



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

FABIÁN ESTEBAN VARGAS CORTÉS

“EXTRACCIÓN DE METALES DESDE SOLUCIONES ACUOSAS
ACIDAS MEDIANTE MEMBRANAS LIQUIDAS EMULSIFICADAS Y
MICROENCAPSULACIÓN DE EXTRACTANTES”.

DIRECTORES DE TESIS:

Prof. FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR

PROFESOR PATROCINANTE:

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA L.

2007

*Dedicado a mis padres
Ester y Mauricio
por su paciencia, esfuerzo
y por que siempre creyeron en mí.*

AGRADECIMIENTOS

Con mucho cariño a mi director de tesis Don Fernando Valenzuela Lozano, por su apoyo, comprensión y toda la confianza que depositó siempre en mí.

A todos mis amigos del laboratorio de Operaciones Unitarias, profesores Carlos Basualto, Jaime Sapag-Hagar y Cristian Tapia. A mis compañeros de trabajo Claudio, Ximena, Carla C., Victor, Carla F., Juan, Felipe y por supuesto a Don Eduardo por su gran labor en el laboratorio.

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

RESUMEN

En esta Memoria se estudian los procesos de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) y de Microencapsulación de Extractantes no específicos (MCEx) con el propósito de extraer y separar algunos metales de transición desde soluciones acuosas ácidas que simulan aguas ácidas naturales o residuales industriales.

La metodología de MLE se utilizó en la extracción de cobre y cinc empleando las moléculas extractantes LIX-860 N-IC y D2EHPA y Span-80 como sustancia surfactante en un sistema extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado Batch (TAB) que funciona con formación de la doble emulsión. Las extracciones de los metales fueron mayores cuando se empleó un mayor contenido de ácido en el “licor de *stripping*” lográndose concentrar en él 5 y 7 veces los niveles de Cu(II) y Zn(II) tras 3 contactos sucesivos de la misma emulsión primaria con soluciones frescas de alimentación. Se logró romper muy eficientemente las emulsiones obtenidas mediante un coalescedor electrostático, resultando ser la variable fundamental del proceso el aumento del voltaje.

La metodología de MCEx se empleó tanto en la extracción de cadmio con el extractante básico Alamine 336 como en la extracción y separación de Zn y Cu con microcápsulas preparadas con el ácido fosfórico PC-88A. Las microesferas fueron preparadas mediante un método químico de polimerización radicalaria *in situ* como mediante un método físico basado en la evaporación del solvente a partir de los polímeros.

La producción de microesferas es simple y eficiente mediante ambas vías de síntesis. El rendimiento de producción de MC es función del tipo de matriz polimérica empleada y de la cantidad de extractante a microencapsular. Ambos tipos de MC presentaron forma esférica y con una variada distribución de tamaño. Se analizó el contenido de los extractantes retenidos en las microcápsulas mediante titulación potenciométrica y se realizaron pruebas de adsorción metalúrgicas desde soluciones acuosas ácidas diluidas.

Las MC con Alamine 336 presentaron una alta selectividad de extracción de Cd en medio cloruro respecto a Cu y Zn. Las MC con PC-88A presentaron en el rango de acidez estudiado una altísima selectividad hacia Zn respecto de Cu hecho corroborado a través de los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir.

En forma global, podemos indicar que ambas metodologías (MLE y MCEx) resultan ser muy promisorias en su aplicación en la extracción de metales desde soluciones acuosas ácidas diluidas.

ABSTRACT

EXTRACTION OF METALS FROM ACID AQUEOUS SOLUTIONS BY EMULSION LIQUID MEMBRANES AND MICROENCAPSULATION OF EXTRACTANTS

In this Thesis is studied the use of Emulsion Liquid Membranes (ELM) and Microencapsulation of Non-Specific Extractants (MCEx) processing to the extraction and removal of some transition metals from acid aqueous solutions which simulate natural acid drainages or industrial waste waters.

ELM methodology was employed on the extraction of copper and zinc by using LIX-860 N-IC and D2EHPA as extractants and Span-80 as surfactant compound. The extraction system consisted of a stirred tank *in batch* that works with formation of the double emulsion. The extractions of metals were higher when a greater content of acid was utilized to prepare the strip liquor being possible to concentrate five and seven times the levels of Cu(II) and Zn(II), respectively after three successive contacts of the same primary emulsion with fresh feed solutions. It was possible to breakdown very efficiently the emulsions by means of an electrostatic field system being observed that the fundamental variable of the process was the applied voltage.

MCEx methodology was employed as well as on the Cd extraction with the basic extractant Alamine 336 as in the extraction and separation of Zn and Cu with microcapsules prepared with the phosphoric acid compound PC-88A. The microspheres were synthesized using a chemical method based on "*in situ*" radical polymerization and also employing a physical method based on the evaporation of a solvent from the proper polymers.

The production of microcapsules by both methods of synthesis was simple and efficient. The yield of microcapsule production was a function on the type of used polymeric matrix and on the amount of extractant to hold. Both sort of microspheres presented spherical shape and a varied size distribution. It was analyzed the content of the extractant retained in the microcapsule by potentiometric titration and were carried out metallurgical adsorption experiments from dilute acid aqueous solutions.

The microcapsules with Alamine 336 presented a high extraction selectivity towards Cd with respect to Cu and Zn. The microspheres with PC-88A showed in the studied acidity range a very great selectivity towards Zn compared to Cu which was confirmed through the information got from the Freundlich and Langmuir adsorption models.

As a global conclusion, it is possible to indicate that both methodologies (ELM and MCEx) are very promissory in their application on the metallic ions extraction from dilute acid aqueous solutions.

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.	Reactivos y materiales	11
3.2.2.	Preparación de microcápsulas.....	13
3.2.3.	Análisis del contenido de extractante retenido en las microcápsulas	14
3.2.4.	Experimentos de adsorción de cadmio, cobre y cinc en las microcápsulas.....	15
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
4.1.	Extracción de cobre y cinc mediante membranas líquidas emulsificadas.....	17
4.1.1.	Efecto del contenido de H_2SO_4 en la solución acuosa interna.....	17
4.1.2.	Efecto del contenido de Span-80 en la extracción, estabilidad y la ruptura de MLE.....	19
4.1.3.	Transporte y concentración de los metales en experimentos de contactos sucesivos.....	21
4.1.4.	Estudio de la ruptura de la emulsión primaria mediante un coalescedor electrostático.	23
4.2.	Extracción de cadmio mediante microcápsulas con Alamine 336	31
4.2.1.	Síntesis de microcápsulas con Alamine 336.....	31
4.2.2.	Determinación del contenido de Alamine 336 en las microcápsulas	33

4.2.3. Selectividad de extracción de metales mediante MC con Alamine 336.....	36
4.2.4. Cinética de extracción de cadmio con microcápsulas con Alamine 336.....	38
4.2.5. Efecto de la cantidad de extractante sobre la producción de MC y sobre la extracción del metal.....	39
4.3. Extracción y separación de Zn y Cu con microcápsulas preparadas con PC-88A ...	41
4.3.1. Preparación de las microcápsulas	41
4.3.2. Estudio de extracción y selectividad de cinc y cobre	42
4.3.3. Isotermas de adsorción de Zn(II) y Cu(II) mediante microcápsulas con PC-88A....	44
5. CONCLUSIONES.....	47
6. BIBLIOGRAFÍA	49

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de la actividad minera en el país, combinado con una mayor preocupación por sus efectos ambientales, ha generado un renovado interés por el desarrollo de nuevos procesos y tecnologías de extracción y remoción de metales pesados desde aguas de minas y soluciones residuales de procesos metalúrgicos.

Desde un punto vista medio ambiental, en la operación de las minas se generan soluciones de descarte de procesos de lixiviación química y bacteriana llamados drenajes ácidos, cargados con metales pesados tales como cobre, cinc y cadmio, los cuales afectan en gran medida las aguas subterráneas y las superficiales, dada su concentración y toxicidad^{1,2)}.

Con el correr de los años, han ido surgiendo diferentes alternativas para recuperar o remover estos contenidos de iones metálicos, buscando superar las deficiencias de metodologías existentes, como lo es el uso de la precipitación química³⁾, el empleo de adsorbentes naturales como zeolitas⁴⁾ y resinas sólidas de intercambio iónico⁵⁾, o los procesos de extracción por solventes (SX) más bien diseñados para altas recuperación de metales desde soluciones concentradas⁶⁾.

Una de estas nuevas tecnologías alternativas promisorias a considerar en esta memoria, corresponde al empleo de las denominadas **Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)**. Ofrece la posibilidad de separar y concentrar metales desde soluciones diluidas en un menor número de etapas y con menos dificultades que las de las metodologías de uso corriente. Corresponde a una tecnología avanzada de los procesos SX, que utiliza los mismos extractantes que aquella, pero que requiere un menor inventario de reactivos para el mismo grado de extracción del metal⁷⁻¹²⁾.

Las **Membranas Líquidas Emulsificadas** son preparadas formando una emulsión de dos fases inmiscibles entre sí (emulsión primaria), la cual luego se dispersa en una tercera fase, que corresponde a la de alimentación y que contiene los metales a recuperar o remover. Por tanto, corresponde a una emulsión del tipo “agua en aceite en agua” conocidas como doble emulsión W/O/W. Quién primero las estudió fue Li y colaboradores, a quién se le adjudica su invención¹³⁾.

La solución de retroextracción (denominada comúnmente fase acuosa interna y que constituye la fase acuosa aceptora de los metales) y la fase orgánica (extractante

transportador en diluyente orgánico) son emulsificadas mediante una alta velocidad de agitación hasta el punto de formar muy pequeñas gotas de la fase acuosa interna dispersas o encapsuladas en el solvente orgánico.

Este debe contener un reactivo convencional SX, escogido en forma selectiva o colectiva para uno o más metales, de acuerdo a las isoterms de extracción, el cual permite el transporte del metal desde la fase acuosa externa de alimentación hacia la fase acuosa interna, denominado “licor de *stripping*”, a través de la membrana orgánica que las separa. Dada esta función, el extractante recibe también el nombre de transportador (“*carrier*”), el que actúa mediante mecanismo facilitado o de transporte acoplado.

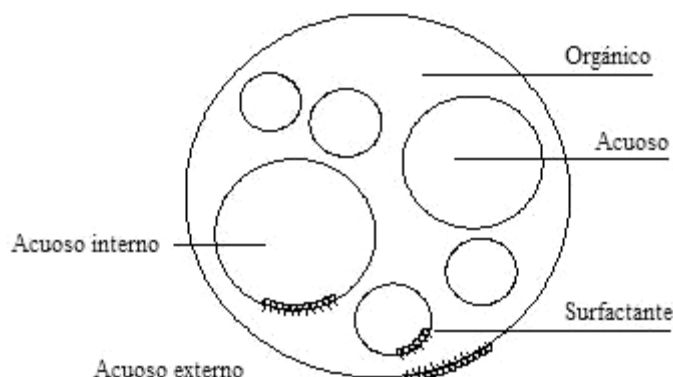


Figura 1: Representación esquemática de los glóbulos de la doble emulsión.

La solución orgánica debe ser absolutamente inmisible con ambas soluciones acuosas (alimentación y de retroextracción) y la doble emulsión a formar debe ser muy estable. Normalmente esto se logra mediante la adición de un agente activo superficialmente denominado tensoactivo o surfactante. Como es bien sabido, estos compuestos se ordenan en la superficie de la gota o glóbulo de la membrana emulsionada, poseen una cabeza polar hidrofílica la cual se orienta al interior de las fases acuosas, y su “cola” apolar lipofílica constituida por largas cadenas alquílicas, se orienta al interior de la gota orgánica ¹⁴⁾, tal como se observa en la Figura 1.

En la primera etapa, la fase orgánica y la solución acuosa interna (de *stripping*) son combinadas para formar una emulsión primaria estable. Luego, esta emulsión es contactada con la solución dadora (de alimentación) que contiene el metal a extraer, mediante una agitación moderada de manera de formar pequeños glóbulos de la emulsión al interior de la alimentación. Una vez ocurrida la extracción del metal mediante transporte por permeación, la emulsión cargada, con el o los metales, es separada de la fase refino (alimentación residual pobre ahora en los metales) y se transfiere a un sistema que provoque la ruptura de la emulsión para recuperar tanto la solución acuosa interna receptora de los metales de interés como la fase orgánica. Una vez separado el metal en forma sencilla de la solución de retroextracción (cristalización o EW), dicha fase y el solvente orgánico son reciclados a la etapa inicial para formación de más emulsión.

Otra alternativa a incluir en este estudio, corresponde a la **Microencapsulación de Extractantes No Específicos (MCEX)**, la cual se constituye en otra muy interesante tecnología alternativa a los procesos hoy en uso para remover o recuperar iones metálicos desde soluciones acuosas. Los primeros estudios de separación de metales utilizando este tipo de microcápsulas contenedoras de extractantes corresponden a Yoshizawa et al ¹⁵⁾. 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 Yang ^{16, 17)} en China, Kamio y Kondo ¹⁸⁻²¹⁾ en Japón, entre otros.

Existen varias formas de microencapsular estos extractantes, los cuales dicho sea de paso, corresponden a los mismos compuestos químicos usados en los procesos SX o en la metodología de MLE. En esta Memoria se preparan las microcápsulas (MC) a través de dos rutas. 1) La primera mediante el método de **Polimerización en suspensión vía radicales libres o Método Químico** ^{22, 23)} en el cual se utiliza uno o más monómeros vinílicos. Particularmente en este estudio se usa estireno y divinilbenceno y empleando como iniciador de la polimerización peróxido de benzoílo. El o los monómeros se disuelven junto con el extractante en un solvente orgánico inmiscible con el agua constituyéndose en la fase dispersa. La polimerización se logra por calentamiento quedando el extractante retenido en las microesferas o microcápsulas producidas. De esta forma, se genera una MC que actúa como un adsorbente granular que contiene el extractante líquido. La producción de

polímeros con estructura de una red tridimensional porosa sería causada por el uso de entrecruzante como el divinilbenceno.

2) La segunda metodología a estudiar en esta memoria es la denominada por **Evaporación del Solvente o Método Físico**^{24,25)}, que consiste en disolver los polímeros como el poliestireno (PE) con un solvente altamente volátil como diclorometano (DCM) y agregando los extractantes escogidos formando una fase discontinua. A su vez, la fase continua se compone de agua y un agente dispersante (gelatina). A continuación, la mezcla de ambas fases se agita para formar la suspensión a temperatura ambiente y provocar así la evaporación del solvente.

Desde un punto de vista metalúrgico, una vez preparadas las MC, estas deben ser puestas en contacto con las soluciones que contienen el o los metales de interés, bajo condiciones de temperatura y acidez determinadas y que permitan la microencapsulación de los iones metálicos por **Adsorción** en las MC, mediante un mecanismo global de transferencia de masa con reacción química. Una vez adsorbidos en la matriz polimérica, los metales pueden ser recuperados mediante su **Desorción** desde las MC mediante contacto de ellas con una solución de retroextracción, la cual constituye la fase acuosa aceptora de los metales análoga a los “licores de *stripping*” de las MLE y en la cual se van concentrando. Además, en esta etapa se libera la microesfera del o de los metales extraídos pudiendo reciclarlas a un nuevo ciclo extractivo.

Esta Memoria forma parte del tercer año de desarrollo del Proyecto FONDECYT N° 1040567²⁶⁾, cuyo objetivo final es el tratamiento continuo e integral de aguas residuales de procesos industriales incluidos los procesos mineros. Corresponde a un aporte más del Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad dentro de su línea de investigación en procesos hidrometalúrgicos destinados a la recuperación y/o remoción de metales desde aguas de mina.

En ella se comparan ambas metodologías, es decir las MLE y la MCEx. En particular, en el caso de la metodología de **MLE**, se emplea un extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado en Batch (TAB), que simula un extractor de uso industrial. En lo referente a la tecnología de microencapsulación de extractantes, en este estudio se realizan pruebas de preparación de microcápsulas por ambos métodos y se aplican en experimentos de adsorción metalúrgicas a soluciones acuosas ácidas que contienen ciertos iones metálicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos generales

La finalidad de esta Memoria reside en estudiar la extracción y separación de algunos metales de transición desde soluciones acuosas ácidas preparadas en laboratorio y que simulan aguas ácidas naturales o residuales industriales mediante las metodologías de membranas líquidas emulsificadas y mediante microencapsulación de extractantes no específicos.

