

UCH-FC  
CD Ambiental  
F363  
C.1

CONFIDENCIAL



**“DESARROLLO DE UN PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN DE  
EFLUENTES PROVENIENTES DE LA CÍAS. MINERAS EL  
TENIENTE Y ANDINA, MEDIANTE EL ESTUDIO DE DIVERSAS  
ALTERNATIVAS FISICOQUÍMICAS A PROBAR”**

Seminario de Título entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

para optar al título de

**QUÍMICO AMBIENTAL**



**ELIZABETH FERNÁNDEZ SEPÚLVEDA**

Director y Patrocinante de Seminario de Título:

M. Sc. Eng. FERNANDO VALENZUELA L.

Mayo, 2004

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN  
SEMINARIO DE TÍTULO

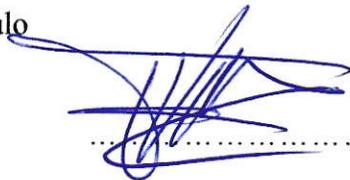
Se informa a la escuela de Pre-grado de la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna:

***Elizabeth del Carmen Fernández Sepúlveda***

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación de la Memoria de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental.

Director y Patrocinante de Seminario de Título

M. Sc. Eng. Fernando Valenzuela L.

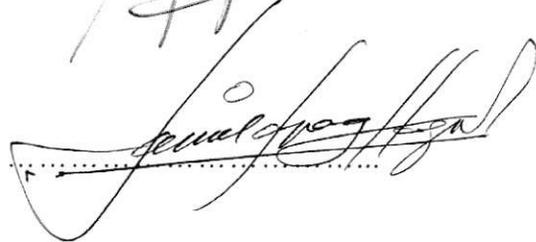


Comisión de Evaluación de Seminario de Título

Ms. Cs. Sylvia Copaja.



Prof. Jaime Sapag-Hagar.



*Con todo mi amor  
a mis padres  
Oscar y Silvia*



**Agradecemos a FONDEF por el apoyo económico brindado a este Seminario de  
Título a través del Proyecto N° D01I1038.**





## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la posibilidad de culminar satisfactoriamente esta importante etapa de la vida.

Al profesor Fernando Valenzuela por guiarme y permitir el desarrollo de este seminario de título en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. A los profesores Carlos Basualto y Cristian Tapia, a Don Miguel y Don Eduardo por la buena disposición de ayudarme cada vez que lo necesité. Igualmente agradezco a Carla Calderón y Miguel Zarzar, por la amistad y el apoyo entregado. En general agradezco a este laboratorio por la buena acogida y el grato ambiente de trabajo.

A los profesores miembros de la comisión de evaluación, profesora Sylvia Copaja, por la confianza, amistad y cariño entregados a lo largo de mi paso por la universidad. Al profesor Jaime Sapag por su cooperación y enseñarme a ser mejor persona cada día.

Agradezco a todos los amigos que me brindaron su cariño y amistad, especialmente a Katherina Orellana y Verónica Vicuña, con quienes pasé largas horas de estudio, y muy buenos momentos. Igualmente agradezco a quienes iniciaron conmigo sus vidas universitarias, a mis amigas incondicionales, Carmen, Mariela y Fabiola.

Por el apoyo y compañía durante el tiempo dedicado a este seminario de título, especialmente por el amor entregado, a Rodrigo.

A mi madre a quien debo todo lo que soy, le agradezco por todo su cariño, por creer en mí y acompañarme en todo momento. Finalmente agradezco muy especialmente a alguien que ya no está conmigo y anhelaba profundamente acompañarme en este momento a mi papá, Oscar.

# ÍNDICE



	Página
<b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Fundamentación Teórica	5
Precipitación Química	5
Adsorción sobre Quitosano	5
Membranas Líquidas Emulsificadas	8
<b>CAPÍTULO II OBJETIVOS</b>	12
Objetivos Generales	12
Objetivos Específicos	12
<b>CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS</b>	13
3.1 Caracterización de las soluciones a tratar	13
3.2 Precipitación Química	14
3.3 Adsorción sobre Quitosano	16
a. Remoción de iones metálicos en reactor discontinuo	17
b. Remoción de iones metálicos en reactores continuos	18
3.4 Membranas Líquidas Emulsificadas	19
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	25
4.1 Caracterización de las soluciones a tratar	25
4.2 Precipitación Química	26
4.2.1 Pruebas de precipitación con el RIL El Teniente	26
4.2.2 Pruebas de precipitación con el RIL Andina	29
4.3 Adsorción sobre Quitosano	32
4.3.1 Remoción de iones metálicos en reactor discontinuo	32



a. Efecto del pH de la solución a tratar	32	
b. Efecto de la naturaleza y masa del quitosano	34	
c. Efecto tiempo de reacción	37	
d. Efecto tamaño de partícula	38	
4.3.2 Remoción de iones metálicos en reactores continuos	40	
a. Influencia de la velocidad volumétrica del RIL en la columna	40	
b. Saturación, desorción y reutilización de una columna de quitosano	43	
4.4 Membranas Líquidas Emulsificadas	51	
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO</b>	63
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	66
<b>CAPÍTULO VII</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	70
<b>ANEXOS</b>		91
Anexo I	Parámetros de E.A.A.	91
Anexo II	Cálculos desarrollados.	92
Anexo III	Tablas de datos experimentales.	95

## ÍNDICE DE FIGURAS



	Página
Figura 1 Estructura de la quitina	7
Figura 2 Estructura del quitosano	7
Figura 3 Transporte de un metal a través de una membrana líquida	11
Figura 4 Estructura del extractante LIX 860 N-IC	20
Figura 5 Estructura del surfactante Span 80	21
Figura 6 Celda agitada	22
Figura 7 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con CaO	26
Figura 8 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 2M	27
Figura 9 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2M	28
Figura 10 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con CaO	29
Figura 11 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 1M	29
Figura 12 Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1M	30
Figura 13 Efecto del pH sobre la remoción de Cu con quitosano Sigma	33
Figura 14 Efecto del pH sobre la remoción de Zn con quitosano Sigma	33
Figura 15 Efecto de la naturaleza del quitosano sobre la remoción de Zn	34
Figura 16 Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente a pH 4	36
Figura 17 Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina	36
Figura 18 Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn presentes en	37

	RIL El Teniente a pH 4	
Figura 19	Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina	38
Figura 20	Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente a pH 4	39
Figura 21	Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina	39
Figura 22	Efecto de la velocidad de flujo del RIL El Teniente sobre la remoción de Cu en un sistema continuo	41
Figura 23	Efecto de la velocidad de flujo del RIL El Teniente sobre la remoción de Zn en un sistema continuo	41
Figura 24	Efecto de la velocidad de flujo del RIL Andina sobre la remoción de Cu en un sistema continuo	42
Figura 25	Efecto de la velocidad de flujo del RIL Andina sobre la remoción de Zn en un sistema continuo	43
Figura 26	Remoción de Cu en saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL El Teniente pH 4	44
Figura 27	Remoción de Zn en la saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL El Teniente pH 4	44
Figura 28	Remoción de Cu en la saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL Andina	45
Figura 29	Remoción de Zn en la saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL Andina	45
Figura 30	Desorción de una columna de quitosano saturada con el RIL Andina	46
Figura 31	Extracción de Cu por medio de Extracción por Solvente	53
Figura 32	Flujo de transferencia de Cu por medio de Extracción por Solvente	54
Figura 33	Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas, variando la concentración de LIX 860 N-IC	55
Figura 34	Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas, variando la concentración de Span 80	57

Figura 35	Flujo de transferencia de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas, variando la concentración de Span 80	57
Figura 36	Efecto velocidad de agitación sobre la extracción de Cu	58
Figura 37	Extracción de Cu en muestras reales	59
Figura 38	Diagrama de Flujo Tratamiento de RILes	65



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Caracterización de los RILes estudiados.	25
Tabla 2 Concentración de los iones metálicos analizados a distintos valores de pH.	32
Tabla 3 Velocidad inicial de transferencia de Cu a distintas concentraciones de LIX 860 N-IC.	56





## GLOSARIO

**Adsorción:** Retención, adhesión o concentración de sustancias disueltas o dispersas en un fluido en la superficie de un sólido.

**Agente Floculante:** Compuesto que facilita la precipitación de sustancias que se hallan en disolución coloidal.

**Biosorción:** Es una propiedad de ciertos tipos de masa microbiana inactiva o muerta, para adsorber y concentrar metales pesados desde soluciones acuosas diluídas.

**Breakdown:** Pérdidas en el volumen de la fase acuosa interna de una membrana líquida emulsificada.

**Desorción:** Fenómeno inverso a la adsorción, mediante el cual se remueven sustancias adsorbidas en la estructura de los sólidos.

