agitación de la superior a 1000 rpm y un tiempo de 5 minutos. Respecto a la velocidad de agitación en la doble emulsión, se requirió sobrepasar un umbral de velocidad de agitación mínima por sobre los 320 rpm para lograr asegurar un buen transporte de los iones metálicos a través de la MLE. Un exceso en esta velocidad puede generar dificultades de ruptura de emulsión y fenómeno de *swelling*.

4) Se determinó que se requiere de un contenido mínimo del tensoactivo en la solución orgánica para estabilizar la membrana. Sin embargo, el transporte de ambos metales desde la alimentación hacia el licor de *stripping* no fue afectado por el contenido del surfactante en la solución orgánica, lo que confirma que su efecto es sobre la estabilidad de la membrana líquida y no sobre el equilibrio de extracción. El empleo de un exceso de surfactante afectó la extracción de los metales debido probablemente a la competencia que se genera con las moléculas del extractante por ocupar los sitios de reacción en las interfases, lo que dificulta tanto la formación de los complejo como también su ruptura. Se midieron valores de constante de ruptura de las emulsiones K_R , la cual va disminuyendo aunque en un grado leve, a medida que se aumenta la concentración de tensoactivo en la fase orgánica. El valor de K_R debiera crecer al emplear una concentración del tensoactivo bajo su concentración crítica micelar.

II) En lo referente al empleo de la encapsulación de extractantes:

- 1) Se puede indicar que el procedimiento de microencapsulación de los extractantes en un sistema reactor muy simple es sencillo y resultó ser de alta eficiencia respecto a la producción de microesferas.
- 2) Dicha producción de MC resultó ser favorecida cuando se aumentó en la mezcla de monómeros la proporción de divinilbenceno respecto a estireno, debido probablemente a su mayor insolubilidad en el medio de reacción.
- 3) El contenido de extractante en las MC fue determinado mediante un método sencillo por titulación potenciométrica. Las microcapsulas resultaron ser de clara forma esférica

presentando un grado importante de distribución de tamaños. A mayor producción de esferas mayor dispersión del extractante en ellas.

4) La extracción de cinc con el extractante PC-88A resultó ser superior a la determinada para cobre, hecho coherente con el pH utilizado en las soluciones acuosas, en el cual el compuesto fosfónico presenta una mayor capacidad de carga para Zn respecto a Cu, lo que confirma que la actividad de los extractantes se mantiene respecto a su comportamiento en procesos de extracción líquido-líquido.

Como conclusión global, se puede indicar que ambas metodologías estudiadas (MLE y MC) son muy promisorias y atractivas en el campo del tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, particularmente para la remoción y/o recuperación de iones metálicos desde soluciones diluidas. Conjugan las ventajas propias de la actividad y selectividad de los extractantes en procesos de extracción líquido-líquido con ventajas económicas al requerirse, para una misma extracción del metal, un inventario de extractante mucho menor. Este punto es materia de estudio en trabajos que corresponden a la continuación de esta Memoria.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Weber, P.A., Stewart, W.A., Skinner, W. M, Weisener, C. G., Thomas, J. E., Smart, R. S. C., “Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques” *Applied Geochemistry*, **19**, 1953-1974 (2004).
- 2) Bilek, F., “Prediction of ground water quality affected by acid mine drainage to accompany in situ remediation. Transaction of Institution of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science, **113**, B31-B42, (2004).
- 3) Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures. U.S. Pat. 3.779.907, 1973.
- 4) Li N., Cahn R., Naden D. and Lai R., “Liquid membrane processes for copper extraction”, *Hidrometallurgy*, **9**, 277-305, (1983).
- 5) Frankenfeld J., Cahn R. and Li N., “Extraction of copper by liquid membranes”, *Sep. Sci. and Technol.*, **16**, 385 (1991).
- 6) Melling J., “Liquid membrane processes in hydrometallurgy: a review”, Warren Sprin Lag., LR, 1-18, (1979).
- 7) Marchese J., MEMBRANAS: Procesos con membranes, Editorial Universitaria San Luis, (1995).
- 8) Domic, E., “Extracción por solvente-SX”, in Int., Ingenieros minas de Chile (eds). Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y aplicaciones, 444-521 (Andros Impresores, Santiago, Chile) 2001.
- 9) Caamaño R., “Estudio de un proceso de tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados, mediante membranes liquidas emulsificadas”, Memoria de Titulo, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, (2004).

- 10) Kageyama T., Matsumiya H., Hiraide M., "Separation of traces of heavy metals from an iron matrix by use of an emulsion liquid membrane", *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 1083-1087, (2004).
- 11) Valenzuela F., Basualto C., Tapia C., Sapag J., "Application of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water", *Journal of Membrane Science*, **155**, 163-168, (1999).
- 12) Valenzuela F., Salinas C., Basualto C., Sapag-Hagar J. and Tapia C., "Influence of non-ionic surfactant compound on coupled transport of copper (II) through a liquid membrane", *Journal of The Chilean Chemical Society*, **48**, 79 (2003).
- 13) Basualto C., Marchese J., Valenzuela F. and Acosta A., "Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method", *Talanta*, **59**, 999 (2003).
- 14) Valenzuela F., Vega M.A., Yáñez M.F. and Basualto C., "Application of a mathematical model for copper permeation from Chilean mine water through a hollow fiber-tripe supported liquid membrane", *Journal of Membrane Science*, **204**, 385 (2002).
- 15) Valenzuela F., Aravena H., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., "Separation of Cu(II) and Mo(IV) from mine waters using two microporous membrane extraction systems", *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 1409 (2000).
- 16) Chakravarti A., Chowdhury S. and Mukherjee D., "Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper (II) from waste waters", *Colloid Surfaces A*, **166**, 7-25, 2000.
- 17) 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", *Minerals Engineering*, **8**, 893-904, (1995).