2.2. Objetivos específicos

1. Estudiar la extracción y el transporte de algunos metales pesados desde las soluciones acuosas ácidas que los contienen mediante la metodología de membranas líquidas emulsionadas (MLE).
2. Optimizar la remoción de cobre y cinc desde soluciones acuosas ácidas empleando MLE estables preparadas con Span-80 como sustancia surfactante y con los extractantes transportadores LIX-860 N-IC para cobre y D2EHPA para cinc en un sistema extractor discontinuo del tipo Tanque Agitado Batch (TAB) que funciona con formación de la doble emulsión.
3. Estudiar la ruptura de las MLE utilizando para ello un sistema coalescedor de las gotas de las emulsiones en base a aplicar sobre ellas un potencial eléctrico adecuado, permitiendo así recuperar y reciclar tanto la solución acuosa interna de retroextracción como la fase orgánica contenedora del transportador.
4. Preparar distintas microcápsulas (MC) contenedoras de extractantes no específicos tanto mediante el método químico de polimerización in situ como a través del método físico basado en la evaporación del solvente a partir de los polímeros respectivos.
5. Determinar el contenido de extractante retenido en la matriz polimérica constituyente de las MC, mediante métodos químicos basados en titulaciones potenciométricas. Caracterizar física y morfológicamente las microesferas obtenidas.
6. Realizar pruebas de adsorción metalúrgica (Cu, Zn, Cd) en las microcápsulas obtenidas empleando como fases acuosas de alimentación soluciones sintéticas preparadas en laboratorio que simulan aguas ácidas naturales o residuales industriales.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Experimentos mediante Membranas Líquidas Emulsificadas

3.1.1. Reactivos y Materiales

En la preparación de la fase orgánica de la membrana líquida se utilizaron como extractantes orgánicos transportadores de los iones metálicos, los reactivos comerciales D2EHPA y LIX 860 N-IC, para cinc y cobre respectivamente. Como compuesto tensoactivo comercial, estabilizador de MLE, se empleó Span-80, surfactante del tipo no iónico. Como diluyente de todos estos compuestos se utilizó kerosén de aviación de Esso-Chile. A continuación se detallan algunas especificaciones de estos reactivos.

a) D2EHPA

Nomenclatura química: Ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico.

Formula empírica: $C_{16}H_{35}O_4P$.

Peso molecular: 322,4 g/mol.

Densidad (25°C): 0,96 g/mL

Estructura:

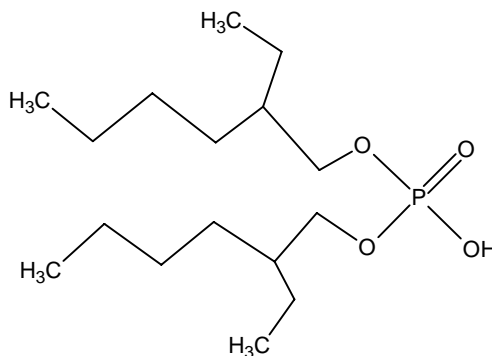


Figura 2: Estructura del extractante D2EHPA.

Características generales: Es un líquido incoloro, corrosivo siendo su pureza de un 95% como mínimo, de acuerdo a información del proveedor. Fue empleado como transportador de cinc. La muestra utilizada en este estudio fue adquirida a la empresa SIGMA y se empleó tal cual fue recibida.

b) **LIX-860 N-IC**

Nomenclatura química: 5-nonilsalicilaldoxima.

Formula empírica: C₁₆H₂₅O₂N.

Peso molecular: 263,38 g/mol.

Densidad (25°C): 0,965 g/mL

Estructura:

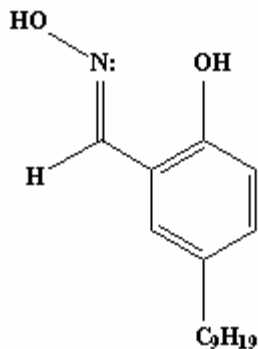


Figura 3: Estructura del extractante LIX-860 N-IC.

Características generales: Es un líquido transparente de color ámbar, el cual presenta una viscosidad de 130 cp a 30°C. Fue provisto por Cognis Chile S.A. Este extractante comercial pertenece al grupo de las β-hidroxioximas y es de actual uso en plantas SX en la minería del cobre en Chile. En este estudio fue empleado como transportador de cobre siendo empleado en todos los experimentos tal cual fue recibido, sin someterlo a alguna purificación adicional.

c) **Span-80**

Nomenclatura química: Ester monooleato de sorbitan.

Formula empírica: C₂₄H₄₄O₆.

Peso molecular: 428,60 g/mol.

Densidad (25°C): 1,08 g/mL

Estructura:

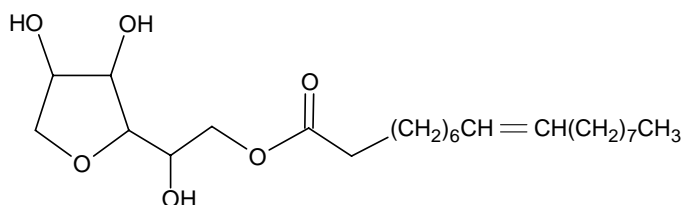


Figura 4: Estructura del tensoactivo monooleato de sorbitan.

Características generales: 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. A 25°C se presenta como un líquido de color amarillo. 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 de uso en hidrometalurgia.

d) Kerosén de aviación

Corresponde a una fracción de destilación del petróleo entre 160°C y 290°C, la cual posee una indeterminada cantidad variable 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/mL a 15°C, un punto de inflamación entre 65°C y 85°C y un punto de ebullición entre 175°C y 325°C. En este estudio se le empleó como el diluyente orgánico apropiado para disolver los compuestos extractantes transportadores y la molécula de tensoactivo. Fue adquirido a Esso-Chile, basándose su elección en la baja volatilidad que presenta, lo que permite trabajar sin pérdidas de solvente durante la agitación necesaria para la formación de ambas emulsiones.

Soluciones acuosas empleadas en este estudio

a) las fases acuosas externas correspondieron a soluciones ácidas de cobre y cinc preparadas en laboratorio y que simulan aguas residuales reales generadas en la actividad industrial, constituyendo la fase acuosa dadora de los metales.

- **Solución de cobre:** Fue preparada con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 cinc:** Fue preparada con $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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.

b) A su vez, las **fases acuosas internas** contenedoras del agente activo de retroextracción fueron preparadas a partir de soluciones concentradas de ácido sulfúrico, tanto en los experimentos realizados con el transportador D2EHPA para cinc como los con LIX-860 N-IC utilizado en el transporte de cobre. Estas soluciones se constituyen en la fase acuosa aceptora de los metales, conformando el denominado “licor de *stripping*”.

- **Solución de Retroextracción o *Stripping*:** Preparada para con H_2SO_4 Merck de calidad p.a. de peso molecular 98,08 g/mol y densidad 1,84 g/mL, variando su pureza entre un 95% y 97%.

Además se prepararon **soluciones de patrones estándares** utilizados en la metodología analítica 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

Se utilizó un extractor del tipo “Tanque Agitado en *Batch*” (TAB) que permite efectivamente la formación de la doble emulsión, es decir, simula un reactor de aplicación industrial de las MLE. La extracción se realizó agitando el sistema para contactar la emulsión primaria formada por la fase orgánica y la solución de *stripping* con la solución de alimentación, originando la doble emulsión de la cual se extrajeron pequeñas alícuotas de muestra con fines analíticos.

Se empleó un reactor de vidrio de 200 mL de capacidad para preparar la emulsión primaria y otro mayor de 1000 mL (Reactor TAB) para efectuar los experimentos de extracción formando efectivamente la doble emulsión. Ambos reactores se dispusieron inmersos en baños termostáticos a 25 °C, temperatura a la cual se efectuó todo el proceso.

En primer lugar, se dio paso a la preparación de la emulsión primaria, para lo cual se aplicó una agitación mecánica vigorosa de la fase acuosa interna ácida de retroextracción con la fase orgánica constituida por el extractante y el compuesto tensoactivo disueltos en kerosén. Para esto se utilizó un agitador digital OMNI Macro ES, del tipo ultrasónico de alta cizalla de dos hojas, que opera a alta velocidad de agitación (sobre 1200 min^{-1}) y que en general permite alcanzar altas velocidades, permitiendo la dispersión de la fase acuosa interna al interior de la fase orgánica, formando una emulsión con tamaño de glóbulo pequeño, favoreciendo el área de contacto entre las fases. En los experimentos se utilizaron 50 mL de fase orgánica y 25 mL de solución de *stripping*.

Posterior a esto, una vez formada la emulsión primaria, se tomaron 50 mL de ella y se transfirieron cuidadosamente al reactor TAB, el cual contenía 250 mL de solución de alimentación, correspondiente a la fase acuosa externa contenedora de los iones metálicos. A continuación se procedió a agitar a velocidad constante con un agitador Ika-Werke RW20 durante 10 minutos a 380 min^{-1} , ambas condiciones adecuadas para formar la MLE. Como resultado de este contacto, se produce la formación de una doble gota, en la cual glóbulos de la fase acuosa externa encapsulan gotas de la fase orgánica, la que a su vez incluyen en su interior gotas del “licor de *stripping*”, facilitando así el transporte de los iones metálicos desde la alimentación (solución dadora) hacia la fase acuosa aceptora, donde se van concentrando.

Una vez realizada la extracción, se procedió a separar en embudos de decantación, la emulsión primaria cargada con el metal de la solución refino. Por otra parte, una vez recuperada la emulsión primaria, se procedió a romperla ya sea mediante centrifugación y/o por coalescencia eléctrica. Esto se hizo con el objetivo de recuperar y reciclar tanto la fase acuosa interna (licor de *stripping*) como la fase orgánica. Así de esta manera, es posible analizar el contenido y el grado de concentración de los metales en esta fase acuosa y verificar la descarga del metal de la fase orgánica. La ruptura de la emulsión primaria cargada con el metal mediante centrifugación se realizó en una centrifuga MSE Minor Centrifuge serie AA 3228, a 10.000 min^{-1} durante 10 minutos. Con el mismo objetivo, se procedió también a romper la emulsión mediante un coalescedor eléctrico. Esto se realizó mediante un sistema construido en el laboratorio empleando un transformador de voltaje variable (0 – 15.000 Volts, 50 Hz), en un recipiente de vidrio, que contiene sendos

electrodos aislados entre sí y con suficiente espacio para introducir la emulsión, todo esto empleando un consumo eléctrico bastante bajo.

A intervalos de tiempo, se extrajeron muestras de la doble emulsión que se iba formando, de forma de poder determinar el contenido de los iones metálicos tanto en la solución acuosa externa (refinos), como en la fase acuosa interna de retroextracción y en las fases orgánicas. Para ello se utilizó 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 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 y 5,0 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 obtención de la curva de calibración ²⁷⁾. La determinación de la concentración de los metales en ambas fases acuosas se realizó directamente, en cambio para el análisis del contenido de los iones metálicos en las fases orgánicas se procedió previamente a efectuar *stripping* analíticos con soluciones acuosas fuertemente ácidas, capaces de romper completamente los complejos.

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. Se estudió el efecto de las siguientes variables sobre el transporte de los metales y su influencia en la ruptura de la MLE: la concentración de ácido sulfúrico en la solución de retroextracción y la concentración del extractante y del tensoactivo en la fase orgánica.

3.2 Experimentos mediante Microencapsulación de Extractantes

3.2.1. Reactivos y materiales

En esta etapa del estudio se procedió a preparar microcápsulas poliméricas que retuvieran en su estructura los extractante que a continuación se describen:

a) Alamine 336

Nomenclatura química: tri-octil/decil amina.

Formula empírica: R_3N ; $R = -(C_{10}H_{21})/ -(C_8H_{17})$.

Peso molecular promedio: 392,0 g/mol.

Densidad (25°C): 0,81 g/mL

Características generales: Es un líquido transparente e incoloro, posee una viscosidad de 23 cp a 40°C. Fue provisto gentilmente por Cognis Chile S.A. Este extractante comercial corresponde a una mezcla de aminas terciarias de alto peso molecular. En esta memoria se utilizó como extractante adsorbente de cadmio, tal cual fue recibido, sin someterlo a alguna purificación adicional.

b) PC-88A

Nomenclatura química: mono-2-etilhexil ester del ácido 2-etilhexil fosfónico.

Formula empírica: C₁₆H₃₅O₃P

Peso molecular promedio: 306.4 g/mol

Densidad (20°C): 0,948 g/mL

Estructura:

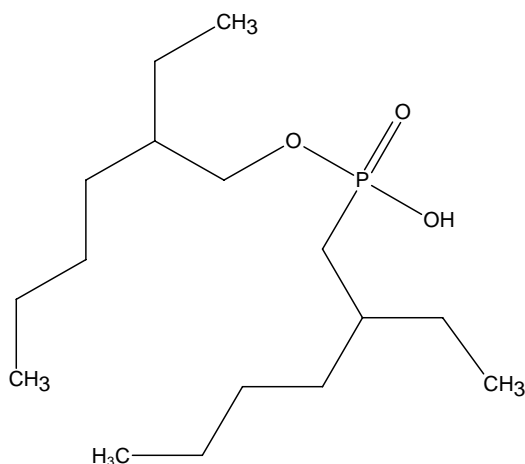


Figura 5: Estructura del extractante PC-88A.

Características generales: Es un líquido incoloro y corresponde a un típico extractante ácido intercambiador de cationes, de funcionalidad similar al compuesto D2EHPA, di-ester fosfórico descrito en la sección 3.1.1 de esta memoria. Se le utilizó como extractante adsorbente de cobre y cinc. Fue aportado por la compañía Daihachi Chemical Industry Inc. Japan, y fue empleado tal cual fue recibido.

Las microcápsulas se prepararon mediante dos metodologías, denominadas de aquí en adelante como método químico y método físico. En el método químico basado una polimerización radicalaria *in situ*, se emplearon como monómeros para la conformación de

la matriz polimérica de las microcápsulas los compuestos estireno (E) y divinilbenceno (DVB). A su vez, peróxido de benzoílo fue utilizado como iniciador de la polimerización y tolueno como diluyente de la mezcla, ambos compuestos de grado reactivo.

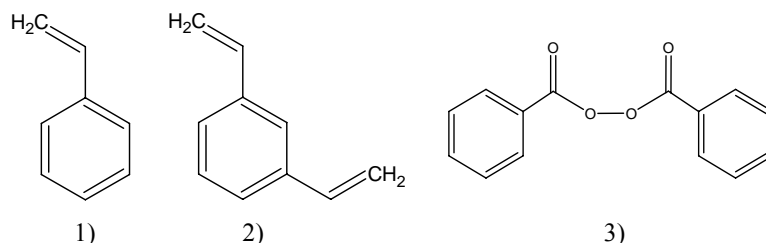


Figura 6: Estructura de los monómeros 1) Estireno; 2) Divinilbenceno y 3) del iniciador peróxido de benzoílo.

Cuando las microesferas se sintetizaron mediante el método físico basado en la evaporación del solvente, se utilizó en la construcción de la red polimérica directamente el compuesto poliestireno (PE). Todos los otros reactivos químicos, incluyendo el solvente diclorometano (DCM) y los dispersantes silicato de sodio (goma arábica) y gelatina bovino Bloom 225 fueron de calidad p.a.

Para preparar las soluciones que contienen los metales a extraer, se disolvió la cantidad apropiada de la sal sulfato de cada metal (cobre y cinc) en agua destilada y se reguló su pH con ácido sulfúrico. Para las de cadmio se utilizó $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ Merck Ltda. de calidad p.a. disolviéndolo en agua destilada y regulando su pH con ácido clorhídrico fumante al 37 % Merck Ltda. p.a. de peso molecular 36,46 g/mol y densidad 1,19 g/mL. Para el control de la acidez de estas soluciones, se empleó un medidor de pH OAKTON provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con control de temperatura.