**Extracción por Solvente:** Proceso de purificación y concentración de soluciones basada en la separación de un elemento de interés, desde soluciones que lo contienen, mediante contacto con otra inmisible que contiene una molécula extractante selectiva.

**Extractante:** Especie química de alta selectividad por el elemento a separar de la solución de alimentación.

**Fase Acuosa Externa:** Corresponde a la solución de alimentación de los procesos de extracción por solvente y membranas líquidas emulsificadas.

**Membranas Líquidas Emulsificadas:** Sistema de doble emulsión agua/aceite/agua, estabilizada mediante un tensoactivo, usadas en hidrometalurgia y descontaminación de aguas.

**Precipitación Química:** Acción química mediante la cual una sustancia disuelta se separa del líquido para luego decantar, mediante reacción química, cambios en su temperatura o su acidez.

**Procesos Hidrometalúrgicos:** Corresponde a la tecnología de extraer los metales, desde los materiales que los contienen, mediante medios físico-químicos acuosos.

**Refino:** Solución acuosa, estéril respecto de iones metálicos, obtenida luego de un proceso de extracción por solvente o membranas líquidas emulsificadas.

**Stripping:** O etapa de retro-extracción, corresponde a la etapa de regeneración del extractante al romper el complejo entre este y el metal, para liberarlo en una solución apropiada.

**Tensoactivo:** Denominados también agentes de superficie activa o surfactantes, corresponden a especies químicas que tienen una propensión especial a localizarse o adsorberse en la interfase, para formar agregados coloidales en solución en concentraciones molares muy bajas.



## RESUMEN

En este seminario de título se estudió el tratamiento de aguas residuales de mina (El Teniente y Andina de CODELCO Chile) contaminadas con diferentes concentraciones de metales pesados, mediante tres tratamientos alternativos: precipitación química, adsorción sobre quitosano y el empleo de la metodología de membranas líquidas emulsificadas. En el tratamiento de remoción de metales pesados mediante precipitación química, el Cu (II) fue abatido en forma cuantitativa, lográndose una precipitación de Zn (II) algo menos eficiente. De los tres alcalinizantes empleados (CaO, NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), los dos últimos presentaron una mayor eficiencia optándose por la elección de la soda cáustica dado su carácter básico fuerte y alta disponibilidad comercial.

En el empleo de quitosano como adsorbente de metales pesados, los resultados indicaron que la remoción de Cu es mayor que la de Zn, y además se beneficia con el aumento de pH del agua de mina. Experimentos realizados en columnas continuas indicaron la eficacia del proceso y la factibilidad de desorber los metales pesados del polímero saturado, mediante contacto con una solución ácida apropiada.

Pruebas de reciclaje de quitosano regenerado, permiten pensar en la reutilización de este desecho industrial, sin pérdidas significativas de su eficiencia.

Se logró obtener membranas líquidas estabilizadas mediante la adición de una concentración apropiada de tensoactivo. Resultados experimentales referidos al transporte de Cu, nos permiten indicar que esta metodología constituye una alternativa

promisoria para el abatimiento de los iones metálicos. El transporte del metal en la membrana líquida resultó ser sensible a la concentración del extractante transportador. También presentaron un efecto sobre el transporte del metal en la membrana la velocidad de agitación de la emulsión y el contenido de tensoactivo en ella.

Se diseñó un proceso global del tratamiento de estas aguas de mina mediante una secuencia de operaciones unitarias convencionales cuya etapa central corresponde a la remoción de los metales mediante las alternativas estudiadas.

## ABSTRACT

**“Development of a decontamination process of effluents generated in mining companies (El Teniente and Andina) by means of the employment of different physicochemical alternatives”**

In this work it was studied the treatment of mining waste water polluted with different contents of heavy metals by using three alternatives processes: chemical precipitation, adsorption on chitosan and the use of emulsified liquid membranes.

When using chemical precipitation for metal removal, Cu (II) was extracted in a quantitative way, getting a Zn (II) precipitation somewhat less efficient. Among the three tested precipitating chemicals (CaO, NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sodium hydroxide and soda ash presented a better efficiency, being finally elected NaOH, due to its a strong basic character and high commercial availability.

When chitosan was used as heavy metals adsorbent, copper removal was higher than those of Zn (II), being enhanced the adsorption of both metals when the pH of mining water was adjusted to higher values. Experiments carried out in continuous columns, indicated the efficacy of the process and the feasibility to desorb the heavy metals loaded in the saturated biopolymer by contacting it with suitable acid solution.

Results of regenerated chitosan recycling tests allow to think the reuse of this industrial waste at least twice, without significant loss of efficiency.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

CONFIDENCIAL

### 1.1 Antecedentes Generales

Chile tiene gran cantidad de minerales, por lo que es reconocido mundialmente como un país minero, no sólo por la magnitud de sus reservas, sino también por la importancia de esta actividad en el desarrollo económico del país. El cobre se destaca como el principal recurso minero, y ha hecho que Chile se encumbre como el mayor productor mundial de este metal, representando el 2001 el 30% de la producción mundial <sup>1</sup>. Esto, debido a que la gran minería del cobre extrae, funde y refina el mineral en sus propias plantas, registrándose una producción anual de 4.580.600 toneladas métricas durante el 2002 <sup>2</sup>.

A pesar de los beneficios que ha traído, esta actividad industrial ha producido por muchos años la contaminación de las aguas por metales pesados. Por esta razón es de vital importancia desarrollar nuevas tecnologías que permitan eliminar los metales de los residuos líquidos generados por la actividad minero metalúrgica.

Para nuestro país, este tema ha adquirido últimamente una gran relevancia, debido a la promulgación de una serie de normas ambientales que establecen límites máximos a las descargas industriales que se vierten en el alcantarillado y en los cuerpos de aguas superficiales y marinos.

Existen diferentes tecnologías que hacen posible el tratamiento de estos desechos tóxicos, como lo es, por ejemplo, la remoción de los iones metálicos pesados que

contienen mediante la ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y electrólisis. Algunos de estos métodos pueden remover el 99% de estos metales tóxicos presentes en una baja concentración <sup>3</sup>. Desafortunadamente, y a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de dichas tecnologías impide adoptarlas en la actividad industrial minera. En consecuencia, el sector productivo que trabaja con metales pesados sigue generando descargas acuosas de desecho altamente contaminantes.

Si bien los procesos físico-químicos son los más usados en la actualidad, diversas investigaciones han llamado la atención respecto de la posibilidad de aprovechar las capacidades naturales de algunos microorganismos para controlar la movilidad de metales pesados en el ambiente (biosorción de metales). Sin embargo, se requiere, previo a este tratamiento, un sistema de pretratamiento físico y químico que permita ajustar, por un lado las concentraciones de los iones metálicos pesados y, por otro, la acidez y el nivel de sólidos suspendidos de los efluentes industriales a valores apropiados para el tratamiento microbiológico.

Estos procesos deben ser altamente eficientes, simples y baratos, dado que su costo se debe considerar como un costo extra de producción.

Entre las alternativas existentes para la remoción de metales pesados, la de precipitación y decantación, basada en la adición de una base para la formación del hidróxido respectivo, ha sido el método convencional para removerlos. Esta técnica es, sin duda, la más simple y requiere bajos costos de capital y operación, sin embargo, presenta algunas limitaciones, entre ellas, la de ser inefectiva la formación del hidróxido del metal en efluentes de volúmenes importantes y diluïdos, además, en ocasiones los

precipitados hidroxilados se redisuelven y generan volúmenes de lodos demasiado grandes y con altos contenidos de agua <sup>4</sup>. Este hecho ha estimulado una gran investigación en procesos hidrometalúrgicos que pueden convertirse en alternativas prácticas a la precipitación química. A medida que las restricciones ambientales han aumentado en severidad y los límites de descarga de emisión han bajado, se requiere procesos de producción de metales más amigables con el medio ambiente. El hecho que muchas especies oxidadas de metales se disuelvan fácilmente en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ha guiado a la generación de uno de los procedimientos de la metalurgia extractiva más exitosa de las últimas décadas, el que consiste en recuperar selectivamente los iones metálicos disueltos en la solución de lixiviación sulfúrica mediante Extracción por Solventes (SX) en equipos mezcladores - decantadores <sup>5,6,7</sup>.

En los últimos años se ha venido investigando con mucho éxito una modificación a esta tecnología productiva, cual es, la de realizar el intercambio iónico propio de los procesos SX mediante la tecnología de membranas líquidas, de las cuales tienen aplicación en metalurgia extractiva o descontaminación de aguas de mina las denominadas de “Doble Emulsión” <sup>8</sup>.