- 18) Chakraborty M., Bhattacharya C., Datta S., “Effect of drop size distribution on mass transfer analysis of the extraction of nickel(II) by emulsion liquid membrane”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **224**, 65-74, (2003).
- 19) Valenzuela F., Pizarro F., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., “Extracción de Mo (VI) con aminas terciarias en un reactor de membranas liquidas de soporte sólido”, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **46**, 187 (2001).
- 20) Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., Acosta A., “transport of molybdenum with alamine 336 using supported liquid membrane”, *Hidrometallurgy*, **72**, 309-317, (2004).
- 21) Reis M. teresa, Carvalho Jorge N. R., “Modelling of zinc extraction from sulfate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membrane” *Journal Membrane Science*, **237**, 97-107 (2004).
- 22) Jun Y., Rajinder P., “Isotonic swelling behaviour of w/o/w emulsion liquid membrane under agitation conditions”, *Journal Membrane Science*, **213**, 1-12 (2003).
- 23) Goto M., Yamamoto H., Kondo K. and Nakashio F., “Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science*, **57**, 161-174, (1991).
- 24) Takeshita K., Watanabe K., Nakano Y. and Watanabe M., “Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphoous extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN”, *Hydrometallurgy*, **70**, 63-71, (2003).
- 25) Yoshizawa H., Fujikubo K., Uemura Y., Kawano Y., Kondo K., Hatate Y., “Preparation of Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules with Highly Porous Membranes by In Situ Polymerization with Solvent Evaporation”, *J. Chem. Eng. Jpn.* **28**, 78-84 (1995).
- 26) Yang W.W., Luo G.S., Gong X.C., “Extraction and separation of metal ions by column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336”, *Sep. and Purif. Technology* **43**, 175–182 (2005).

- 27) 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* **61**, 91–99 (2004).
- 28) E. Kamio, M. Matsumoto, K. Kondo, “Extraction Mechanism of Rare Metals with Microcapsules Containing Organophosphorus Compounds”, *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 178-185 (2002).
- 29) E. Kamio, M. Matsumoto, K. Kondo, “Uptakes of rare metal ionic species by a column packed with microcapsules containing an extractant”, *Sep. and Purif. Technology* **29**, 121–130 (2002).
- 30) A. Laguecir, Y. Frere, L. Danicher, M. Burgard, “Size effect of complexing microcapsules on copper ion extraction”, *European Polymer Journal* **38**, 977–981 (2002).
- 31) J. Ji, R. F. Childs, M. Mehta, “Mathematical model for encapsulation by interfacial polymerization”, *J. Mem. Sci.* **192**, 55–70 (2001).
- 32) K. Kondo, E. Kamio, “Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrana”, *Desalination* **144**, 249-254 (2002).
- 33) E. Kamio and K. Kondo, “Separation of Rare Metal Ions by a Column Packed with Microcapsules Containing an Extractant”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 3669–3675 (2002).
- 34) E. Kamio, M. Matsumoto, F. Valenzuela, and K. Kondo, “Sorption behavior of Ga(III) and In(III) into a microcapsule Containing Long-Chain Alkylphosphonic Acid Monoester”, *Ind. Eng. Chem Res* **44**, 2266-2272 (2005).
- 35) F. Valenzuela, Proyecto Fondecyt N° 1040567, “Desarrollo de un proceso continuo dirigido a la recuperación y descontaminación de metales pesados, desde soluciones acidas diluidas provenientes de la actividad minera y químico-metalúrgica mediante un sistema extractor basado en membranas líquidas emulsificadas”, 2004-2007.

- 36) Valenzuela F., Yazdani-Pedram M., Araneda C., Basualto C., Kamio E. and Kondo K., “Zn(II) and Cu(II) uptake from acid solutions with microcapsules containing a non-specific alkyl phosphonic extractant”, *J. Chil. Chem. Soc.* **50**, 711-714 (2005).
- 37) Valenzuela F., Fonseca C., Basualto C., Correa O., Tapia C., and Sapag J., “Removal of copper ions from a waste by a liquid emulsion membrane method”, *Miner. Eng.* **18**, 33-40 (2005).
- 38) Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag-Hagar J., “ Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane”, *Miner. Eng.* **18**, 1224-1232, (2005).
- 39) Valenzuela F., Auspont J., Basualto C., Tapia C. and Sapag J., “Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent”, *Trans Ichem E, Part A, Chem. Eng. Res.Des.*, **83 (A3)**, 247-255 (2005).
- 40) Pereira D., Ferreira Rocha S., Borges Mansur M., “Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)”, *Sep. and Purif. Technology, on line [www.sciencedirect](http://www.sciencedirect.com)*, (2006).
- 41) Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N., “Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C”, *Hydrometallurgy*, **81**, 67–73 (2006).
- 42) Kamio E., Kondo K., “Extraction mechanism of copper(II) into microcapsule containing 2-ethylhexylphosphonic Acid mono-2-ethylhexyl Ester”, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **56**, 150-157 (2002).