3.2.2. Preparación de microcápsulas

a) Método químico vía radicales libres (DVB-E): las microcápsulas fueron preparadas en un balón de 3 bocas de 500 mL de capacidad dotado de un termómetro. Como fase continua se utilizó una solución de goma arábica (silicato de sodio) en agua destilada, la cual fue agitada continuamente mediante una barra magnética controlada por un motor sincronizado, al mismo tiempo que se procedía a calentarla en un baño termostático. Una vez que esta solución alcanzaba una temperatura entre 70 y 75 °C, inmediatamente se

procedía a purgar el aire con N₂ gaseoso a través de una boca lateral del balón a la vez que se conectaba un refrigerante en la boca central del reactor. Inmediatamente se agregaba la fase orgánica compuesta por los monómeros (estireno y divinilbenceno), tolueno, el iniciador de la polimerización y el extractante (Alamine 336), mezcla que se constituía en la fase dispersa. Ambas fases, la continua y la dispersa se mantenían agitándose durante todo el transcurso de la polimerización, la que concluía aproximadamente al cabo de 3 a 4 horas. Finalmente, así obtenidas las microesferas se dejaban enfriar, se separaban por filtración al vacío y se lavaban con agua destilada repetidas veces y se dejaban secar a temperatura ambiente.

b) Método físico vía evaporación de solvente (PE): En este caso, las microcápsulas fueron preparadas de la siguiente forma: en un reactor de 1000 mL dotado de un agitador de hélice marina e inmerso en un baño termorregulado se disolvía gelatina a 40-45 °C, la cual una vez disuelta se dejaba enfriar a temperatura ambiente (18-22 °C), constituyendo así la fase continua. Por otra parte, en otro reactor se preparaba la fase discontinua del proceso, agregando y disolviendo la cantidad de poliestireno (PE) y de los extractantes apropiados en un volumen adecuado del solvente diclorometano. Una vez disuelto el polímero y homogenizada esta fase, se agregaba sobre la fase continua manteniéndose dicha mezcla agitada a velocidad constante mediante un agitador Ika-Werke RW20 a 500 min⁻¹ y a temperatura ambiente. Se agregaba gota a gota y muy lentamente para evitar la formación de aglomeraciones o fases heterogéneas. Finalizada esta etapa de adición de una fase sobre la otra, toda la mezcla resultante se agitaba entre 3 a 4 horas. Así formadas las microcápsulas, se procedía a filtrarlas al vacío, se lavaban tres veces con agua destilada y se dejaban secar a temperatura ambiente.

3.2.3. Análisis del contenido de extractante retenido en las microcápsulas

a) Microcápsulas con Alamine 336 obtenidas por el método químico: La determinación del contenido del extractante amínico se efectuó de la siguiente forma: se pesó 0,5 g de microcápsulas en un matraz Erlenmeyer de 100 mL y se les suspendió en 20 mL de tolueno. A continuación se dejaron reposar en este solvente durante nueve días. Finalizado este período, manteniendo la suspensión homogenizada mediante agitación, se tomaron

alícuotas de 5 mL de ella a las cuales se les agregó 20 mL de tolueno y 10 mL de anhídrido acético, procediendo finalmente a titular la mezcla con HClO_4 0,01 N.

b) Microcápsulas con Alamine 336 obtenidas por el método físico: Se tomaron 0,5 g de estas microesferas y se le agregó 20 mL de tolueno, lográndose su disolución en él, en aproximadamente 30 minutos. A continuación, se separaron alícuotas de 3 mL de esta solución y se le agregó 20 mL de tolueno y 10 mL de anhídrido acético, procediendo posteriormente a titularlas con HClO_4 0.01 N.

c) Microcápsulas con PC-88A obtenidas por el método químico: La determinación del contenido del extractante ácido organofosforado retenido en las microcápsulas se realizó siguiendo el método explicado en detalle en una publicación anterior de estos autores, la cual se basa en suspender las microesferas en metanol durante una semana y proceder a titular potenciométricamente la solución alcohólica con una solución de NaOH ²⁸⁾.

3.2.4. Experimentos de adsorción de cadmio, cobre y cinc en las microcápsulas

Con el propósito de verificar la capacidad de adsorción de metales pesados de las microcápsulas, uno de cuyos fines es su aplicación en hidrometalurgia, en esta parte del estudio se realizó algunos experimentos preliminares de equilibrio de adsorción de cadmio, cobre y cinc sobre ellas. Estas pruebas se efectuaron en *batch* a 25°C empleando un agitador de tipo orbital Polyscience que consta de una unidad termorreguladora. Se contactaron 0,2 g de microcápsulas que retenían en su interior los extractantes con 20 mL de las respectivas soluciones acuosas de los tres metales de transición indicados. Los experimentos se extendieron durante 24 horas, suficientes para permitir alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente se procedió a filtrar las microcápsulas eventualmente cargadas con los metales, procediéndose a continuación a medir el contenido de ellos en la solución acuosa resultante de equilibrio o refinado mediante espectrofotometría de absorción atómica en el equipo Perkin Elmer 3110 indicado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales alcanzados en el desarrollo de este estudio y su correspondiente análisis y discusión se han dividido en las siguientes secciones:

- Extracción de cobre y cinc mediante Membranas Líquidas Emulsificadas
- Extracción de cadmio mediante microcápsulas con Alamine 336
- Extracción y separación de Zn y Cu con microcápsulas preparadas con PC-88A

4.1. Extracción de cobre y cinc mediante membranas líquidas emulsificadas

Previo a la entrega de los resultados alcanzados referidos al transporte de ambos metales en la MLE, corresponde establecer la forma de medir la permeación de ellos hacia la fase acuosa interna y su grado de extracción a partir de las concentraciones de ambos metales en las fases acuosas externas iniciales de alimentación y en las muestras de los refino que se van obteniendo en el tiempo.

Se define la siguiente expresión para el grado de extracción del metal, GE , el cual representa una medida del grado de extensión del metal transportado expresado en tanto por uno.

$$GE = \frac{C_{M^{+2}}}{C_{M_0^{+2}}} \quad [-] \quad (1)$$

donde $C_{M^{+2}}$ representa la concentración metal en el refino a diferentes tiempos de proceso y $C_{M_0^{+2}}$ representa la concentración inicial de metal en la alimentación. Por tanto, GE representa en la práctica la fracción del metal remanente en la solución inicial del proceso. Es decir, a menor valor de GE mayor ha sido el transporte del metal hacia la fase orgánica y el “licor de *stripping*”. Empleando estos mismos valores, se procedió a determinar el porcentaje de extracción o remoción del metal desde la fase acuosa externa, $\%E$, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%E = \left[\left(\frac{C_{M_0^{+2}} - C_{M^{+2}}}{C_{M_0^{+2}}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

En base a la información obtenida en etapas anteriores del proyecto Fondecyt bajo el marco del cual se desarrolla esta memoria ²⁶⁾, en todos los experimentos de extracción de metales mediante MLE se trabajó con soluciones de alimentación de pH 2 para cobre y de pH 4 para cinc, empleando en ambos casos soluciones cuya concentración de metal se estableció alrededor de 100 mg/L. A continuación, en la Tabla 1 se presentan las condiciones experimentales generales en todos los experimentos.

Tabla 1: Condiciones comunes a todos los experimentos de extracción con MLE.

Fase Acuosa de alimentación a 25°C	Cobre	Zinc
Concentración inicial de metal	100 mg/L	100 mg/L
pH inicial (medio H ₂ SO ₄)	2,0	4,0
Fase Orgánica		
Concentración de Span-80	Variable	
Concentración de Extractante	3% p/p	
Fase acuosa de stripping 25°C		
Concentración de H ₂ SO ₄	Variable	
Agitación		
Emulsión Primaria	1500 min ⁻¹	
Emulsión Secundaria	380 min ⁻¹	

4.1.1. Efecto del contenido de H₂SO₄ en la solución acuosa interna

Se estudió el efecto de la concentración de H₂SO₄ en la fase acuosa interna de retroextracción sobre el grado de extracción de ambos metales. Para esto se programaron diferentes experimentos variando la concentración de H₂SO₄ en la solución de retroextracción entre 200 y 250 g/L, en experimentos en que la misma emulsión primaria se contactó con cinco fracciones frescas de alimentación. El propósito de estos experimentos fue verificar en una primera instancia la posibilidad de reutilizar repetidas veces un mismo volumen de emulsión primaria y determinar la variación de su capacidad de carga con el número de contactos. Se asume que en un proceso de MLE, el extractante transportador se está permanentemente regenerando en la interfase acuosa interna, lo cual constituye una medida del grado de retroextracción que ocurre en la membrana por efecto precisamente

del contenido de ácido en ella. En estos experimentos se mantuvo constante una concentración de Span-80 del 2% en la fase orgánica. Los resultados de la extracción de cobre con LIX 860 N-IC y de cinc con D2EHPA se presentan en las Figura 7a y 7b respectivamente.

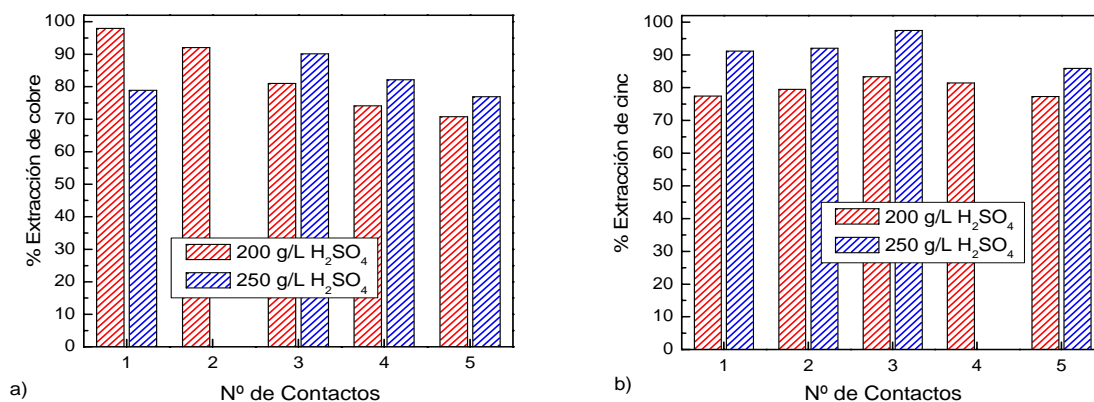


Figura 7: Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa interna y del número de contactos sobre la extracción de Cu (a) y Zn (b).

De las figuras se observa que por un lado las extracciones fueron levemente superiores cuando se empleó un mayor contenido de ácido en el “licor de *stripping*”. A su vez, se observa además que para el caso del cobre el grado de extracción disminuye paulatinamente con el número de contactos sucesivos, hecho que indicaría que a medida que aumentan los contactos de la misma emulsión primaria, el extractante activo disponible en la película orgánica sería menor, probablemente a una menor velocidad de retroextracción, respecto a la de extracción en la interfase acuosa externa. Este efecto fue menormente observado en el caso de la extracción de cinc con el extractante organofosforado, hecho que estaría indicando que en este caso, la cinética de retroextracción si aseguraría una eficiente y pronta ruptura del complejo metal-extractante liberando este último a un nuevo ciclo extractivo.

Considerando que es la concentración del H₂SO₄ en la fase acuosa interna la que otorga la fuerza ácida para la etapa de *stripping* y la que asegura una mayor gradiente de concentración de acidez entre ambas fases acuosas, externa e interna, esta variable debe ajustarse adecuadamente en un proceso de MLE. Teóricamente, se logra un mejor transporte del metal a través de la membrana líquida, cuando mayor es la diferencia de

acidez entre ambas fases acuosas, conformándose esta variable en la fuerza motriz que provoca la permeación de las especies químicas en la membrana, es decir demuestra que la MLE actúa comportándose como una eficiente bomba química. Por otra parte, no es posible aumentar en exceso la concentración del ácido en el licor de *stripping* al incrementarse el peligro lento pero constante de degradación de los extractantes ácidos, al poliprotionarse en torno al ión-hidrógeno ácido de las moléculas transportadoras, con la consiguiente pérdida de actividad de la especie extractante que actúa mediante intercambio de cationes.

4.1.2. Efecto del contenido de Span-80 en la extracción, estabilidad y la ruptura de MLE

Un parámetro operacional importante en el funcionamiento de las MLE es el contenido de surfactante en la fase orgánica empleada en la preparación de la emulsión primaria. El compuesto tensoactivo es la sustancia que permite estabilizar la emulsión, si bien puede tener también algunos efectos sobre el transporte del metal. En estos experimentos se estudió el efecto de variar su contenido en la ML en un rango variable entre 0,1 al 2,0 % referido a su concentración en la fase orgánica. La concentración de H₂SO₄ en la solución de *stripping* fue de 250 g/L en todos los experimentos. Una vez finalizado el experimento, se procedió a separar previamente el refino de la emulsión cargada con el metal y a continuación se midió la ruptura de ella mediante centrifugación en función de la variación del surfactante en la membrana. Además se midió la concentración de metal en la fase acuosa externa (refino) y en la interna (*stripping*). La muestra de refino fue obtenida y leída directamente y la del licor de *stripping* fue obtenida mediante la separación de una pequeña porción de él desde la emulsión mediante centrifugación.

En la Figura 8 se presentan los resultados alcanzados en estos experimentos. Se puede apreciar que para ambos metales se requiere un contenido mínimo de 1 % de Span-80 en la membrana líquida para estabilizarla. Bajo ese nivel las emulsiones no se estabilizaron, se rompieron en un alto grado, afectando el funcionamiento del sistema MLE y la extractabilidad de los compuestos transportadores. A medida que se reduce la cantidad de surfactante en la emulsión se manifiesta un transporte de agua entre las fases acuosas externas e internas, provocados por fenómenos de hinchamiento (“swelling”) del licor de

stripping y/o fenómenos de osmosis. También esto se puede apreciar analizando el gráfico (ver eje derecho), del comportamiento del stripping.

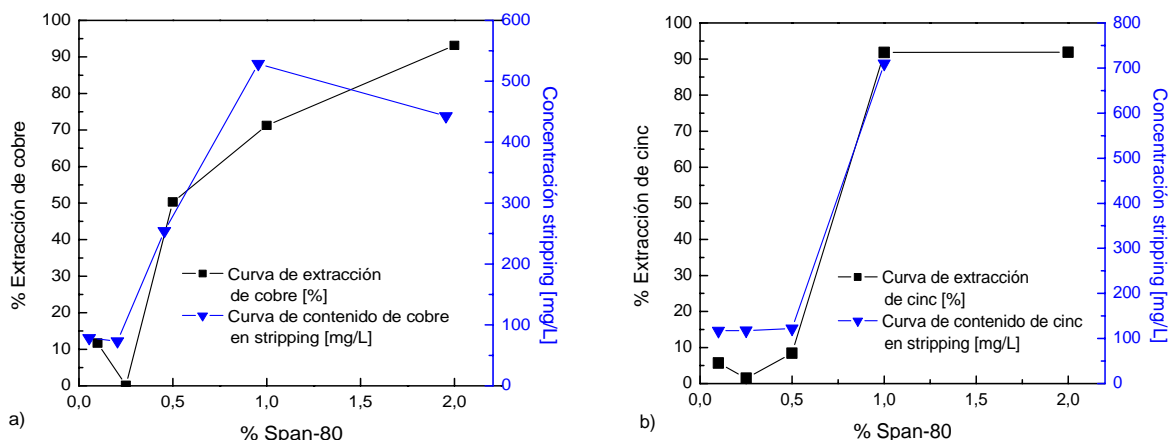


Figura 8: Efecto de la variación del surfactante Span-80 en la extracción de Cu (a) y Zn (b) con LIX-860 N-IC y D2EHPA respectivamente.

En los mismos gráficos se ha graficado en el eje de las ordenadas de la derecha el contenido de metal observado en la solución aceptora de retroextracción después de un contacto. Tanto para cobre (>550 mg/L) como para cinc (> 740 mg/L) se alcanzan niveles de concentración del metal respecto a su contenido inicial en la fase acuosa de alimentación.