Dentro de las tecnologías estudiadas en los últimos años, destaca también, la adsorción de metales sobre polímeros, en particular, el uso del biopolímero quitina y su derivado más importante quitosano. Esta metodología ha atraído la atención de muchos investigadores debido a la capacidad del biopolímero de quelar iones de metales pesados, entre otros. La quitina es el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza, el cual no ha sido explotado muy extensamente. Este se encuentra en el

mundo. Esta mina, que comenzó a ser explotada en 1904, posee 2.400 kilómetros de galerías subterráneas, produciendo 334.306 toneladas métricas finas anuales de cobre en forma de lingotes refinados a fuego (RAF), y cátodos <sup>11</sup>.

## **1.2 Fundamentación Teórica**

### Precipitación Química

La precipitación y decantación de los metales pesados, seguidos del espesamiento o filtración de los lodos, es una de las alternativas más simple de pretratamiento. En ella se consigue, mediante la adición de reactivos, que contaminantes solubles se transformen en insolubles o de menor solubilidad, separándose de la solución residual que los contiene. Esto ocurre debido a que los iones liberados reaccionan con los iones existentes en el agua residual para formar los precipitados correspondientes. Con esto se consiguen beneficios adicionales, como son reducir la DQO, los sólidos en suspensión y el color eventual del agua a tratar <sup>12</sup>.

### Adsorción sobre Quitosano

Un polímero puede definirse como una gran molécula constituida por varias unidades de compuestos sencillos llamados monómeros, los que se repiten a lo largo de la cadena macromolecular, unidos unos a otros por enlaces covalentes. Dependiendo de

su origen, los polímeros se dividen en naturales y sintéticos, estos últimos formados normalmente por uno a tres tipos de unidades monoméricas que se repiten a lo largo de las cadenas macromoleculares, mientras que los polímeros naturales o biopolímeros, pueden contener incluso más de tres tipos de unidades monoméricas <sup>13</sup>.

En particular, el biopolímero quitina (beta – (1,4)-2-Amino-2-deoxy-D-glucosa) y su derivado más importante quitosano (beta – (1,4)-2-Acetamido-2-deoxy-D-glucosa), han destacado por su capacidad de quelar iones de metales pesados entre otros. La quitina es transformada en quitosano por desacetilación, es decir, se produce la eliminación del grupo N-acetilo por tratamiento con álcali concentrado para producir grupos aminos, este es un proceso difícil y requiere de condiciones energéticas <sup>13</sup>. Se obtiene, así un polímero con eliminación en forma parcial o casi completa de los grupos acetilos, dependiendo de las condiciones de reacción. La solución más usada para realizar el proceso de hidrólisis básica de amidas es NaOH, cuyas concentraciones varían desde un 47% a 50% a temperaturas entre 100 °C y 140 °C. El tiempo de reacción utilizado varía entre 40 minutos y 4 horas de agitación, y en ambiente inerte. Una vez obtenido el quitosano, este debe ser lavado con agua hasta pH neutro y luego secado <sup>14</sup>. La estructura de la quitina y quitosano se muestran en las Figuras 1 y 2 respectivamente.

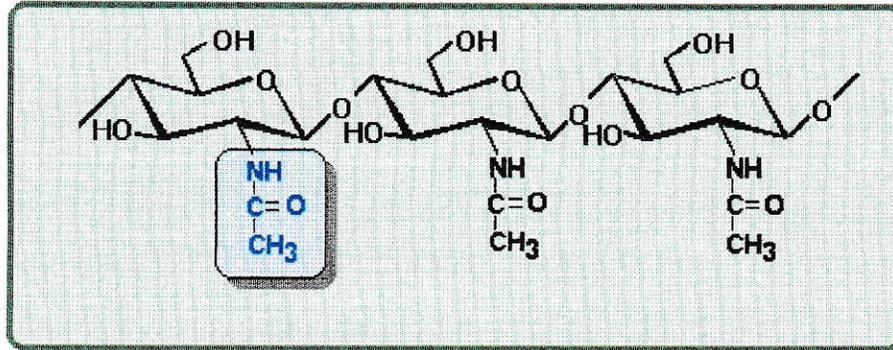


Figura 1: Estructura de la quitina

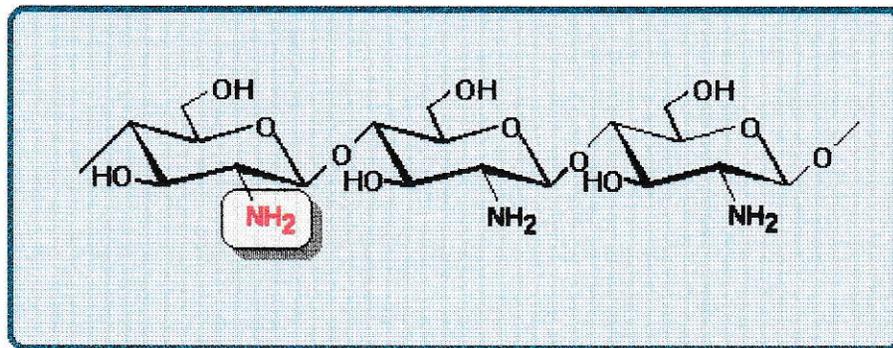


Figura 2: Estructura del quitosano

El mecanismo de adsorción de este biopolímero con el metal, ocurriría por a) intercambio iónico, b) por adsorción física con formación de hidrogeles y c) por quelación a través del átomo de nitrógeno de sus grupos aminos.

## Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)

Las membranas líquidas emulsificadas, corresponden a una variación tecnológica de los procesos de extracción con solvente en reactores mezcladores – decantadores.

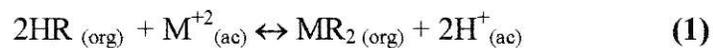
Fundamentalmente, la extracción por solventes es una operación de transferencia de masa en un sistema de dos fases líquidas. Se le llama también extracción líquido – líquido y se basa en el principio por el cual un soluto (ión metálico) puede distribuirse en cierta proporción entre dos disolventes inmiscibles, uno de los cuales es la fase de alimentación (en este estudio las soluciones residuales a tratar) y el otro un disolvente orgánico disuelto en un diluyente apropiado como benceno, kerosén, cloroformo o cualquier otro que sea inmisible al agua.

En el proceso global de la extracción por solventes se distinguen tres etapas fundamentales. En primer lugar, se contacta la fase orgánica con la solución residual, que contiene al ión metálico, este ión de interés es transferido desde la fase acuosa a la orgánica, a través de la interfase de dos líquidos no miscibles, y queda formando un compuesto con el extractante. En seguida, este complejo extractante - ión metálico, es separado de la solución y llevado a una solución secundaria pobre en el ión metálico (etapa de extracción). Luego, la mezcla resultante por agitación se deja decantar, para que se separe en dos capas o fases. La fase superior corresponde a la capa orgánica, que se mantiene allí debido a su menor peso específico. En esta capa orgánica, se encuentra retenido el ión metálico de interés formando un complejo con el metal. Por su parte, la capa acuosa inferior, denominada fase acuosa o de refino, es una solución estéril respecto de iones metálicos, y tiene un peso específico mayor al de la fase orgánica<sup>11</sup>.

La técnica de extracción por solvente, consiste en extraer los metales presentes en los efluentes industriales por complejación con sustancias quelantes y compuestos ácidos o bien por formación de pares compuestos o “asociación iónica” con reactivos intercambiadores de especies aniónicas, todos ellos disueltos en disolventes no polares. Esta alternativa, es una tecnología bastante establecida, siendo la clave de su éxito su simplicidad, elegancia y compatibilidad ambiental. Sin embargo, presenta algunas dificultades, entre otras, la más compleja es la de requerir altos inventarios de reactivos extractantes normalmente de alto costo y ciertos problemas de inestabilidad en la interfase acuosa-orgánica que complican su operación <sup>15</sup>.