El éster tensoactivo se sitúa en las interfaces 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. Provoca la disminución de la tensión interfacial del sistema, produciendo gotas de emulsión de menor tamaño. Una vez estabilizada la emulsión, el efecto del contenido de Span-80 no tuvo mayor efecto sobre el transporte de los metales, tal como se aprecia en la Figura 8. De todas formas, el uso innecesario de contenidos más altos 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. En aplicaciones hidrometalúrgicas, el tensoactivo debe ser necesariamente soluble en fase orgánica, dado que su recuperación desde el refino acuoso es prácticamente imposible. El bajo valor HLB

(Balance hidrofílico/lipofílico) del Span-80 asegura su empleo adecuado, además de ser un compuesto comercial y de bajo costo.

4.1.3. Transporte y concentración de los metales en experimentos de contactos sucesivos

En otra serie de experimentos se procedió a estudiar el efecto de contactos sucesivos de un mismo volumen de emulsión primaria con fracciones nuevas de solución de alimentación sobre el transporte y concentración de Cu(II) y Zn(II) con los extractantes LIX-860 N-IC y D2EHPA hacia los respectivos “licores de *stripping*”. Después de cada contacto de 5 minutos se midió el contenido de los metales tanto en la solución refino como en la fase acuosa interna de retroextracción donde debieran ir concentrándose. En todos los experimentos se empleó una concentración de 2% de Span-80 en la ML y una solución acuosa interna aceptora de los metales de 250 g/L de H₂SO₄ sin contenido de los metales. Los resultados alcanzados se presentan en la Figura 9.

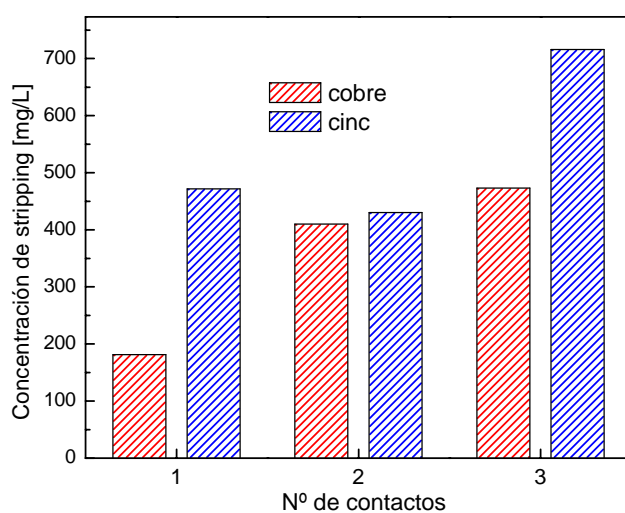


Figura 9: Concentración de Cu con LIX-860 N-IC y Zn con D2EHPA en los “licores de *stripping*”.

Se observa en ellas que a medida que aumenta el número de contacto de la emulsión primaria con diferentes fracciones de alimentación, aumenta el contenido de ambos metales en la fase acuosa interna, tendiendo a alcanzar una concentración máxima para cada uno de ellos, la cual estaría limitada por una parte por la solubilidad del complejo metal-extractante en ella y, por otra por la cantidad de ácido libre y su actividad como agente capaz de

romper permanentemente los complejos formados. Sin embargo se observa que después de 3 contactos, se logra concentrar entre cinco y siete veces el nivel del metal en la solución de alimentación.

Es bien conocido de trabajos anteriores que la extracción de cobre con la β -hidroxioxima transcurriría de acuerdo a la siguiente ecuación ^{29,30}:



donde HX y CuX_2 representan el extractante oxímico y su complejo con el metal respectivamente. La estructura del complejo formado se presenta en la Figura 10. 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.

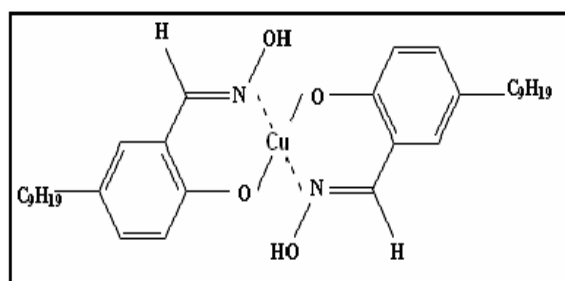
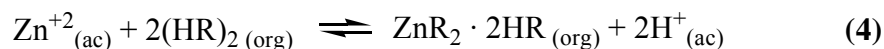


Figura 10: Estructura del complejo Cu(II)-LIX 860N-IC

A su vez, la extracción de Zn(II) con D2EHPA también ha sido estudiado por este grupo de trabajo ²). Este extractante suele encontrarse dimerizado al estar disuelto en diluyentes alifáticos. El equilibrio de extracción se regiría en aquellos casos de una alta concentración del extractante en la fase orgánica respecto al contenido del metal en la fase dadora de alimentación, mediante la siguiente ecuación:



donde HR, (HR)₂ y ZnR₂·2HR denotan el extractante, su dímero y el complejo con el metal, respectivamente. La estructura del complejo Zn-D2EHPA se presenta en la Figura 11.

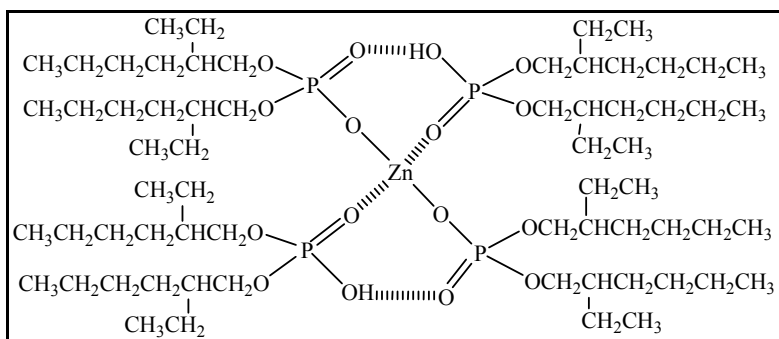


Figura 11: Estructura del complejo Zn(II)-D2EHPA

Se aprecia que dos moléculas del extractante se enlazan al metal y otras dos actúan solvatando a través de la alta densidad electrónica del doble enlace P=O y mediante formación de enlaces del tipo puente de hidrógeno.

4.1.4. Estudio de la ruptura de la emulsión primaria mediante un coalescedor electroestático.

Es fundamental en la aplicación de esta metodología de extracción de metales mediante membranas líquidas emulsionadas poder romper la emulsión una vez concluido el proceso, de modo de poder recuperar el metal que se ha ido concentrando en la solución acuosa interna aceptora y, por otro con el propósito de poder recuperar la fase orgánica que contiene el extractante transportador.

Tal como se indica en la sección relativa a los experimentos, para estos experimentos se construyó un coalescedor electroestático cuyo esquema se presenta en la Figura 12. Este equipo consta de tres partes: a) un transformador ‘‘Tubolamp’’ de alta tensión de voltaje conectado a 220 V (50 Hz) que permite variar esta variable hasta 15000 V (corriente alterna 25 mA), b) un potenciometro ‘‘VARIAC’’ de 500 Watt modelo M10-520 para controlar el voltaje, al cual se le adapt  un voltímetro para tener una lectura precisa del voltaje entregado y c) finalmente un sistema de electrodos, utilizando en este caso un alambre de acero tipo 308 de 1,5 mm de diámetro. Además, uno de los electrodos fue aislado con una manguera ‘‘Masterflex’’ tipo Tygon Lab Tubing y el interior se rellenó con una solución

saturada de KBr. El diseño de los electrodos fue adaptado del modelo original de Nilsen, Jong y Stubbs ³¹⁾. La razón fundamental del aislamiento de uno de los electrodos es que se requiere de un campo magnético entre ellos, de forma que el paso de la corriente debe ser sumamente bajo o casi nulo a través de la emulsión. El campo electromagnético produce la coalescencia entre las gotas produciendo la ruptura y la separación de la emulsión, lográndose así la recuperación tanto del orgánico como de la fase acuosa interna cargada con el metal.

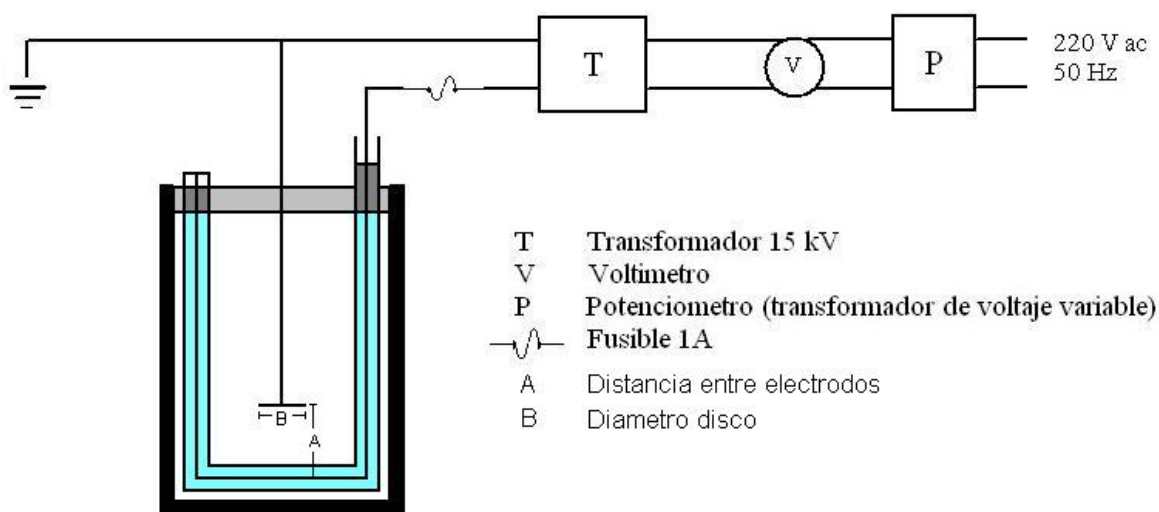


Figura 12: Esquema del coalescedor electroestático.

a) Efecto de la distancia entre sí de los electrodos: En este punto se estudio en base a una membrana que contenia al extractante oxímico. Se preparó en cada caso 75 mL de emulsión primaria, con una concentración de 2% de Span-80 y 3% LIX 860 NI-C en la película orgánica u una solución acuosa interna con un contenido de 250 g/L de H₂SO₄. Una vez preparada la emulsión de acuerdo al procedimiento normal en un reactor de vidrio con capacidad de 200 mL, se procedió a transferirla al coalescedor eléctrico. Se evaluó la ruptura de la emulsión modificando la distancia de los electrodos del sistema coalescedor entre 1,0 y 2,5 cm. Se aplicó en todas las experiencias un voltaje de 6.818 volts entre los electrodos durante 1 minuto. A continuación se midió el porcentaje de acuoso interno recuperado el cual fue calculado de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{Stripping recuperado } \% = \frac{V_{\text{Stripp final}}}{V_{\text{Stripp Inicial}}} \times 100 \quad (5)$$

donde $V_{\text{Stripp inicial}}$ es el volumen de acuoso interno inicial empleado al momento de preparar la emulsión primaria y $V_{\text{Stripp final}}$ corresponde al volumen efectivamente medido del “licor de *stripping*” una vez concluida la ruptura de ella. En la Figura 13 se presentan los resultados experimentalmente observados.

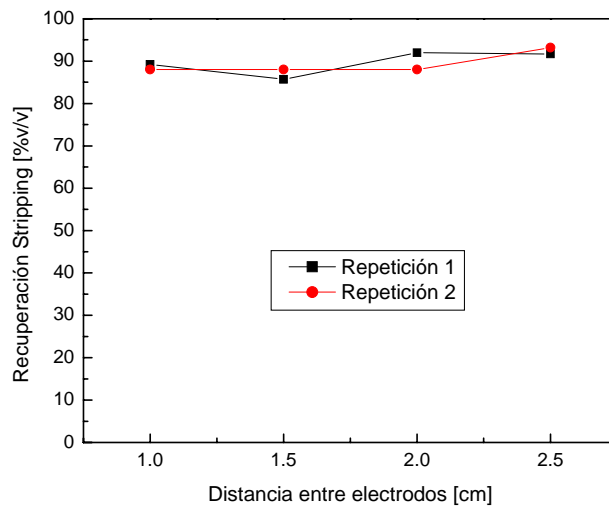


Figura 13: Ruptura de emulsiones con LIX 860 NI-C variando la distancia de los electrodos.

Se observa claramente en la figura que al menos en el rango estudiado, no hubo mayor efecto de la separación de los electrodos, obteniéndose en todos los casos una eficiente ruptura en torno al 90%. El efecto de la separación de los electrodos entre sí sobre la ruptura de la emulsión sería importante si variara mucho el volumen de emulsión ubicado entre ellos.

b) Influencia del contenido de Span-80 en la membrana y del voltaje aplicado: la más importante variable que afecta la estabilidad de la emulsión y por tanto su ruptura, es el contenido del compuesto surfactante. Es sabido que un exceso de él en la membrana puede impedir su ruptura definitiva y una concentración insuficiente del tensaoactivo puede inhibir su formación. En estos experimentos se procedió a estudiar la influencia del contenido de Span-80 en la membrana en un rango variable entre 0,25 y 2,00 % en la fase

orgánica sobre la ruptura de ella en el coalescedor. Además simultáneamente se varió el voltaje aplicado entre los electrodos, entre 848 y 6.818 volts durante 5 minutos, buscando estudiar el efecto de esta variable sobre la eficacia del coalescedor. Tal como en los experimentos anteriores, después de la ruptura se midió el porcentaje de acuoso interno recuperado para calcular la eficiencia de ruptura.

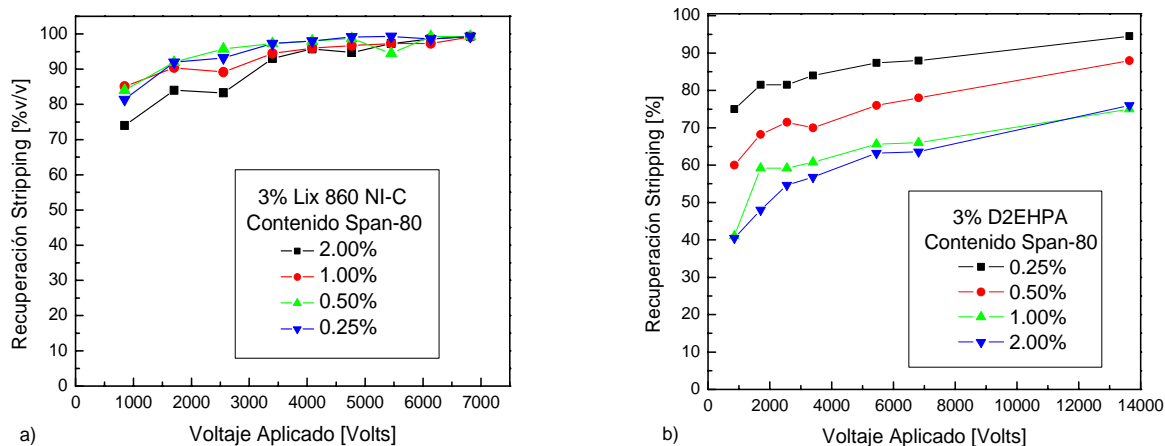


Figura 14: Efecto del contenido de Span-80 y del voltaje aplicado en el coalescedor sobre la ruptura de las emulsiones con LIX-860 N-IC (a) y D2EHPA (b).

En la Figura 14 se presentan los resultados obtenidos tanto para las emulsiones con LIX-860 N-IC utilizadas para cobre como para las preparadas a partir de D2EHPA y a emplear para el transporte de cinc. Se observa en primer lugar en ambos casos un leve aumento de la ruptura de la emulsión al incrementar el voltaje aplicado entre los electrodos, lográndose valores cercanos al 100% de ruptura para la membrana con la oxima por sobre 3500 volts. Sin embargo, no se logró tan alta ruptura con la emulsión preparada con el transportador organofosforado probablemente debido a la naturaleza del extractante. Sin embargo, en ambos gráficos se aprecia que a mayor contenido del tensoactivo en la ML menor es la ruptura de esta. Este hecho es particularmente claro en el caso de la membrana preparada con D2EHPA.

c) Efecto de la acidez de la solución de retroextracción y de la velocidad de formación de la emulsión primaria: otro factor que afecta la estabilidad de la emulsión es la agitación empleada en la preparación de la emulsión primaria, dado que esta variable afecta el tamaño de la gota formada. Es claro que una gota más pequeña obtenida debido a una

mayor velocidad de agitación entre la fase orgánica y la fase acuosa interna producirá una emulsión más estable y favorecerá el transporte de especies desde la fase acuosa alimentadora. Sin embargo podría afectar su posterior ruptura. Se efectuaron experimentos variando el contenido de H_2SO_4 (200 y 250 g/L) en la solución de *stripping* y se varió la velocidad de agitación en la preparación de la emulsión primaria en un rango entre 1000 y 3000 min^{-1} . Se aplicó durante 5 minutos un voltaje variable en el mismo rango anteriormente empleado. A partir de los resultados obtenidos, se determinó el porcentaje de acuoso interno recuperado, el cual constituye una medida de la eficiencia de la ruptura de la emulsión. En la Figura 15 se presentan los resultados obtenidos para las emulsiones con LIX-860 N-IC, empleando soluciones de retroextracción con 200 g/L (Figura 15a) y 250 g/L (Figura 15b) de H_2SO_4 .

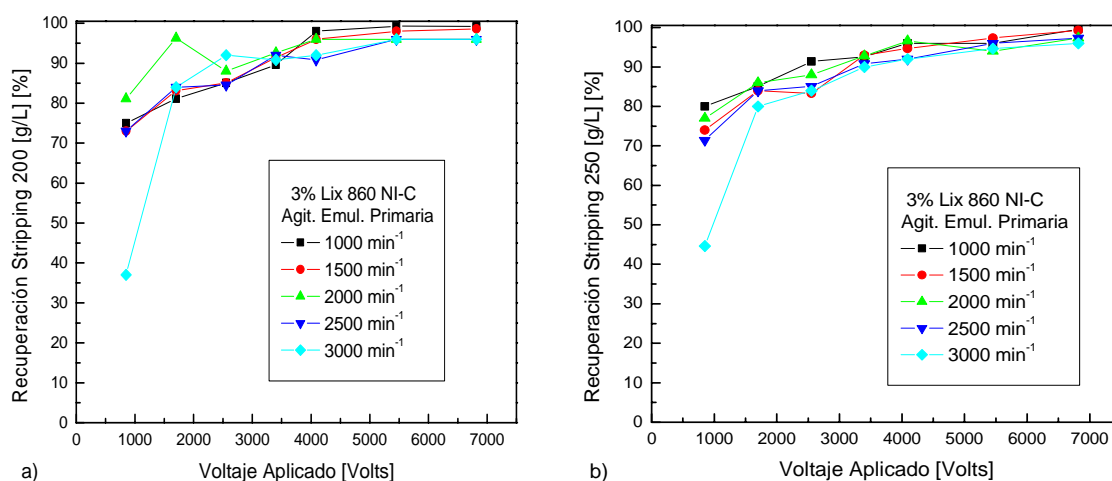


Figura 15: Dependencia de la ruptura de la emulsión con LIX-860 N-IC en función de la velocidad de agitación de la emulsión primaria y el voltaje.

No se observan diferencias importantes en los resultados de los experimentos realizados para la ruptura de la membrana constituida por el extractante β -hidroxímico al variar tanto el contenido de H_2SO_4 como la velocidad empleada para preparar la emulsión primaria. Es decir, por sobre los 200 g/L habría suficiente fuerza ácida para romper los complejos Cu-oxima y un aumento de esta variable en el “licor de *stripping*” no afectaría la ruptura de la emulsión mediante la aplicación del potencial eléctrico. Tampoco se observó un efecto de la velocidad de agitación para preparar la membrana sobre la separación de las fases que constituyen la emulsión. Es claro que se requiere una velocidad mínima de 1.000 min^{-1} para

generar gotas suficientemente pequeñas que constituyan una emulsión estable, sin embargo al menos en el rango estudiado hasta 3.000 min^{-1} no afectó su ruptura alcanzando valores cercanos al 100% de separación en especial al aplicar voltajes superiores a los 3.500 volts. En la Figura 16 se presentan los resultados logrados respecto a la ruptura de la emulsión preparada con el transportador D2EHPA al variar la velocidad de formación de la emulsión primaria en el rango de voltaje estudiado. Como medio de *stripping* se utilizó una fase acuosa interna de 200 g/L de H_2SO_4 .

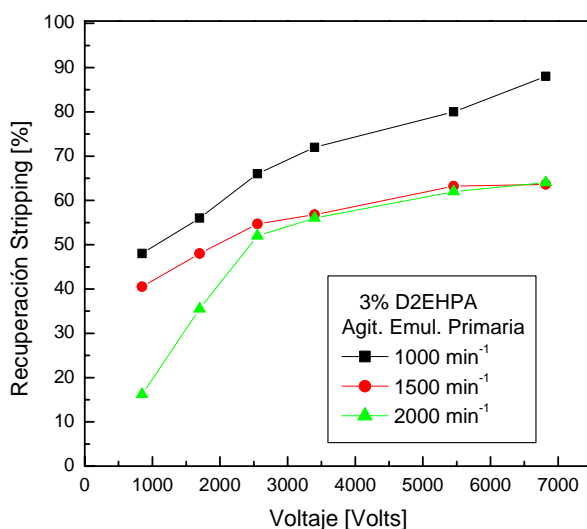


Figura 16: Dependencia de la ruptura de la emulsión con D2EHPA en función de la velocidad de agitación de la emulsión primaria y el voltaje.

Se puede apreciar en esta figura que la variable importante que afecta más fuertemente la ruptura de la emulsión es el incremento del voltaje, confirmándose también en este caso que se logra una mejor separación de la fase acuosa interna de los glóbulos orgánicos por sobre los 3.500 volts. Es claro además que se confirma que se obtuvo una ruptura menor a la alcanzada que para la ML con la oxima, debido a la naturaleza del extractante fosforado, de consistencia menos viscosa y debido a su distinta actividad interfacial. Este es un punto que se continúa estudiando en un trabajo posterior. Se observa además en este caso un mayor grado de ruptura de la emulsión al emplear una menor velocidad de agitación para prepararla, hecho correlacionado con un mayor tamaño de gota en estas condiciones y su mayor facilidad para coalescer entre sí.

La ruptura de la emulsión es el paso final de un proceso de MLE en el cual se recupera el solvente orgánico y se recupera el metal concentrado en la fase acuosa aceptora. El proceso de ruptura mediante campos electrostáticos parece ser el más eficiente y económico. Sin embargo, el mecanismo de demulsificación mediante alto voltaje no está completamente entendido. El campo eléctrico polarizaría y elongaría las gotas de agua. De esta forma, las gotas de aguas vecinas adquirirían una carga inducida desde el campo eléctrico, lo que facilitaría su coalescencia para formar una gota mayor. De aquí que el grado de ruptura dependería del voltaje aplicado, del tamaño medio de los glóbulos de agua y de la viscosidad de la fase orgánica^{32,33}.

d) Ruptura de emulsión y balance de masa

Finalmente se procedió a efectuar una serie de experimentos con el propósito de constatar después de la ruptura de la emulsión un balance de material para el metal en las tres fases involucradas en el proceso de MLE (fase acuosa externa, fase orgánica y fase acuosa interna), respecto al contenido inicial en la alimentación. Con tal objetivo se prepararon dobles emulsiones a partir de soluciones dadoras de Cu(II) y emulsiones primarias preparadas a partir de fases orgánicas con el extractante oxímico y el tensoactivo Span-80 y soluciones acuosas internas aceptoras con contenidos variables de H₂SO₄ entre 50 y 300 g/L como medio de retroextracción. Después del contacto alimentación-emulsión primaria (con formación de la doble emulsión propiamente tal) se procedió a separar el refino de la emulsión cargada con el metal y a romper esta por el método electrostático. A continuación se efectuó el análisis químico de cobre de cada una de las fases por separado mediante el equipo de espectrofotometría de absorción atómica. Ambas fases acuosas fueron determinadas directamente previa dilución si fuese necesario. Sin embargo, en el caso de las muestras de las fases orgánicas se realizó previamente un *stripping* analítico, mediante el contacto de una alícuota de ellas con una solución fuertemente ácida (H₂SO₄ 6,0 M) capaz de romper en forma cuantitativa el complejo metal-extractante formado durante la extracción. Los resultados alcanzados se presentan en la Figura 17.

En la figura se observa y confirma que una mayor acidez de la solución de retroextracción favorece el transporte del metal desde la fase de alimentación hacia el “licor de *stripping*”, lográndose un claro efecto por sobre un contenido de 200 g/L de H₂SO₄ en la fase acuosa aceptora del metal. Se observa además al mismo tiempo que el contenido del

metal en el refinado decrece en la misma medida, hecho coherente con el anterior. El bajo nivel del metal en la fase orgánica confirma que esta solución sólo participa como una membrana líquida, sirviendo de fase intermedia en la permeación del ión metálico entre ambas soluciones acuosas. Es decir, efectivamente ocurriría en forma simultánea en cada interfase de la película orgánica, las etapas de extracción (interfase externa) y de retroextracción (interfase interna).

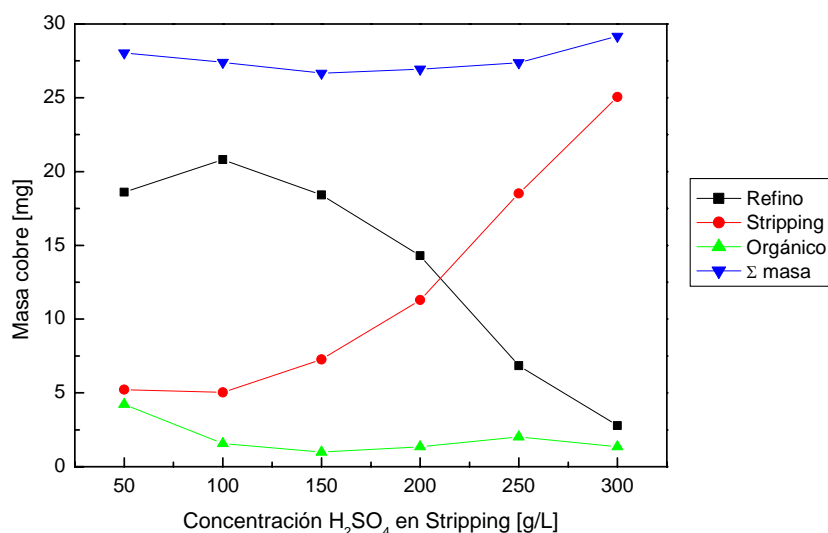


Figura 17: Balance de masa del metal tras la ruptura de la emulsión en función de la variación de la concentración de ácido en la solución de retroextracción.

La línea en azul representa la suma de las concentraciones del metal en las tres fases y debiera corresponder exactamente al contenido inicial de Cu(II) en la solución de alimentación. Podemos indicar que con bastante aproximación se cumple un balance de masa para el metal, sin perjuicio que en el funcionamiento de la MLE ocurren fenómenos de “swelling” y ruptura de emulsiones que sumados a transporte por osmosis, provocan la difusión de agua entre ambas fases acuosas y que producen una distorsión en estos resultados. Estas dificultades de operación en esta metodología de MLE deben ser controladas en la práctica y limitadas a valores no superiores al 1 o 2% y han sido objeto de estudio de este grupo de investigación en trabajos anteriores^{7,34}.

Los resultados alcanzados en esta parte de esta Memoria permiten comprobar las ventajas de emplear la tecnología de Membranas Líquidas Emulsionadas en la recuperación

y/o remoción de iones metálicos desde soluciones diluidas. Es una metodología que presenta varias ventajas de operación y que considera la alta selectividad de los extractantes empleados en procesos de Extracción por Solventes (SX) combinados con las ventajas de funcionamiento de las dobles emulsiones de alta capacidad de tratamiento de grandes volúmenes con una drástica reducción de inventarios de reactivos y tamaño de planta.

El mecanismo de permeación de los iones metálicos a través de la membrana líquida corresponde a “**fenómeno de transporte de masa con reacción química**” el cual ya ha sido postulado en trabajos anteriores y se basaría en 1) la difusión del ión metálico desde la solución acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las MLE, 2) una segunda etapa de formación del complejo metal/extractante mediante reacción interfacial en la interfase externa de la MLE y 3) una posterior difusión del complejo metal-extractante a través de la fase orgánica hacia la fase acuosa interna de la MLE. 4) Seguidamente ocurriría la ruptura del complejo metal-extractante en la interfase interna de las MLE debido al contacto con la solución ácida donde se regenera el extractante y se libera el metal a la solución acuosa aceptora interna para 5) finalmente permitir su difusión hacia el seno de la fase acuosa aceptora donde se iría concentrando ^{35,36}.

4.2. Extracción de cadmio mediante microcápsulas con Alamine 336

En esta parte de esta memoria se estudió la extracción del ión Cd(II) desde soluciones acuosas mediante la metodología de microencapsulación de extractantes. En particular, se sintetizaron matrices poliméricas empleando los monómeros estireno y divinilbenceno. Hemos procedido a separar los resultados alcanzados de acuerdo a: a) síntesis de microcápsulas, b) análisis del contenido del extractante amínico adsorbido en las microesferas y c) pruebas metalúrgicas de adsorción del metal en las MC.

4.2.1. Síntesis de microcápsulas con Alamine 336

En el caso de la síntesis mediante el método químico radicalario, el rendimiento de la síntesis de las microcápsulas (RSMc) se estableció de acuerdo al porcentaje de producción de ellas a través de la expresión indicada en la siguiente ecuación:

$$RSMc(\%) = \left[\frac{M_{ob}}{M_{in}} \right] \times 100 \quad (6)$$

donde M_{ob} es la masa obtenida durante la polimerización y M_{in} corresponde a la suma de todos los componentes iniciales empleados en la preparación de las microcápsulas, es decir la suma de las masas de los monómeros, el iniciador y los extractantes. En la Tabla 2 se presentan los resultados alcanzados bajo las distintas condiciones experimentales de preparación de las MC. Básicamente se varió el contenido del extractante a encapsular, observándose que el rendimiento de producción de MC decreció cuando se incrementó la cantidad de Alamine 336 por sobre 2,0 g respecto al contenido de los monómeros.

Tabla 2: Síntesis de microcápsulas con Alamine 336 mediante polimerización in situ.

Estireno [g]	DVB (80%) [g]	Iniciador [g]	Tolueno [g]	Alamine 336 [g]	M_{ob} MC [g]	RSMc [%]
1,87	2,39	0,9131	7,17	0	2,27	48,35
1,95	2,38	0,9085	7,11	0,54	2,61	49,22
1,92	2,35	0,9104	7,35	1,20	2,58	43,65
1,88	2,35	0,9095	7,08	1,86	3,26	49,93
1,90	2,40	0,9097	7,06	2,35	2,00	28,22
1,98	2,37	0,9087	7,09	3,00	1,89	24,28

Desde el punto de vista experimental, el procedimiento de preparación de las microesferas mediante el método de polimerización *in situ* es muy sencillo y no requiere de un equipo complejo. En estos experimentos, y en base a resultados previos de este grupo de trabajo, se mantuvo constante la proporción entre estireno y divinilbenceno²²⁾. Una mayor fracción de estireno conduce inevitablemente a una pérdida de él o su polímero durante la reacción de polimerización dado que este compuesto y su polímero presentan un grado de solubilidad en tolueno, el solvente empleado en el proceso.

Paralelamente se prepararon microcápsulas mediante el método físico, el rendimiento de la síntesis de las microcápsulas (RSMc) se estableció de acuerdo a la expresión indicada en ecuación 6, donde la M_{ob} es la masa obtenida durante la polimerización y en este caso M_{in} es la suma de las masas del polímero (poliestireno) y extractante, correspondiente a los componentes iniciales empleados en la preparación de las MC por este método.

Tabla 3: Síntesis de microcápsulas con Alamine 336 mediante evaporación de solvente.