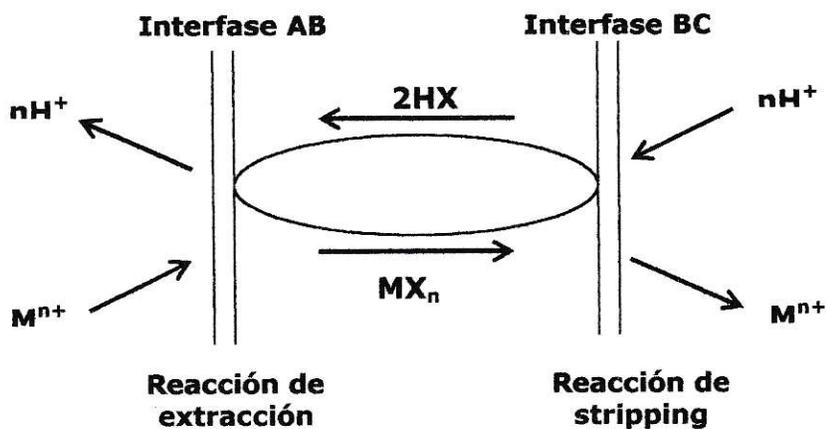
Como ya se mencionó, la tecnología de membranas líquidas, surge como una modificación a la tecnología de extracción por solvente, teniendo aplicación en descontaminación de aguas de mina, las denominadas surfactantes o de doble emulsión. En ellas, se concentra en la Fase Acuosa Interna (solución de retroextracción), los metales existentes en la Fase Acuosa Externa (aguas de mina, alimentadoras al proceso), atravesando una Fase Orgánica (la Membrana Líquida) que contiene el extractante escogido en forma selectiva para el o los metales a remover, tal como se muestra en la Figura 3 <sup>16</sup>. Este extractante se encuentra disuelto en un diluyente apolar, al que se agregan además concentraciones apropiadas de algún agente tensoactivo adecuado, que permita darle a la emulsión una cierta estabilidad por el tiempo oportuno. El tensoactivo, se sitúa en la interfase de la emulsión siendo de pequeña cabeza polar y larga cadena alifática hidrocarbonada, lo que favorece la solubilidad en la fase orgánica. La concentración del metal en la solución de retroextracción, se consigue entonces, gracias a que el volumen de esta fase es menor al de la fase de alimentación. La gran ventaja que

ofrece este método es la dramática reducción de inventario de disolventes orgánicos, pudiendo llegar a reducirse entre el 1 – 10%, esto debido a que el sistema permite concentrar el metal en un solo proceso, en el que se producen simultáneamente dos reacciones: extracción y retro-extracción (stripping). En la extracción, se contacta la solución de alimentación que contiene los iones metálicos bivalentes ( $M^{+2}$ ) con la solución orgánica que contiene el surfactante y el extractante, que corresponde normalmente a una molécula orgánica ácida débil (HR), que reacciona con el metal de interés para formar el complejo  $MR_2$ , soluble en fase orgánica. Esta reacción ocurre en la interfase externa de la doble emulsión, donde cada ión reacciona reversiblemente con dos moléculas de extractante liberando dos protones, tal como se muestra en la ecuación (1) <sup>17</sup>.



De esta manera la solución de alimentación queda con un bajo contenido de metales y constituye la solución llamada refino. La transferencia de masa a través de la membrana se produce debido a la difusión del complejo, dada la diferencia de potencial químico del soluto entre las soluciones de alimentación y “stripping”. Este transporte se conoce como transporte acoplado, puesto que la transferencia ocurre mediante un transportador difundiendo en sentido inverso de los iones hidrógenos. En la etapa de retroextracción o stripping, la fase orgánica que contiene al complejo  $MR_2$ , se contacta en este caso con una solución fuertemente ácida, constituida por la fase acuosa interna.

El extractante que se desprotonó en la etapa de formación del complejo con el metal, vuelve a su estado ácido liberando el metal en la interfase de la solución acuosa interna o “licor de stripping”. En este caso, la fuerza que regula el proceso es la diferencia de pH o acidez a ambos lados de la membrana. La reacción de retroextracción, ocurre en la fase interna de la doble emulsión, según se indica en la ecuación (2) <sup>17</sup>.



**Figura 3: Transporte de un metal a través de una membrana líquida**

## **CAPÍTULO II**

### **OBJETIVOS**

#### **Objetivos Generales**

El propósito de este estudio es el tratamiento de aguas residuales generadas en la actividad minera-metalúrgica, contaminada con diferentes concentraciones de metales pesados, mediante un pretratamiento físico-químico, previo a una etapa final de biosorción.

#### **Objetivos Específicos**

- 1) Estudiar la remoción de metales pesados desde las aguas de minas, mediante tres alternativas: precipitación química, adsorción sobre quitosano y mediante membranas líquidas emulsificadas.
- 2) Evaluar y comparar las alternativas a estudiar mediante la optimización de las variables físicas, químicas e hidrodinámicas que afectan cada uno de los procesos considerados.
- 3) Reducir la concentración de metales pesados, existentes en las aguas de minas a niveles factibles de ser tratadas por biosorción.
- 4) Diseñar en base a los resultados un proceso secuencial de operaciones unitarias conducentes a la generación de una planta de tratamiento de estas aguas.

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS



#### 3.1 Caracterización de las soluciones a tratar

Se realizó la caracterización de las soluciones a tratar, considerando pH, turbidez y concentración inicial de Cu (II), y Zn (II).

Las soluciones a tratar, corresponden a RILes provenientes de la compañía minera CODELCO-División El Teniente, específicamente, de la Planta de Extracción por Solventes, y un drenaje ácido natural de la compañía minera CODELCO-División Andina. Para la medición de las concentraciones de iones metálicos presentes en estos RILes, se prepararon soluciones estándares de Cu y Zn (Merck Titrisol), en un rango entre 1-5 mg/L y 0,1-0,9 mg/L, respectivamente.

Los equipos utilizados, fueron un *medidor de pH* (Corning) de rango pH (0 – 14), con un electrodo (Corning) combinado Ag / AgCl compensado por temperatura. Las soluciones fueron agitadas constantemente, con un *agitador magnético* Heidolph MR2002.

Para la determinación de la turbidez se empleó un *turbidímetro* Hanna Instruments HI 93703, mientras que para las mediciones de las concentraciones de Cu y Zn se empleó un *equipo de espectrofotometría de absorción atómica* (E.A.A) Perkin Elmer 3110.

Estos instrumentos fueron los utilizados en todas las mediciones de pH, turbidez y metales catiónicos realizadas a lo largo de este seminario de título.

Respecto del procedimiento experimental, en primer lugar, se realizó la medición de pH, manteniendo las soluciones en agitación constante, luego se procedió a realizar las mediciones de turbidez y de los iones metálicos, realizando en cada caso las diluciones correspondientes.

### 3.2 Precipitación Química

Se realizaron experimentos de precipitación química, utilizando tres especies precipitantes, cal (*óxido de calcio*), soda cáustica (*hidróxido de sodio*) y ceniza de soda (*carbonato de sodio*), todos ellos reactivos Merck, siendo los dos últimos del tipo titrisol. Para la medición de los iones metálicos por espectrofotometría de absorción atómica, se utilizaron los estándares de Cu y Zn ya mencionados.

En el caso específico del óxido de calcio, fue necesario realizar un proceso de molienda previo a su utilización, empleando un *molino* RetschMühle 5657 HAAN y uniformando el tamaño de las partículas con un *tamiz* Test-sieve ASTM E11-61 malla 50. Una vez realizada la precipitación, se procedió a separar el precipitado de la solución utilizando *papel filtro* MFS NO215.OCM.

Respecto del procedimiento experimental, este se centra en la remoción de los iones metálicos, utilizando las distintas especies precipitantes. Para ello, se dispusieron volúmenes de los RILes de interés en un reactor de vidrio de 250 mL y luego se agregaron cantidades variables de la especie precipitante a estudiar. En el caso del óxido de calcio, se agregaron cantidades variables entre 1-30 mg para el RIL Andina y entre 300 - 410 mg para el agua de mina de El Teniente. El hidróxido de sodio y el bicarbonato de sodio se agregaron en solución, hasta alcanzar valores de pH en un rango entre 5,0 - 7,5. Se mantuvieron las soluciones en agitación constante hasta lograr la estabilización del pH, el que se registró como pH final (pH<sub>f</sub>).

A continuación se filtró la solución, para separarla del precipitado formado, procediendo a medir su concentración final de Cu y Zn. El porcentaje de remoción fue entonces calculado utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{Porcentaje de Remoción} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Donde,  $C_i$  denota la concentración inicial del metal en el agua de mina y  $C_f$  la concentración del ión metálico en el filtrado.

### 3.3 Adsorción sobre Quitosano

Se utilizó quitosano (Sigma), cuya estructura se observa en la Figura N° 2. Este polímero presenta una elevada masa molar,  $3,5 \times 10^5$ , y una viscosidad de 800-2.000 cP (Brookfield, solución al 1 % en ácido acético). También se utilizaron quitosanos naturales, provenientes de la zona austral del país (quitosano Centolla) y de Coquimbo (quitosano Camarón), ambos provistos por la compañía Idebio.

Se estudió la capacidad del quitosano para adsorber metales catiónicos desde los efluentes mineros mencionados (El Teniente y Andina). Para ajustar el pH de los RILes analizados se utilizó *hidróxido de sodio* (Merck Titrisol). En experimentos realizados en columnas se utilizaron soluciones ácidas preparadas a partir de *ácido sulfúrico 95-97 %* (Merck p.a.).

En cuanto a los equipos utilizados, cabe mencionar que se efectuaron experimentos de adsorción sobre quitosano en reactores discontinuos y en columnas continuas. En los primeros, se empleó un *agitador orbital* (Polyscience waterbath) a 25 °C y 190 ciclos por minuto. El quitosano empleado en este caso, fue previamente, sometido a molienda en un *molino de cuchillos* (Janke & Kunkel.IKA Labortechnik modelo A-10) y posteriormente se tamizó con un *tamiz* (Prüfsieb DNI 4188). Las muestras de quitosano utilizadas, se masaron en una *balanza analítica* (Precisa modelo 125 A). Luego de la agitación se separó el quitosano de la solución tratada, con *papel filtro* MFS NO215.OCM

El estudio de remoción de iones metálicos en sistema continuo se realizó en *columnas de vidrio*, de diferentes alturas y diámetros, con una entrada inferior conectada a una *bomba peristáltica* MASTERFLEX 7014-20, cabezal 6424-14 y una salida superior que conduce la solución tratada a una serie de tubos de ensayo. Estas columnas, fueron empaquetadas con quitosano tamizado a malla 10 en un *tamiz* Test-sieve ASTM E11-61. Al igual que en todos los experimentos de este estudio, la determinación de las concentraciones se realizaron en un *equipo de espectrofotometría de absorción atómica* (E.A.A) Perkin Elmer 3110 (GBC modelo 902).

a. Remoción de iones metálicos en reactor discontinuo

Se contactaron en matraces erlenmeyer de 100 mL determinadas masas del adsorbente, previamente molido y tamizado, con alícuotas de 50 mL de los RILes El Teniente y Andina. Las soluciones así preparadas, fueron agitadas en el sistema orbital ya mencionado, durante un tiempo determinado a 25 °C y 190 ciclos por minuto. Una vez alcanzado el equilibrio, las soluciones resultantes se filtraron para separar el quitosano cargado con metales, y se procedió a medir la concentración de los iones metálicos por espectrofotometría de absorción atómica. El porcentaje de adsorción fue entonces calculado utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{Porcentaje de Adsorción} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Donde,  $C_i$  representa la concentración del metal en el agua de mina y  $C_f$  su contenido en la solución de equilibrio tras la adsorción.

Dentro de las variables estudiadas, se consideró el efecto de la naturaleza del quitosano, comparando la remoción de Cu y Zn con quitosano Sigma, de centolla y de camarón. Se incluyó también, el efecto del pH de la solución a tratar, para lo cual se ajustó el pH del RIL El Teniente a valores cercanos a 3 y 4. Otras variables estudiadas fueron el efecto de la masa de quitosano, tiempo de reacción (de agitación) y tamaño de partícula.

b. Remoción de iones metálicos en reactores continuos

Se determina la masa de quitosano Sigma (malla 10), con la cual se debe empaquetar la columna de vidrio de manera de alcanzar una densidad cercana a 0,30 g/mL. Una vez empaquetada la columna, se procedió a hacer circular la solución a tratar por el reactor mediante una bomba peristáltica que la transporta a un flujo determinado hacia la entrada inferior de la columna, para luego abandonarla por la parte superior y colectarla en determinadas fracciones de volumen en función del tiempo.

En estos experimentos se procedió a estudiar el efecto del tiempo de residencia de la solución en la columna sobre la adsorción de Cu y Zn, variando la velocidad de flujo en un rango entre 1 a 4 mL/min.

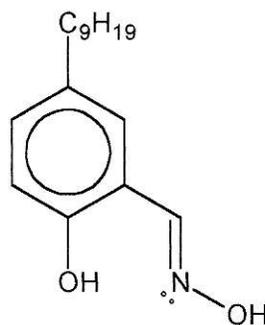
Se analizó también la posibilidad de reutilizar una columna de quitosano. Para ello se procedió a saturar una columna, bombeando la solución hacia la entrada de ella. Luego de haber colectado una cantidad considerable de solución tratada se realizó la desorción del quitosano cargado con metales, circulando una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M. Con el propósito de activar el quitosano a condiciones de acidez similares a las de una fracción nueva del polímero, se procedió a retirarlo de la columna y contactarlo con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, registrándose el pH de esta solución. Luego se agregó NaOH 2M, hasta alcanzar un pH cercano a 6,77, correspondiente a la acidez de una fracción pura de quitosano Sigma en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Finalmente, se dejó secar el biopolímero y se volvió a colocar en la columna, para volver a hacer circular el RIL correspondiente.

### 3.4 Membranas Líquidas Emulsificadas

La fase orgánica utilizada en la preparación de la membrana líquida, corresponde a la disolución del extractante transportador de los metales y una sustancia surfactante que la estabiliza en un diluyente de naturaleza orgánica inmiscible con las soluciones acuosas a contactar.

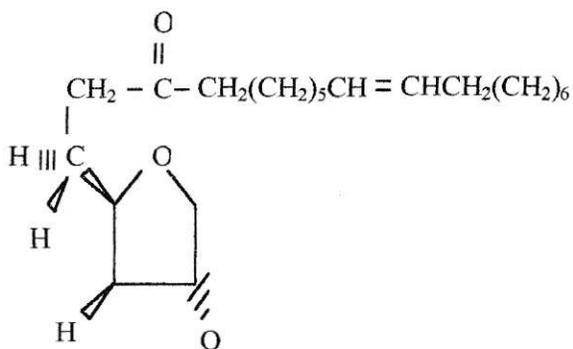
Las soluciones de alimentación consistieron en soluciones sintéticas y reales. Las primeras, con un contenido de cobre ajustado en 100 mg/L, preparadas a partir de *sulfato de Cu (II) pentahidratado* (Merck p.a.) y las segundas correspondientes a muestras de aguas de minas. Como extractante se empleó el compuesto 5-nonilsalicilaldoxima, que corresponde al reactivo comercial LIX 860 N-IC, perteneciente al grupo de las  $\beta$ -

hidroxioximas (Figura 4). Es de color ámbar, su fórmula molecular es  $C_{16}H_{25}O_2N$ , con un peso molecular de 263,38 g/mol, posee viscosidad de 130 cP a 30 °C, densidad relativa de 0,965 a 25 °C y un punto de inflamación mayor a 77 °C. Su estructura alquil-arílica le impide su solubilización en agua, siendo soluble en todo tipo de disolventes orgánicos, especialmente hidrocarburos y alcoholes. Actúa por intercambio catiónico con los iones metálicos a extraer, formando quelatos estables.<sup>18</sup>



**Figura 4: Estructura del extractante LIX 860 N-IC**

La fase orgánica empleada en la preparación de la primera emulsión de los procesos de membranas líquidas emulsificadas debe contener, además del extractante, un tensoactivo, el cual estabiliza la doble emulsión. El compuesto específico utilizado fue el Monooleato de Sorbitan, cuya denominación comercial es Span 80® (Figura 5). Este reactivo es de color amarillo, posee una fórmula molecular de  $C_{24}H_{44}O_6$ , su peso molecular es de 428,60 g/mol, se encuentra al estado líquido a 25 °C, y posee una densidad relativa 1,08 a 25 °C. Es insoluble en agua y soluble en fase orgánica presentando un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3.<sup>19</sup>



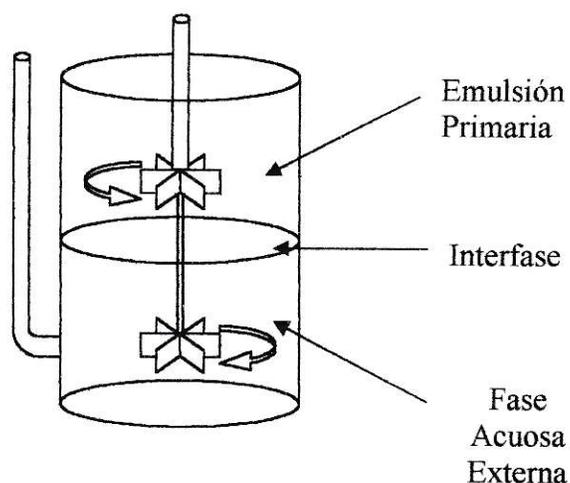
**Figura 5: Estructura del surfactante Span 80**

Estos compuestos se disolvieron en un diluyente, que en este caso, corresponde a kerosén Esso® de aviación. La elección de este disolvente se debe a que permite trabajar sin pérdidas de él durante la agitación ya que posee una baja volatilidad. El kerosén corresponde a una fracción de destilación del petróleo entre 160 °C y 290 °C, es insoluble en agua, posee una densidad de 803,5 Kg/m<sup>3</sup> a 15 °C, punto de inflamación de entre 65-85 °C, punto de ebullición 175-325 °C, punto de congelación de -53 °C y una viscosidad de 1,087 cP<sup>20</sup>.