Relación polímero:extractante	Poliestireno [g]	Alamine 336 [g]	M_{ob} M.C. [g]	RSMc [%]
1:1	1,00	1,00	1,64	82,0
1:2	1,07	2,03	1,34	43,2

En la Tabla 3 se puede apreciar que un alto rendimiento de síntesis de microcápsulas (82 %) cuando se utilizó la relación 1:1 polímero/extractante, superior incluso a los rendimientos obtenidos por el método químico. Una mayor proporción de extractante condujo a un decremento en la síntesis de microcápsulas debido probablemente a pérdida de material por formación de aglomeraciones en él. Sería particularmente sensible la producción de MC por este método de evaporación del solvente al uso de un reactor apropiado y adaptable en función de mayores masas de reactantes a emplear.

4.2.2. Determinación del contenido de Alamine 336 en las microcápsulas

a) Microcápsulas con Alamine 336 obtenidas por el método químico: de acuerdo a lo indicado en la sección experimental de esta memoria, las microcápsulas polimerizadas fueron filtradas al vacío y lavadas con agua destilada siendo finalmente secadas por contacto con aire a temperatura ambiente. Una porción de 0,2 g de estas MC, fueron puestas en contacto con 20 mL de tolueno. Luego esta suspensión se dividió en alícuotas de 5 mL a las cuales se les agregó 20 mL de tolueno y 10 mL de anhídrido acético, las cuales fueron tituladas. Tal como se indicó anteriormente, la determinación del extractante amínico efectuó mediante titulación potenciométrica con una solución HClO_4 0,01 N.

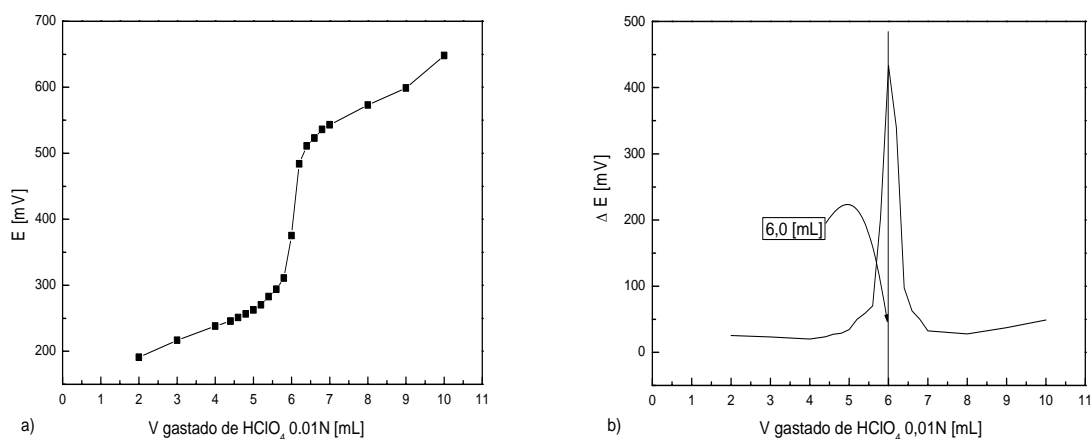


Figura 17: a) Curva de titulación potenciométrica y b) de la derivada para MC por método químico.

b) Microcápsulas con Alamine 336 obtenidas por el método físico: Las MC obtenidas se filtraron, fueron lavadas y secadas de igual manera que para aquellas obtenidas por el

método químico. Luego se tomo una porción de 0,5 g y se agrego 20 mL de tolueno lográndose su disolución en él, en aproximadamente 30 minutos. A continuación, se separaron alícuotas de 3 mL de esta solución y se le agrego 20 mL de tolueno y 10 mL de anhídrido acético, procediendo posteriormente a titularlas con HClO₄ 0,01 N.

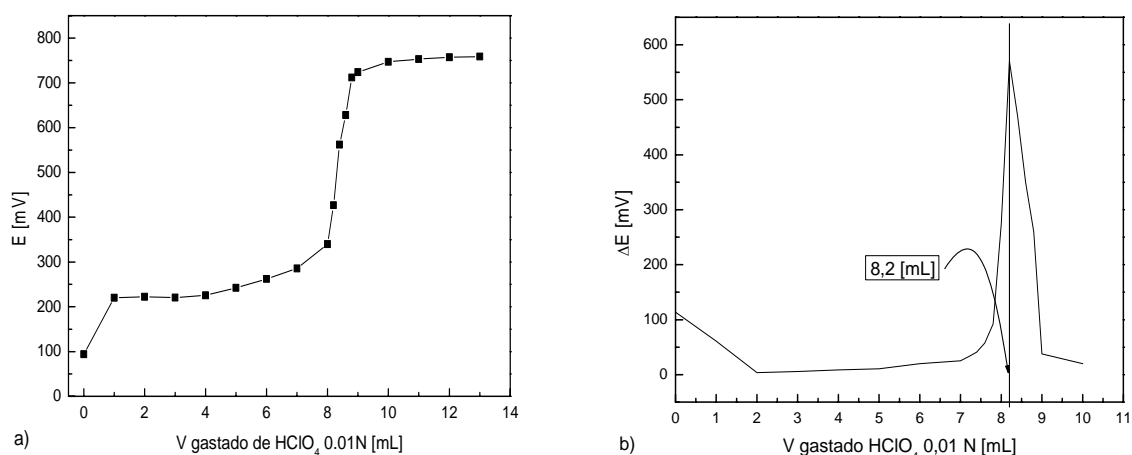


Figura 18: a) Curva de titulación potenciométrica y b) de la derivada para MC por método físico.

Se puede ver en ambos casos (Figuras 18a y 19a) en forma clara el punto de inflexión en las curvas, sin embargo con el propósito de lograr un grado más alto de certeza, se graficó para cada una de ellas la primera derivada. En los gráficos de las derivadas (Figuras 18b y 19b), se aprecian claramente los puntos exactos de inflexión correspondiendo a 6,0 mL y 8,2 mL respectivamente. Los resultados de la titulación se muestran resumidos a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4: Contenido de extractante Alamine 336 en MC mediante métodos químico y físico.

Método	Alamine 336 [mg /g MC]	Alamine 336 [moles/g MC]	% Alamine 336/ Microcápsula	% Alamine 336 inicial microencapsulado
Químico	316,2	$8,07 \cdot 10^{-4}$	31,6%	64,6%
Físico	428,6	$1,09 \cdot 10^{-3}$	42,9%	64,3%

Se observa que la cantidad de extractante (mg o moles) por gramo de MC es superior en las obtenidas por el método físico. Lo mismo se puede apreciar respecto al “% de extractante en la microcápsula” el cual corresponde a la relación entre la cantidad de

extractante determinado en la MC respecto de la masa total de la microesfera. En la última columna se aprecian similares resultados relativos al % de extractante microencapsulado calculado respecto a la masa inicial de Alamine 336 agregada al inicio de la polimerización o su disolución en el solvente clorado. Es decir, el rendimiento de encapsulación sería similar, pero el método de evaporación del solvente generaría MC de mayor volumen y masa en comparación a las obtenidas por el método químico.

Seguidamente, se procedió a fotografiar las microcápsulas obtenidas mediante un microscopio Carl Zeiss Axiostar Plus. En las Figura 19 se presentan las imágenes obtenidas de las microcápsulas preparadas por el método químico, empleando un aumento de 5 y 40 veces respectivamente, observándose que poseen claramente una forma esférica presentando una variada distribución de tamaño.

A su vez, las imágenes que se presentan a continuación en la Figura 20, corresponden a microcápsulas preparadas por el método físico mediante evaporación de solvente. Se aprecia igualmente una forma esférica aunque más irregular y también una variada distribución de tamaño, siendo claramente más opacas, de una superficie más densa.

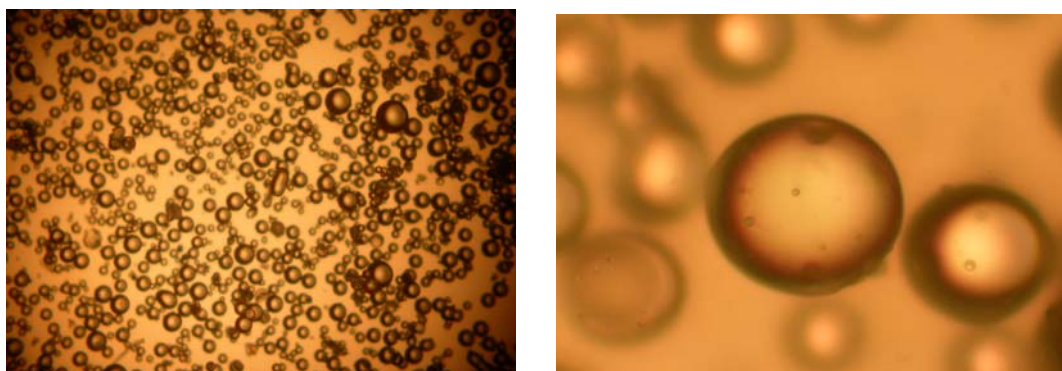


Figura 19: Fotografías de MC metodo químico: izquierda aumento de 5X, derecha aumento de 40X.

La diferencia podría explicarse por su conformación en base a poliestireno, un polímero de estructura lineal, que conduciría a la formación de microcápsulas tipo ovillo, mucho más compacta que las microcápsulas de PDVB-PE. Estas últimas en cambio, presentarían una estructura entrecruzada de red tridimensional, característica a la cual se atribuye su alta porosidad, la cual permitiría el paso de la luz.

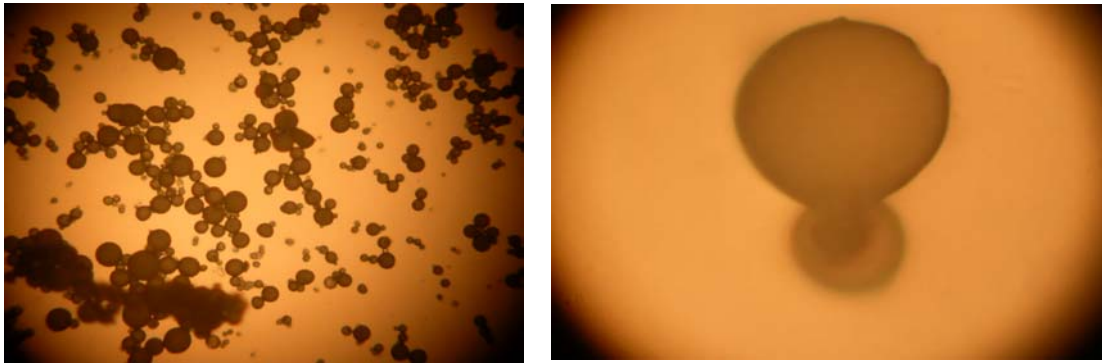


Figura 20: Fotografías de MC método físico: izquierda aumento de 5X, derecha aumento de 40X.

4.2.3. Selectividad de extracción de metales mediante MC con Alamine 336

Se realizaron diversas pruebas metalúrgicas de extracción y selectividad en las cuales se contactaron 0,2 g de microcápsulas obtenidas tanto por el método químico como por el método físico, con soluciones ácidas (20 mL) de cadmio, cinc y cobre de concentraciones variables entre 50 y 120 mg/L. Se efectuaron pruebas en un rango de pH inicial variable entre 1 y 5 durante 24 horas a 30°C en el agitador orbital indicado anteriormente. La mitad de los experimentos se realizaron en medio HCl y la otra en medio H₂SO₄.

El transporte de los metales desde las soluciones que los contienen hacia la microcápsula y su secuencial 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. Con tal propósito, se procedió a analizar las concentraciones de los metales en la fase acuosa de alimentación y las también las que se iban produciendo en el tiempo en las muestras del refino (alimentación empobrecida en el metal).

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

$$E \text{ (\%)} = \left[\frac{(C_{M_0} - C_M)}{C_{M_0}} \right] \times 100 \quad [\%] \quad (7)$$

donde C_M representa la concentración del metal en el refino y C_{M₀} representa su concentración inicial en la alimentación. Los resultados obtenidos en estos experimentos se

presentan a continuación en la Figura 21, tanto en medio HCl (a) como en medio H₂SO₄ (b).

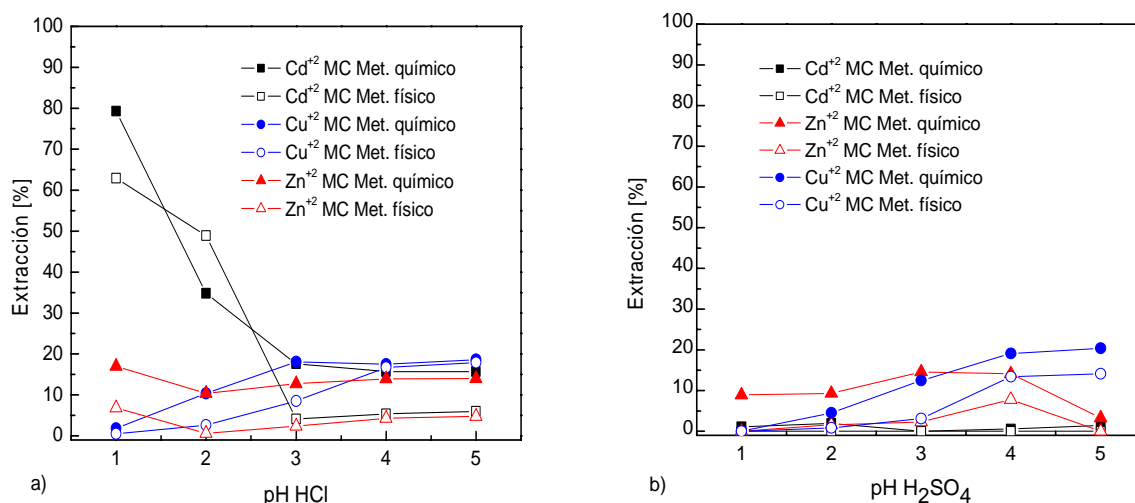
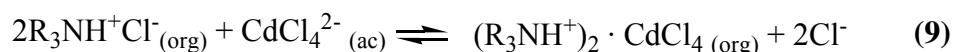
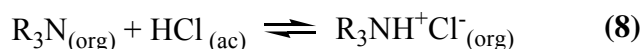


Figura 21: Selectividad de extracción de Cd, Cu y Zn en medio ácido con MC con Alamine 336.

Se observa en las figuras por un lado que la extractabilidad de las microcápsulas hacia los metales no cambia fundamentalmente si estas fueron sintetizadas mediante el método químico o el físico. Por otra parte, es claro que se logra una alta extracción de Cd(II) y alta selectividad hacia este metal respecto a Cu y Zn en particular en las pruebas efectuadas en medio clorhídrico y en condiciones de alta acidez de la solución de alimentación. En cambio en medio sulfúrico, baja la extracción de Cd por el extractante Alamine 336, lo que evidencia que este extractante básico que actúa por formación de pares iónicos en este medio ácido no encuentra especies aniónicas de los metales factibles de extraer. Predominarían las especies catiónicas de los tres metales al estado de Cd²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺. En cambio Cd(II) si es capaz de formar complejos solubles aniónicos con el ión Cl⁻ cuya estructura variaría en función de la razón de concentración Cd(II)/Cl⁻. La especie Cd²⁺ predomina en el rango ácido pero a bajas o nulas concentraciones de ión cloruro, precipitando por sobre pH 7,5. Sin embargo, en el mismo rango ácido, si existe una alta concentración de Cl⁻, la mayor parte del metal se encontrará formando las especies complejas CdCl₄²⁻, la cual es capaz de interactuar con una sustancia básica como este extractante amínico formando un par iónico en el cual una especie orgánica grande y cargada positivamente produciría la extracción de un complejo metálico aniónico grande

hacia el interior de la microcápsula. El mecanismo de extracción ocurriría en dos etapas: en la primera el extractante básico forma la sal de amina por contacto con el medio ácido HCl (Ec. 8) y en la segunda etapa se produciría el intercambio aniónico con el complejo aniónico de Cd(II) de acuerdo al siguiente esquema.



Es decir, el complejo Cd(II)-amina es más estable en fase orgánica que su complejo acuoso con el ión Cl^- posibilitando su extracción. Es claro que ni Cu(II) ni Zn(II) son capaces de formar complejos estables en medio clorhídrico que permitan su extracción por este extractante microencapsulado.