Esta solución, así preparada, se puso en contacto con una solución de ácido sulfúrico de 250 g/L (fase acuosa interna) a una alta velocidad de agitación conformando la emulsión primaria.

El equipo utilizado en la extracción de cobre, cuya remoción se estudió mediante membranas líquidas emulsificadas, consiste en una *celda agitada* de vidrio, la cual tiene una altura de 13,02 cm y 5,91 cm de diámetro, y que posee además una abertura lateral, por la cual se extrajo cada cierto tiempo una muestra de la alimentación residual (Figura

6). Las soluciones fueron agitadas durante distintos tiempos con un *agitador* Ika-Werk RW 20, el cual, posee dos impulsores que giran en sentido contrario, que permite la formación de un área de reacción interfacial, conocida y constante. Todo este sistema es mantenido a una temperatura de 30 °C a través de un *baño termorregulado* Memmert D-91126.



**Figura 6: Celda Agitada**

Tal como se señaló anteriormente, el proceso de membranas líquidas emulsificadas, requiere previamente la formación de la primera emulsión, la que se realizó en un *agitador* Ultraturrax Janke Kunkel modelo T-45. Este es un agitador ultrasónico de alta cizalla que permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño, lo que permite obtener gotas de la fase de stripping del orden de 0,5-100  $\mu\text{m}$ . Como la agitación ultarturrax genera alto roce, se produce un aumento en la temperatura del sistema, este calor puede llegar a romper la emulsión, por

lo que se debe controlar con un *baño termorregulado* a 30 °C, realizado en este estudio con un equipo Haake modelo D1.

Las velocidades de los agitadores utilizados fueron medidas con un tacómetro Ika-Tron modelo Dzm11 (5-20000 min<sup>-1</sup>).

El procedimiento experimental de membranas líquidas emulsificadas se inicia con la formación de la primera emulsión, realizando durante 10 minutos una agitación a 1250 rpm, en la que se mezclan 40 mL de la fase orgánica a emplear con 20 mL de stripping. Las fases orgánicas utilizadas para la preparación de esta primera emulsión, consisten en soluciones que contienen distintas concentraciones de LIX 860 N-IC y de Span 80 en kerosén, mientras que la fase de stripping, consiste en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 250 g/L.

Las extracciones de muestras de la celda se realizan por la abertura lateral, ingresando una manguera masterflex 6424-14 conectada a una jeringa de vidrio de 10 mL. La concentración final de Cu en cada una de las muestras extraídas (refino) es medida utilizando el equipo E.A.A, ya mencionado.

El proceso experimental continúa contactando en la celda agitada 170 mL de la fase de alimentación con 50 mL de la primera emulsión, conformando en la interfase la denominada “segunda emulsión”, la cual fue agitada a 100 rpm y una temperatura de 30 °C. Posteriormente se extrajeron muestras de la fase de alimentación en distintos intervalos de tiempo (1, 3, 5, 10, 20, 40, y 60 minutos), de forma de pesquisar el transporte del metal hacia la fase acuosa interna. Las muestras extraídas son analizadas finalmente por espectrofotometría de absorción atómica.

Como una forma de comparar la eficiencia del sistema de membranas líquidas emulsificadas y el proceso convencional de extracción por solvente en reactores mezcladores-decantadores, se procedió a efectuar una serie de experimentos de remoción de Cu desde las soluciones acuosas mediante extracción líquido-líquido. En estos experimentos, las fases orgánicas empleadas fueron preparadas variando la concentración del extractante LIX 860 NI-C en kerosén en un rango variable entre 0,5 a 5,0 % p/p.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y su correspondiente análisis y discusión, presentados a continuación, se basan en el cumplimiento de uno de los objetivos planteados en este seminario de título, es decir, lograr disminuir la concentración de Cu y Zn a niveles factibles de ser tratados por biosorción, es decir, concentraciones inferiores a 20 mg/L.

#### 4.1 Caracterización de las soluciones a tratar

**Tabla 1: Caracterización de los RILes estudiados.**

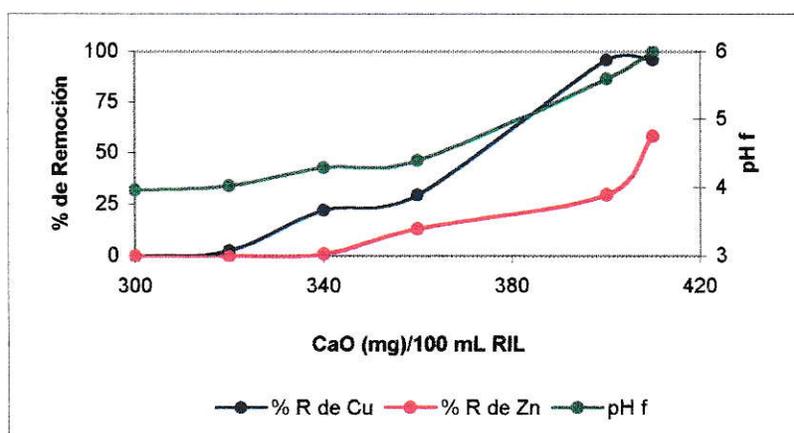
	El Teniente	Andina
pH	1,59	3,92
Cu (mg/L)	27,84	109,3
Zn (mg/L)	90,30	6,200
Turbidez (FTU)	11,17	55,67

De acuerdo a estos resultados, se observa que la solución El Teniente es más ácida que la proveniente del drenaje ácido de Andina y que, además, presenta una mayor concentración de Zn. Sin embargo, posee un contenido de Cu y una turbidez más baja que la solución de Andina.

## 4.2 Precipitación Química

### 4.2.1 Pruebas de precipitación con el RIL El Teniente

En la Figura 7, se presentan los resultados obtenidos en la remoción de Cu y Zn, desde el RIL El Teniente, mediante precipitación con cal, en función de la cantidad de del reactivo alcalinizante agregado.

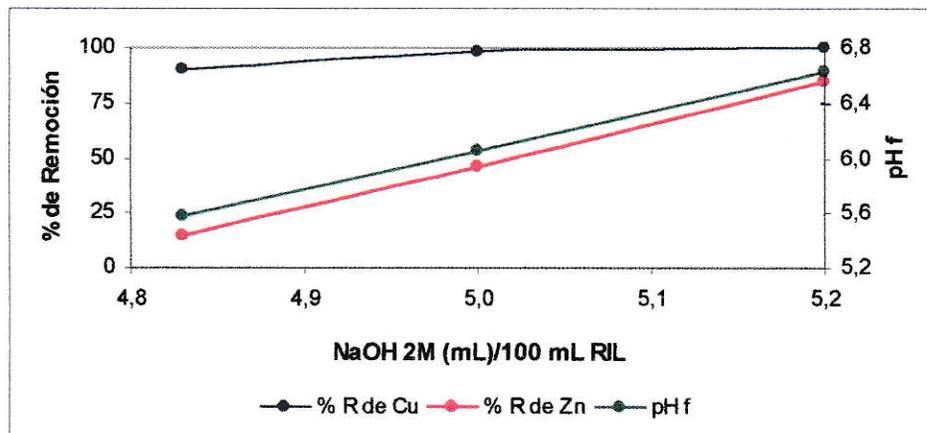


**Figura 7: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con CaO**

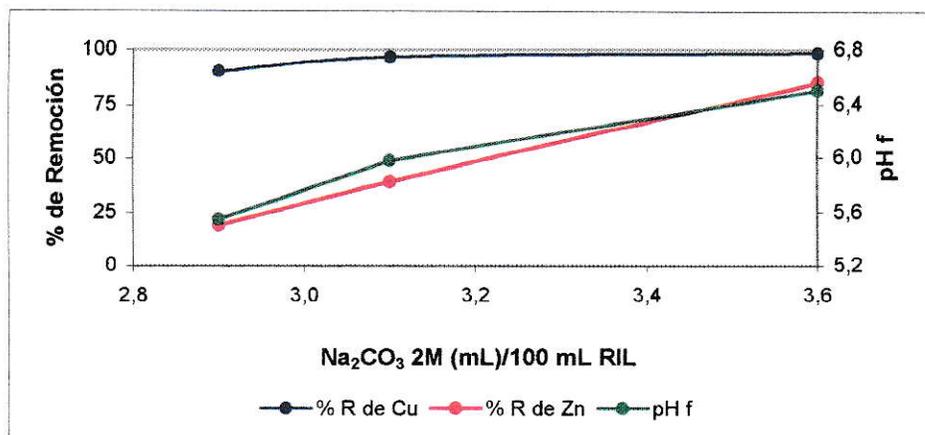
Se observa en la Figura 7, que los porcentajes de remoción de Cu son más altos que los de Zn, en todo el rango de CaO utilizado para la precipitación. Además se distingue una relación directa entre los porcentajes de remoción de los iones metálicos y los valores de pHf alcanzados con las distintas dosis de especie precipitante. De esta forma, el Cu disminuye su concentración a 19 mg/L, al agregar 340 mg de la especie precipitante y obtener un pHf de 4,28, mientras que el Zn, alcanzó una concentración de 33 mg/L, con 410 mg de dicha especie y pHf 6. Recordamos que el propósito es reducir

el contenido de los iones metálicos a niveles factibles de ser tratados por biosorción, utilizando el mínimo de reactivo precipitante. Por ejemplo, de la figura se desprende que la remoción de Cu alcanza valores cercanos al 100 %, empleando cantidades mayor de CaO, sin embargo, este gasto es innecesario, para efectos de la etapa posterior de biosorción.

En las Figuras 8 y 9, se presentan los resultados de remoción de Cu y Zn del agua de mina El Teniente, mediante precipitación con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente.



**Figura 8: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 2M**

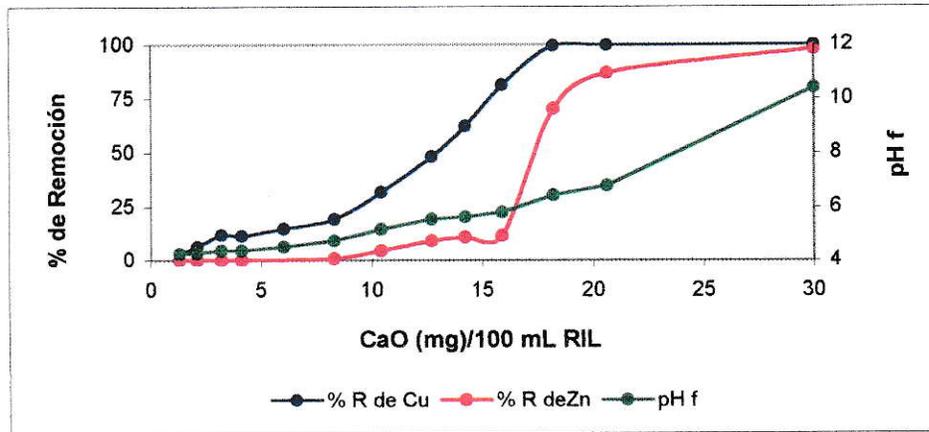


**Figura 9: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M**

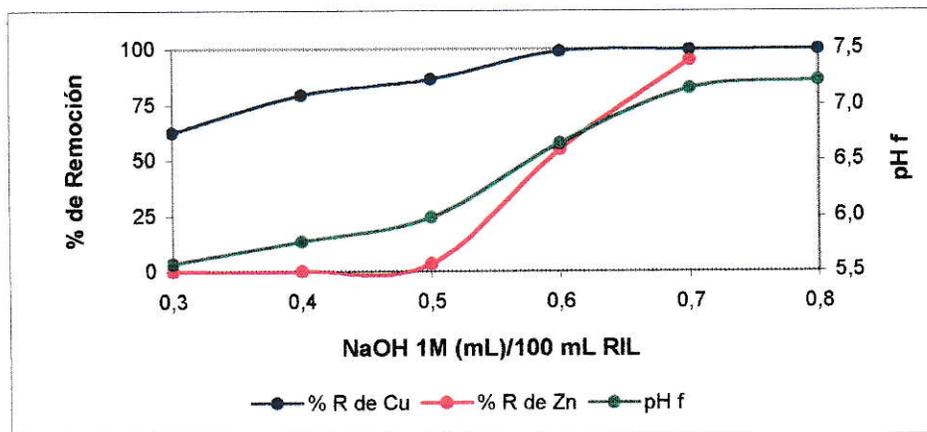
En las figuras se observa que, al igual que en los resultados de precipitación con CaO, las pruebas con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> condujeron a mayores porcentajes de remoción de Cu, respecto a Zn. Estos resultados son coherentes con las isotermas de solubilidad de estos iones, que indican que el pH de mínima solubilidad para Zn es 2 a 3 unidades más alta que para Cu, presentando además el primero de estos iones un comportamiento anfotérico que lleva a su redisolución a pH más altos<sup>21</sup>. También es posible distinguir en las Figuras 8 y 9, la relación directa entre los valores de pHf obtenidos y los porcentajes de remoción calculados tanto para Cu, como para Zn. Se verifica en ambos casos que la remoción de Zn requiere, en comparación con la de Cu, una mayor cantidad de especie precipitante para lograr una remoción satisfactoria. También, se observa en las figuras que se requiere una mayor cantidad de NaOH 2M que de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M para alcanzar concentraciones de Cu y Zn apropiadas para una posterior biosorción.

#### 4.2.2 Pruebas de precipitación con el RIL Andina

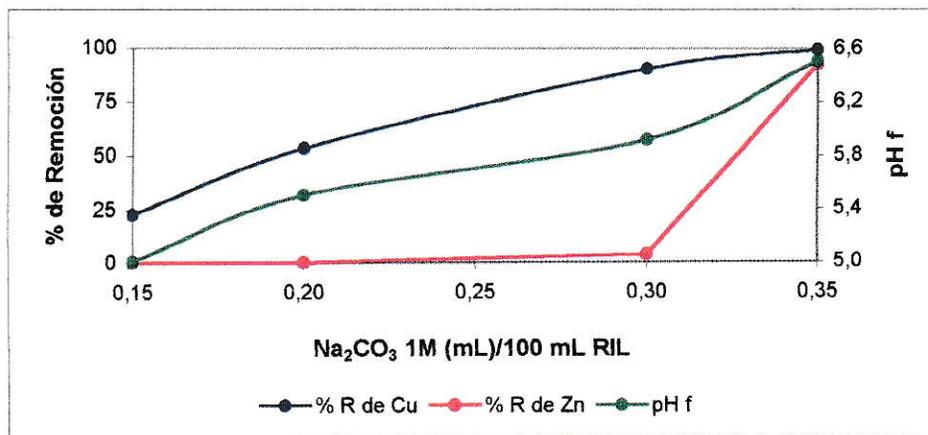
En las Figuras 10, 11 y 12, se presentan los resultados de remoción de los metales del RIL Andina, mediante precipitación con CaO, NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente.



**Figura 10: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con CaO**



**Figura 11: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 1M**



**Figura 12: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M**

A pesar de las diferencias existentes entre el RIL El Teniente y Andina, se mantienen los comportamientos observados en las pruebas de precipitación con las muestras de aguas de El Teniente. Los porcentajes de remoción de Cu son mayores que los de Zn y se mantiene la proporcionalidad directa entre los valores de pHf alcanzados con las distintas dosis de especie precipitante y los porcentajes de remoción de los iones metálicos. En este caso, la concentración inicial de Zn es baja (6,2 mg/L), por lo tanto, el objetivo básico es lograr reducir la concentración de Cu a menos de 20 mg/L para la biosorción, lo que se logra al agregar 16 mg de CaO, por cada 100 mL de solución, obteniéndose un pHf de 5,8 y 81,5 % de remoción.

Los resultados de precipitación presentados en las Figuras 11 y 12 indican que, a pesar de que la concentración de Cu es mucho mayor que la de Zn (109,3 y 6,20 mg/L, respectivamente), los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron para el Cu hecho coherente con lo explicado anteriormente. Es posible observar también que, las precipitaciones con NaOH 1M implican mayor consumo de la especie precipitante, en

comparación con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M, a pesar de ser la primera una base fuerte y la última una débil. Por ejemplo, para lograr disminuir la concentración de Cu a 14,8 mg/L se necesitaron 0,5 mL de NaOH 1M, con un pHf de 6, mientras que con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1M, se logró una concentración más baja (10 mg/L) con 0,3 mL y un pHf de 5,9.

En general, la alternativa de neutralización con cal viva (CaO) es más barata, sin embargo, presenta ciertas desventajas experimentales sobre las otras dos especies precipitantes, estas son la necesidad de someterla a una molienda previa, además de requerir una vigorosa agitación mientras ocurre la reacción, de modo de asegurar un mayor contacto entre la especie precipitante y los iones disueltos en la solución a tratar. A pesar de las precauciones tomadas, la disolución de la especie es sólo parcial, dificultando el tratamiento de los balances de masa del metal antes y después de la precipitación.