4.2.4. Cinética de extracción de cadmio con microcápsulas con Alamine 336

A partir de los resultados anteriores, se procedió a diseñar una serie de experimentos con el propósito de estudiar la cinética de extracción de Cd(II) con las microcápsulas con Alamine 336. Para esto se pesaron 0,2 g de las microcápsulas cuyas matrices poliméricas estaban constituidas por la mezcla de polidivinilbenceno y poliestireno (PDVB-PE) y se dispusieron en matraces erlenmeyer de 100 mL a los cuales se les agregó 20 mL de solución de cadmio cuya concentración era 72,7 mg/L en medio ácido clorhídrico a pH 1. Los experimentos fueron realizados a 30°C en un baño termostático manteniendo constante la agitación durante el proceso en un agitador orbital. Se tomaron muestras de las soluciones a diferentes tiempos de forma de poder medir el contenido del metal en ellas. Los resultados se presentan en la Figura 22. Se aprecia en ella que el equilibrio de extracción se alcanza rápidamente, en tiempos inferiores a los 5 minutos lo que permite obtener una cinética global de proceso muy alta, afectando positivamente los ciclos de extracción. Estos resultados son consistentes con la alta cinética de respuesta que este extractante presenta en experimentos realizados en extracciones líquido-líquido³⁷⁾ y en experiencias empleando la metodología de membranas líquidas emulsionadas³⁸⁾, confirmando que el uso de esta tecnología de microencapsulación de extractantes conjuga la estabilidad y menor requerimiento de extractante de las MC con la alta cinética de los procesos SX. Además las

MC son fáciles de separar de la solución refino mediante simple decantación o filtración, además de poder emplearlas en columnas permitiendo la continuidad del proceso.

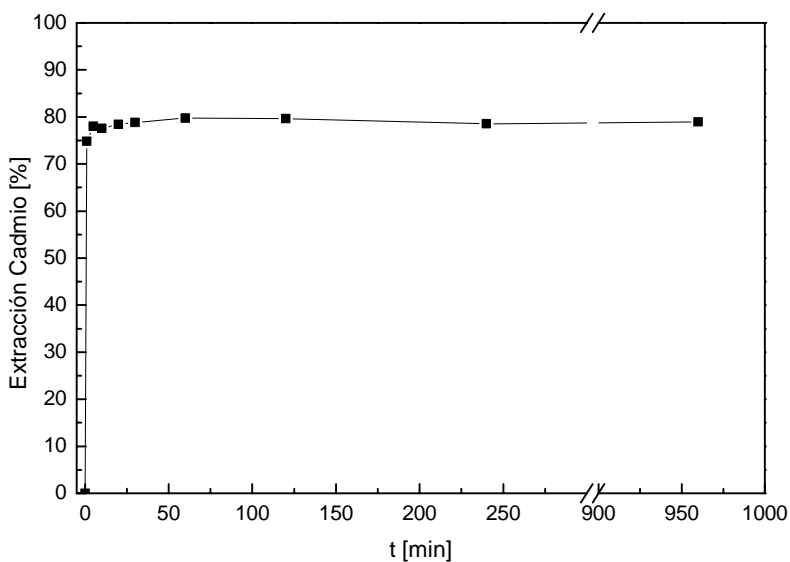


Figura 22: Cinética de extracción de Cd en HCl a pH 1 con MC obtenidas por método químico.

4.2.5. Efecto de la cantidad de extractante sobre la producción de MC y sobre la extracción del metal.

Se estudió el efecto de la cantidad de extractante Alamine 336 microencapsulado sobre el grado de extracción de cadmio en experimentos realizados en medio clorhídrico a pH 1. Tal como había sido indicado en la sección 4.2.1 el rendimiento en producción de microcápsulas disminuye a medida que aumenta la proporción del extractante básico en la preparación de ellas, debido probablemente a saturación de la superficie de las microesferas por exceso de la amina sin reaccionar lo que genera una aglomeración de las MC y obstruye los poros activos de ellas. En la Figura 23 se puede apreciar una baja cercana incluso a un 50% en el rendimiento de producción de microesferas al variar el contenido de extractante entre 0 y 3 gramos de Alamine 336 respecto a cantidades constantes de los otros compuestos que participan en su síntesis confirmando lo anteriormente mencionado. Junto al problema de aglomeración se produce además una pérdida de la forma esférica definida de las MC, lo que dificulta el manejo y separación de ellas durante la filtración del medio de reacción y durante su filtración de la solución refino en las pruebas metalúrgicas de adsorción de metales.

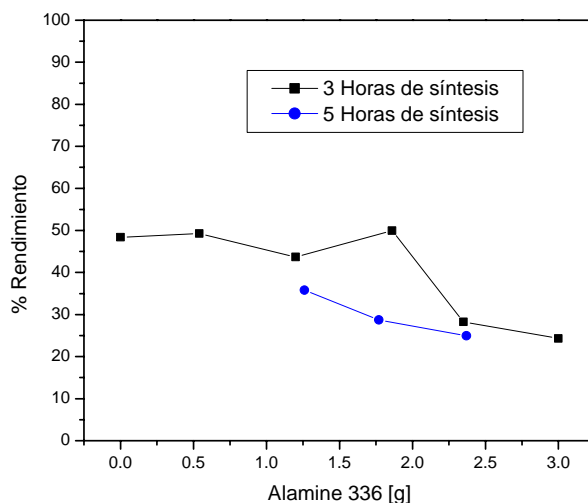


Figura 23: Efecto de la masa de Alamine 336 empleada en la síntesis de microcápsulas.

En la Figura 23 se observa el efecto del aumento de la masa del extractante Alamine 336 en la microcápsula sobre la extracción del metal, en experimentos realizados con soluciones de Cd(II) de 50, 100 y 150 mg/L, todas ellas en medio clorhídrico fuertemente ácido (pH 1).

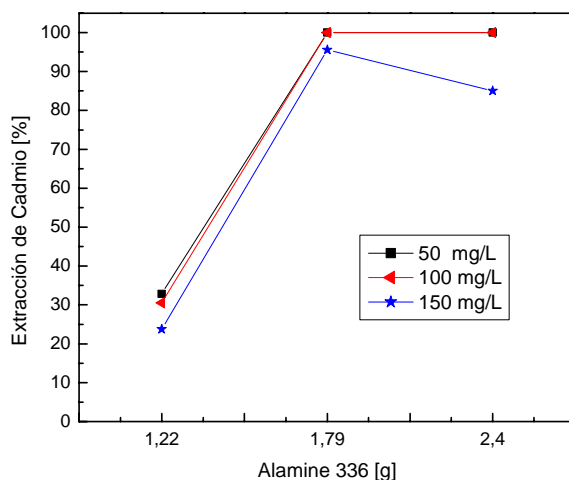


Figura 24: Efecto de la masa de Alamine 336 usada en la síntesis de MC sobre la extracción de cadmio.

Se observa en la figura que la extracción del metal se incrementa considerablemente con el aumento de extractante en la MC confirmando que la reacción química del metal con

la amina en la interfase de la microesfera se constituye en una etapa determinante del proceso. Por un lado bajo ciertas condiciones experimentales, la extractabilidad del metal varía en función de la acidez, en virtud de la estabilidad del complejo Cd-Amina, pero además es posible que uno de los reactantes se convierta en el reactivo limitante, requiriéndose una mayor molaridad del extractante en las MC en función del contenido del metal en la alimentación. Sin embargo, y tal como se dijo anteriormente, no se puede intentar encapsular cantidades en exceso de extractante en la MC dado el efecto sobre la morfología de ellas y la posibilidad de la aglomeración entre ellas lo que afecta la separación de éstas en la etapa de filtración.

4.3. Extracción y separación de Zn y Cu con microcápsulas preparadas con PC-88A

4.3.1. Preparación de las microcápsulas

Una de las separaciones más interesantes en la práctica hidrometalúrgica es la separación de bajos contenidos de cinc desde soluciones de cobre. De hecho es posible lograr esta separación mediante extracción líquido-líquido en reactores del tipo “mezcladores-decantadores”, pero constituye una solución económicamente rentable cuando se manejan altas concentraciones de al menos uno de los iones metálicos.

En esta parte del estudio se realizaron diversos experimentos de extracción y selectividad de Zn(II) y Cu(II) desde soluciones ácidas y se analizaron las correspondientes isothermas de adsorción mediante microcápsulas preparadas con el compuesto ácido PC-88A, un extractante alquilfosfónico cuya estructura se muestra en la Figura 5 de esta memoria. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de 1000 mL donde las MC se sintetizaron mediante polimerización radicalaria *in situ* conformando la matriz polimérica con estireno y divinilbenceno empleando peróxido de benzoílo como iniciador y tolueno como solvente. En la Tabla 5 se presentan las condiciones generales empleadas en la preparación de ellas.

A continuación se determinó la cantidad de extractante adsorbido en las microesferas mediante titulación potenciométrica con NaOH 0,05 M determinándose que retenían $1,18 \times 10^{-3}$ moles de PC-88A por gramo de microcápsula, habiéndose logrado microencapsular el 82,9 % del extractante empleado en la síntesis.

Tabla 5: Condiciones de preparación de MC con PC-88A mediante el método químico.

Tolueno	17,65 g
Iniciador (peróxido de benzoílo)	2,281 g (11,6%)
Extractante (PC-88A)	5,94 g (30,1%)
DVB (80%)	10,02 g (40,7%)
Estireno	1,46 g (17,6%)
Masa inicial teórica	19,701 g
Masa final síntesis	17,56 g
Rendimiento	89,13 %

4.3.2. Estudio de extracción y selectividad de cinc y cobre

Se realizaron diferentes pruebas metalúrgicas de extracción y selectividad de ambos metales con las microcápsulas obtenidas. En cada experimento se contactaron 0,2 g de MC con 20 mL de soluciones ácidas de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a pH 3, 4 y 5 por 24 horas a 30°C en el agitador orbital (190 ciclos/min). En unos experimentos se mantuvo constante la concentración de cinc (100 mg/L) y se varió el contenido de cobre entre 0 y 150 mg/L. En otro conjunto de experiencias se mantuvo constante el contenido de cobre en 100 mg/L y se varió el de cinc entre 0 y 150 mg/L. Los resultados se pueden observar en las Figuras 25 y 26.

Se aprecia en ellas que se logra en todos los casos una alta selectividad de extracción hacia Zn(II) con respecto a Cu(II), resultado que también es coherente con la actividad de este extractante alquilfosfónico observada en experimentos de extracción líquido-líquido. Los complejos Zn-PC-88A son muy estables prácticamente en todo el rango ácido, a excepción de soluciones extremadamente ácidas (pH < 2), en cambio la factibilidad de complejar cobre por este extractante sólo se da en ausencia de otros iones metálicos en solución, donde el intercambio catiónico con los iones Cu(II) es de todos modos limitado. Se observa que en general se obtuvieron remociones de Zn(II) superiores al 90% disminuyendo sólo cuando el contenido de este metal superaba los 100 mg/L, nivel en el cual se precisa de una mayor cantidad de microcápsulas dada la capacidad de carga del compuesto fosfónico. La estequiometría de la reacción química de extracción de PC-88A con Zn(II) se ha estudiado anteriormente en este grupo de investigación y bajo ciertas condiciones se requieren de 4 moles de extractante por ión-gramo de metal, tal como se aprecia en la ecuación 4 de esta memoria ²⁾. La molecularidad de la reacción varía a menores concentraciones de cinc en solución y también a mayores pH, habiéndose medido

la máxima extracción alrededor de pH 5,0 condición en la cual aún persisten especies catiónicas de este metal extraíbles por el compuesto fosforado por intercambio catiónico.

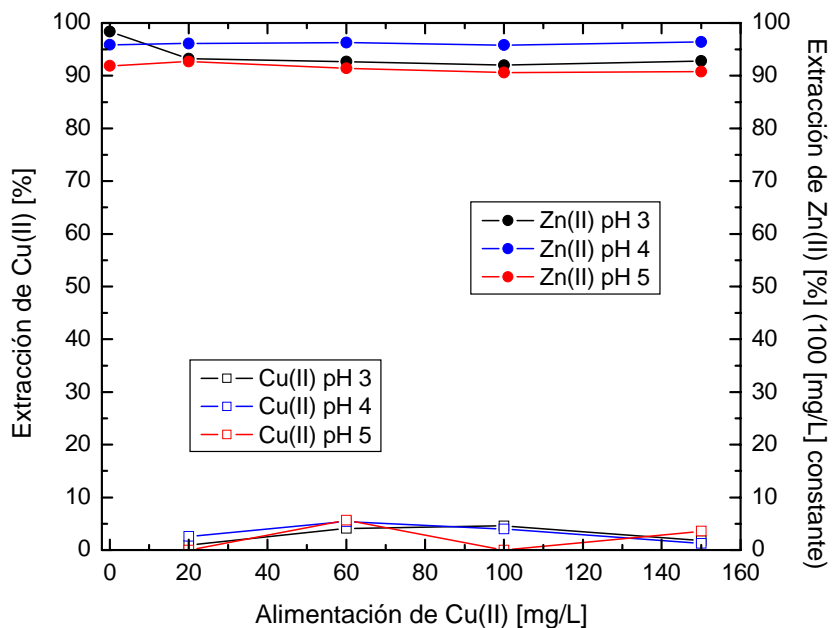


Figura 25: Selectividad de extracción de Zn(II) en medio ácido variando la concentración de Cu(II).

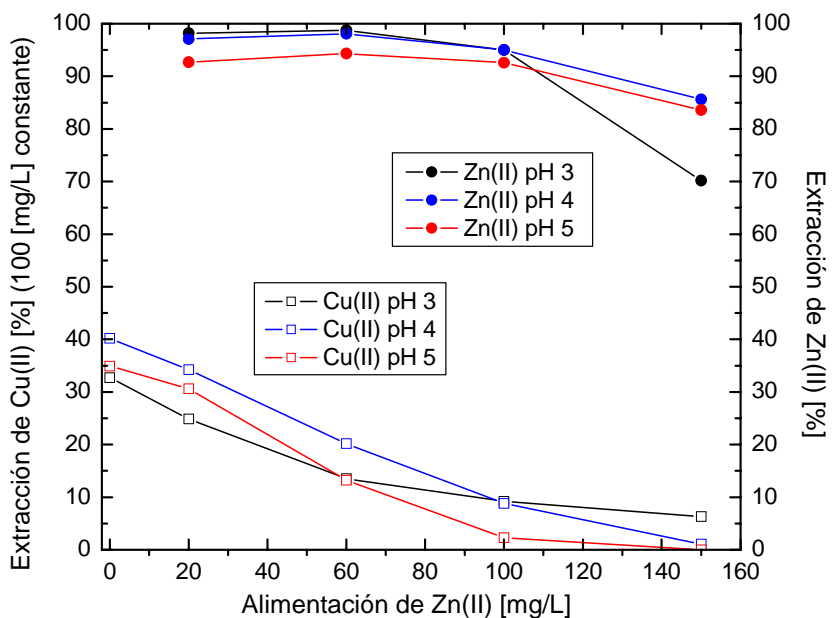


Figura 26: Selectividad de extracción de Zn(II) en medio ácido variando la concentración de este metal.

4.3.3. Isotermas de adsorción de Zn(II) y Cu(II) mediante microcápsulas con PC-88A

Una forma más precisa de evaluar la capacidad de las MC de adsorber los iones metálicos estudiados es a través de las correspondientes isotermas de adsorción. Los equilibrios de adsorción pueden ser descritos por una serie de modelos bien conocidos, los cuales pueden llegar a interpretar los resultados obtenidos bajo las distintas condiciones experimentales empleadas. Algunos de estos modelos matemáticos precisan zonas específicas en el adsorbente para la retención del metal y, en otros casos, se plantean modelos en los que, prácticamente el adsorbato se desplaza sobre el adsorbente. Una evaluación preliminar de los datos de extracción obtenidos permiten sugerir que los conocidos modelos de Freundlich y Langmuir serían los que mejores ajustarían dichos resultados. Se midieron los porcentajes de adsorción de cada metal en cada uno de los experimentos y a partir de las concentraciones en equilibrio de ellos en los refinados de extracción se construyeron las isotermas de adsorción de acuerdo a los modelos señalados. El modelo de Freundlich, uno de los más prácticos y aplicable a variados procesos de adsorción a escala industrial (menos idealizados), se basa en la siguiente ecuación:

$$q = k_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (10)$$

donde q representa la cantidad de metal adsorbido [mmol/g MC], C_{eq} su concentración en equilibrio en el refino de adsorción y k_F [mmol^{1-1/n} L^{1/n}/ g⁻¹MC] y n [-] corresponden a los coeficientes de Freundlich. Linearizando la ecuación 10 se obtiene la siguiente expresión la cual permite determinar los parámetros de adsorción.

$$\log q = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (11)$$

A su vez el modelo de Langmuir se basa en que la capacidad de adsorción se incrementa constantemente hasta alcanzar un límite, momento en el que se forma una monocapa del adsorbato sobre el adsorbente. Este modelo, que es particularmente válido en adsorciones químicas en superficies porosas y que asume que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas, seguiría la siguiente expresión:

$$q = \frac{q_{\max} \times b \times C_{eq}}{1 + b \times C_{eq}} \quad (12)$$

donde q también representa la cantidad de metal adsorbido [mmol/g MC], b corresponde al coeficiente de afinidad [L/mmol] y q_{\max} es definido como la máxima capacidad de adsorción de la monocapa [mmol / g MC]. Linearizando la expresión de la ecuación 12, se obtiene la siguiente ecuación útil para la estimación de los parámetros de adsorción.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \times b \times C_{eq}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (13)$$

En la Figura 27 se presentan las isotermas de adsorción de Zn(II) con las microcápsulas con PC-88A a pH 4,0. Se comparan los valores experimentalmente observados con los calculados a partir de los modelos de Langmuir y Freundlich.

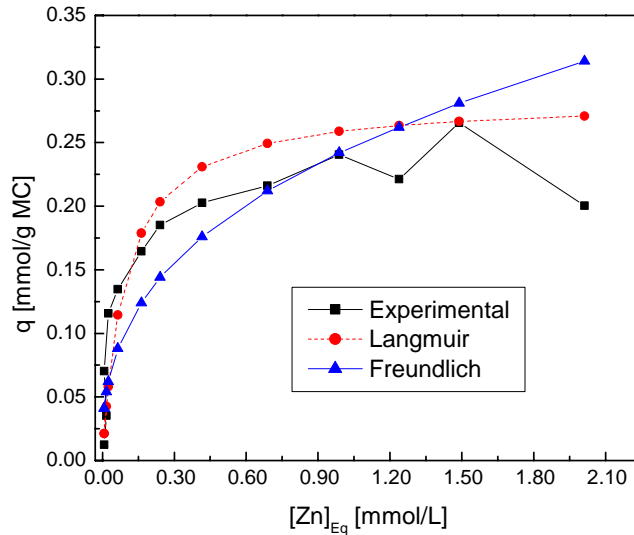


Figura 27: Isotermas de adsorción de Zn(II) en microcápsulas con PC-88A a pH 4.

La Figura 28 ilustra las isotermas de adsorción a pH 2,0 de Cu(II) con PC-88A microencapsulado en las matrices poliméricas de divinilbenceno y estireno. De ambas figuras se desprende por un lado que se confirma una clara mayor adsorción de cinc respecto de cobre y que para ambos metales, ambos modelos de adsorción ajustan

razonablemente bien los datos experimentales obtenidos en particular en las primeras partes de las curvas, es decir a bajas concentraciones en equilibrio de los metales, corroborando que bajo estas condiciones experimentales prevalece la formación de una monocapa del adsorbato sobre la superficie porosa de las microesferas.

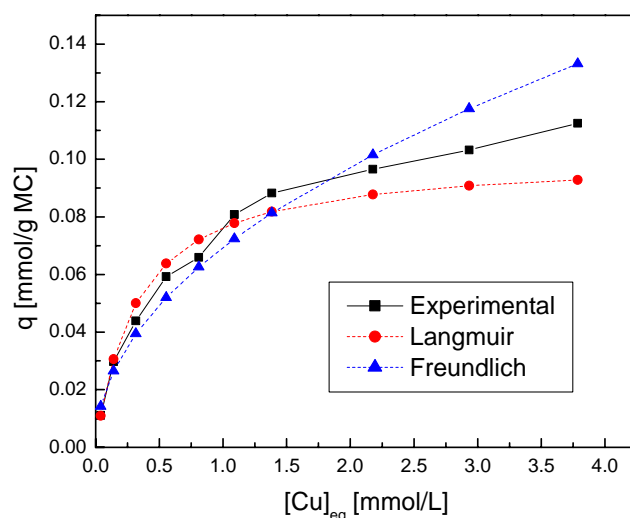


Figura 28: Isotermas de adsorción de Cu(II) en microcápsulas con PC-88A a pH 2.

A partir de los valores experimentales de ambas figuras y utilizando las expresiones de las ecuaciones 11 y 13 se determinaron las constantes de adsorción para ambos modelos. En la Tabla 6 se presentan los valores calculados corroborándose una mayor selectividad de adsorción de Zn(II) respecto de Cu(II), al comparar la obtención de tanto a) una mayor máxima capacidad de adsorción de la monocapa (q_{max} del modelo de Langmuir) como b) de una mayor constante de Freundlich (k_F) para el primer metal.

Tabla 6: Parámetros de adsorción de Langmuir y Freundlich de Zn y Cu con MC con PC-88A.

Modelo de Adsorción	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} [mmol/g MC]	b [L/mmol]	R^2	K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n	R^2
Cu ⁺²	0,1007	3,1238	0,9982	0,0694	2,0421	0,9809
Zn ⁺²	0,2837	10,5294	0,7560	0,2426	2,7250	0,8380

5. CONCLUSIONES

En esta Memoria de título se realizó un estudio comparativo de extracción de metales desde soluciones acuosas ácidas mediante 1) membranas líquidas emulsificadas y 2) mediante microencapsulación de extractantes. A partir de los resultados experimentales obtenidos y de su discusión, es posible concluir lo siguiente:

1) Respecto a la extracción de cobre y cinc mediante MLE:

a) Podemos indicar que las extracciones de los metales fueron mayores cuando se empleó un mayor contenido de ácido en el “licor de *stripping*” y que se requiere un mínimo de 1 % de Span-80 en la MLE para estabilizarla. Se logró concentrar 5 y 7 veces los niveles de Cu(II) y Zn(II) en el “licor de *stripping*” tras 3 contactos sucesivos de una misma fracción de emulsión primaria con soluciones frescas de alimentación.

b) Se logró romper muy eficientemente las emulsiones obtenidas mediante un coalescedor electrostático. La variable fundamental resultó ser el aumento del voltaje (hasta 6.800 volts), aunque un mayor contenido de Span-80 en la preparación de la emulsión primaria dificulta su ruptura. Ni la distancia entre los electrodos ni la fuerza ácida de la solución de *stripping*, afectaron marcadamente la ruptura.

c) A diferencia de las emulsiones preparadas con LIX-860 N-IC, la ruptura de las emulsiones con D2EHPA fue afectada por la velocidad de agitación empleada para preparar la emulsión primaria, observándose una mayor dificultad de rompimiento de la emulsión al aumentar esta variable lo que provoca una disminución en el tamaño de gota obtenida.

d) Se midió un alto cumplimiento del balance de masa del metal en las tres fases del proceso tras la formación de la doble emulsión y su posterior ruptura. Se determinó que el contenido del metal en la fase orgánica tiende a un valor muy bajo, confirmando el papel de esta solución de ser sólo una membrana líquida o “barrera” del proceso.

2) Respecto a la extracción de cadmio mediante MC con Alamine 336:

a) Se puede concluir que la producción de microesferas decrece cuando se incrementa la cantidad de extractante a retener tanto en aquellas preparaciones por el método químico como por el método físico. Ambos tipos de microcápsulas presentaron una forma esférica y con una variada distribución de tamaño al observarlas al microscopio.

b) Se analizó el contenido de la amina en la MC, mediante titulación potenciométrica con una solución de ácido perclórico, obteniéndose una leve mayor retención del extractante en las microcápsulas obtenidas por el método físico ($1,09 \cdot 10^{-3}$ mol / g MC) respecto a las obtenidas por el método químico ($8,07 \cdot 10^{-4}$ mol / g MC).

c) Las MC con Alamine 336 presentaron una alta selectividad de extracción de cadmio en medio cloruro respecto a cobre y cinc, debido probablemente a la alta posibilidad de formar complejos de este metal del tipo $CdCl_4^{-2}$, factibles de ser extraídos por el extractante intercambiador de aniones. La extracción del metal se favoreció con el aumento del extractante retenido en la matriz polimérica.

3) Respecto a la extracción y separación de cinc y cobre con microcápsulas preparadas con PC-88A es posible concluir lo siguiente:

a) Se logro un alto rendimiento de producción de MC con este extractante por el método químico.

b) En todo el rango de acidez estudiado se obtuvo una altísima selectividad hacia cinc con respecto de cobre.

c) Se analizaron las isotermas de adsorción de estos metales en las MC mediante los modelos de Freundlich y Langmuir, determinándose los respectivos parámetros de adsorción, corroborándose una mayor selectividad de extracción de Zn respecto a Cu.

Como conclusión global, podemos indicar que las dos metodologías estudiadas (MLE y MCEX) resultan ser muy promisorias y eficientes en su aplicación en la extracción y/o remoción de iones metálicos desde soluciones acuosas ácidas diluidas. Estudios complementarios de ambas metodologías se siguen estudiando en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Johnson, D. and Hallberg, K., "Acid mine drainage remediation options: A review", *Sci. Total Environ.*, 338, 3, (2005).
2. Valenzuela, F., Cabrera, J., Basualto, C. and Sapag, J., "Separation of zinc ions from an acidic mine drainage using a stirred transfer cell-type emulsion liquid membrana contractor", *Separation Science and Tecnology*, 42, 363-377, (2007).
3. Loredó, J., Pereira, A., Ordoñez, A., "Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain)", *Environ. Int.*, 29, 481-491, (2003).
4. Basadella, E., Vázquez, P., Lucolano, F. and Caputo, D., "Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH", 313 (2), 574, (2007).
5. Inglezakis, V., Grigoropoulou, H., "Modelling of ion exchange of Pb^{+2} in fixed beds of clinoptilolite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 61, 273-282, (2003).
6. Kinochita, T., Akita, S., Nii, S., Kawaiyumi, F., Takahashi, K., "Solvent extraction of galium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues", *Sep. Purif. Technol.*, 37 (2), 127-133, (2004).
7. Valenzuela, F., Auspond, J., Basualto, C., Tapia, C. And Sapag, J., "Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent", *Chem. Eng. Res. And Desing*, 83 (A3), 247-255, (2005).
8. Ura, P., Prakorn, R. and Weerawat, P., "Purely extraction and separation of mixture of cerium(IV) and lanthanum(III) via hollow fiber supported liquid membrane", *J. Ind. Eng. Chem.*, 11, 926, (2005).

9. Juang, R. and Lin, K., "Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes", *Colloids Surface A*, 238, 1939, (2004).
10. Rezvanianzadeh, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Ashtari, P. and Ghannadi, M., "Highly selective and efficient membrane transport of molybdenum using Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier", *Sep. Sci. Technol.*, 35, 1939, (2000).
11. Nishima, S., Hirai, T. and Komazawa, I., "The preparation of rare earth phosphate fine particles in an emulsion liquid membrane system", *J. Matter Chem.*, 12, 1053, (2002).
12. Bhowal, A. and Datta, S., "Studies on transport mechanism of Cr(IV) extraction from an acidic solution using liquid surfactant: Equilibrium and kinetic studies", *Separ. Purif. Technol.* 188, 1, (2001).
13. Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures. U.S. Pat. 3.779.907, 1973.
14. Li N., Cahn R., Naden D. and Lai R., "Liquid membrane processes for copper extraction", *Hidrometallurgy*, 9, 277-305, (1983).
15. 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).
16. Yang W. W., Luo G. S., Gong X. C., "Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336", *Separ. Purif. Technol.*, 43, 175-182, (2005).

17. Yang W. W., Luo G. S., Wu F. Y., Chen F. and Gong X. C., "Di-2-ethylhexil phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules", *Reactive & Functional Polymers*, 61, 91-99, (2004).
18. Kamio E. and Kondo K., "Separation of rare metals ions by a column packed with microcapsules containing an extractant", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3669-3675, (2002).
19. Kamio E., Matsumoto M. and Kondo K., "Uptakes of rare metal ionic species by a column packed with microcapsules containing an extractant", *Separ. Purif. Technol.*, 29, 121-130, (2002).
20. Kamio E., Matsumoto M., Valenzuela F. and Kondo K., "Sorption behavior of Ga(III) and In(III) into a microcapsules containing long-chain alkylphosphonic acid monoester", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2266-2272, (2005).
21. Kamio, E., Fujiwara, Y., Matsumoto, M., Valenzuela, F. And Kondo, K., "Extraction rate of Lanthanides with Extractant Impregnated Microcapsule" *Chem. Eng. Journal*, accepted to be published on 2007.
22. Valenzuela, F., Yazdani-Pedram, M., Araneda, C., Basualto, C., Kamio, E. Kondo, K., "Zn(II) and Cu(II) uptake from acid solution with microcapsules containing a non-specific alkyl phosphonic extractant" *J. Chil. Chem. Soc.*, 50 (4), 711-714, (2005).
23. Kamio E. and Kondo K., "Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrane", *Desalination*, 144, 249-254, (2002).
24. Ochoa N. A., Illanes C., Marchese J., Basualto C. and Valenzuela F., "Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) recuperation", *Separ. Purif. Technol.*, 52, 39-45, (2006).

25. Assimopoulou, A., Papageorgiu, V., "Preparation and release studies of alkannin-containing microcapsules", *J. Microencapsulation*, 21 (2), 161-173, (2004).
26. F. Valenzuela, Proyecto Fondecyt N° 1040567, "Desarrollo de un proceso continuo dirigido a la recuperación y descontaminación de metales pesados, desde soluciones ácidas diluidas provenientes de la actividad minera y químico-metalúrgica mediante un sistema extractor basado en membranas líquidas emulsificadas", 2004-2007.
27. Manual Perkin Elmer, "Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry", 1982.
28. Kamio E., Matsumoto M. and Kondo K., "Extraction mechanism of rare metals with microcapsules containing organophosphorus compounds", *J. Chem. Eng.*, 35, 178-185 (2002).
29. Valenzuela, F., Vega, M., Yañez, M. and Basualto, F., "Application of a mathematical for copper permeation from a Chilean mine water through a hollow fiber-type supported liquid membrane", *J. Membrane Science*, 204, 385-400, (2002).
30. Valenzuela, F., Basualto, C., Tapia, C. and Sapag, J., "Application of a hollow-fiber supported liquid membrane technique to the selective recovery of a low content of copper from Chilean mine water", *J. Membrane Science*, 155, 163-168, (1999).
31. Nilsen D. N., Jong B. W. and Stubbs A. M., "Copper extraction from aqueous solution with liquid emulsion membranes: a preliminary laboratory study", *Report of Investigation 9375, Bureau of Mines*.
32. Mostowfi F, Khristov K, Czarnecki J, et al, "Electric field mediated breakdown of thin liquid films separating microscopic emulsion droplets", *Applied Physics Letters*, 90 (18), Art. No. 184102, (2007).

33. Nakashio, F., "Recent advances in separation of metals by liquid surfactant membranes", *J. Chem. Eng. Japan*, 26 (2), 123-133, (1993).
34. Valenzuela, F., Fonseca, C., Basualto, C., Correa, O., Tapia, C. and Sapag, J., "Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method", *Minerals Eng.*, 18, 33-40, (2005).
35. Valenzuela, F., Cabrera, J., Basualto, C. and Sapag, J. "Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane", *Minerals Eng.*, 18, 1224-1232, (2005).
36. Valenzuela, F., Basualto, C., Martinez, C., Sapag, J. and Tapia, C., "Recuperación de Cu(II) desde aguas de mina en un extractor basado en impregnación de membranas líquidas del tipo fibras huecas", *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 42, 229-235, (1997).
37. Takeshita K., Watanabe K., Nakano Y. and Watanabe M., "Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorous extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN", *Hydrometallurgy*, **70**, 63-71, (2003).
38. Basualto, C., Poblete, M., Marchese, J., Ochoa, A., Acosta, A., Sapag, J. and Valenzuela, F., "Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor", *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (7), 1347-1354, (2006).