Respecto a los costos de los tres alcalinizantes, es claro que la cal es la más barata, sin embargo, resulta ser la menos eficiente. La diferencia entre NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , está en la mayor disponibilidad de la primera, cuyo costo se ha reducido fuertemente con el desarrollo de la industria de la celulosa y su comercialización, tanto en base seca, como al estado de solución al 50%.

### 4.3 Adsorción sobre Quitosano

#### 4.3.1 Remoción de iones metálicos en reactor discontinuo

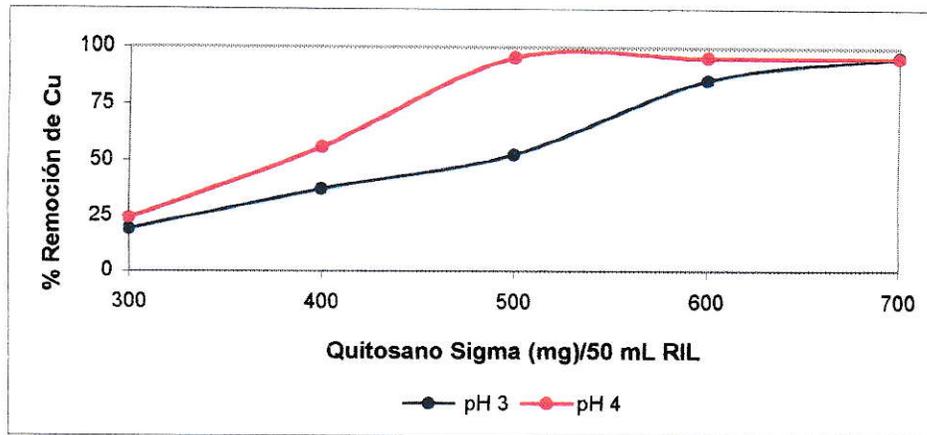
##### a. Efecto del pH de la solución a tratar

Se realizó un estudio del efecto de la acidez de la solución a tratar sobre la remoción de Cu y Zn, presentes en el RIL El Teniente. Para ello, fue necesario realizar un ajuste de pH previo al tratamiento con quitosano. En la Tabla 2, se indican las concentraciones para los diferentes metales presentes en la solución El Teniente, una vez regulada su acidez a pH 3 y 4, respecto al valor de pH inicial de 1,5.

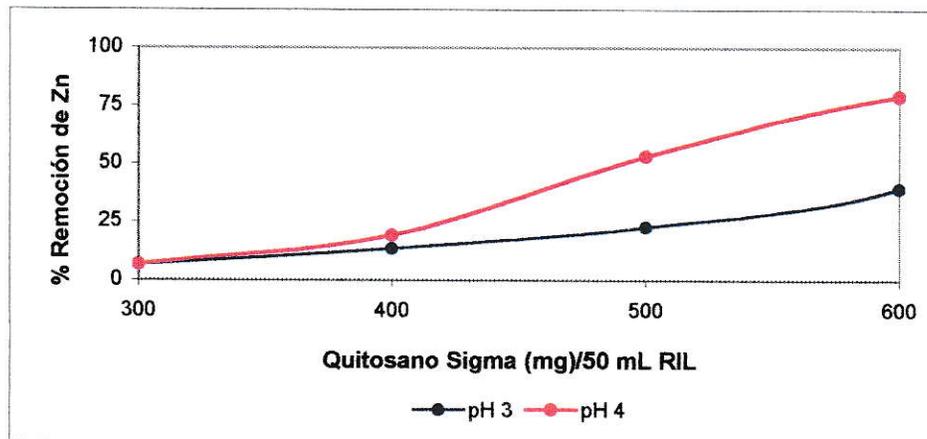
**Tabla 2: Concentración de los iones metálicos analizados a distintos valores de pH**

pH	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
1,5	27,84	90,30
3	24,91	87,00
4	23,37	84,20

En las Figuras 13 y 14, se presentan los resultados de remoción de Cu y Zn respectivamente, mediante adsorción con quitosano en diferentes condiciones de pH.



**Figura 13: Efecto del pH sobre la remoción de Cu con quitosano Sigma**



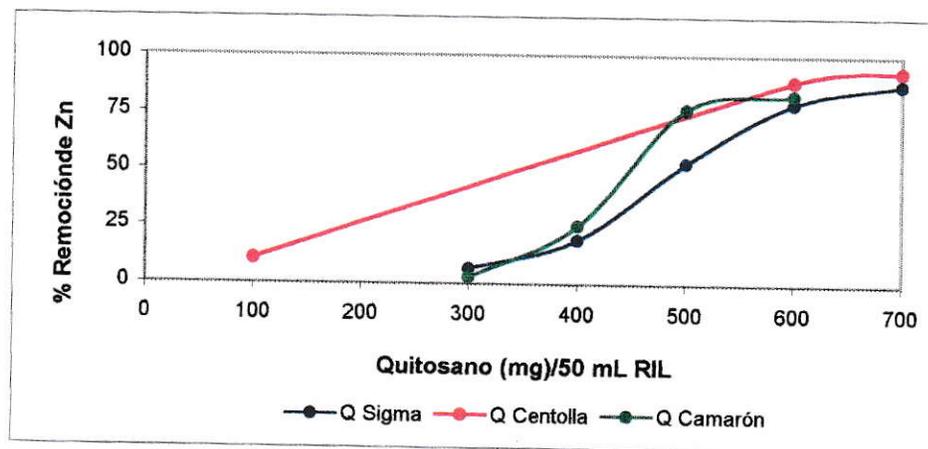
**Figura 14: Efecto del pH sobre la remoción de Zn con quitosano Sigma**

Se observa en los gráficos anteriores, que los porcentajes de remoción de Cu y Zn son mayores en la solución ajustada a pH 4 que en la solución ajustada a pH 3, al contactar 50 mL de las soluciones con el biopolímero. Es importante señalar que en experimentos realizados con la solución inicial (pH 1,5), no se lograron disminuir las concentraciones de Cu y Zn, incluso con distintas dosis de quitosano, debido probablemente a que en esta condición de acidez el biopolímero sufre un alto grado de

disolución y a la imposibilidad de los metales de formar complejos estables con los grupos aminos del polímero. De acuerdo a estos resultados, se decidió realizar el estudio de la naturaleza del quitosano, contactando los quitosanos de diferente origen (Sigma, centolla y camarón), con soluciones de El Teniente ajustadas a pH 4. El procedimiento experimental respalda esta decisión, ya que las soluciones ajustadas a pH 3 fueron difíciles de filtrar, requiriendo en muchos casos una filtración consecutiva para obtener una solución clara, mientras que las soluciones a pH 4 no presentaron problema alguno en dicho proceso.

b. Efecto de la naturaleza y masa del Quitosano

En la Figura 15, se presentan los resultados obtenidos para la remoción de Zn, con distintos tipos de quitosanos disponibles, en este caso, la solución utilizada corresponde al RIL proveniente de El Teniente ajustada a pH 4.

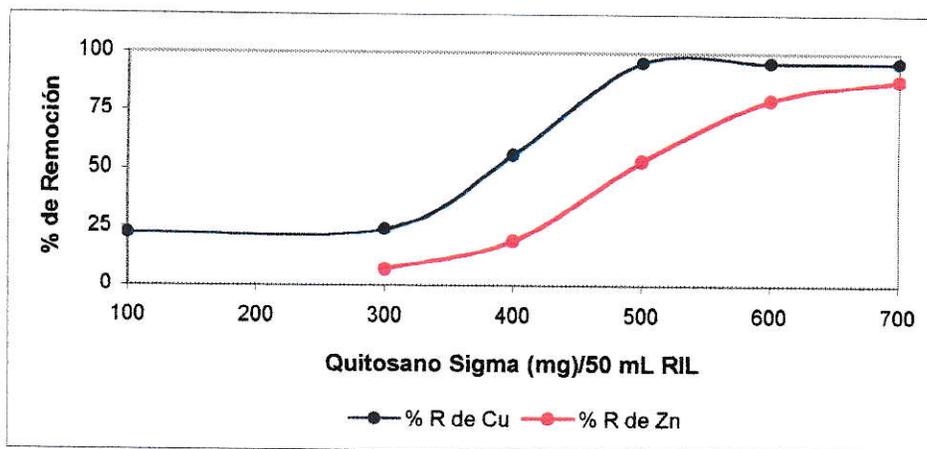


**Figura 15: Efecto de la naturaleza del quitosano sobre la remoción de Zn**

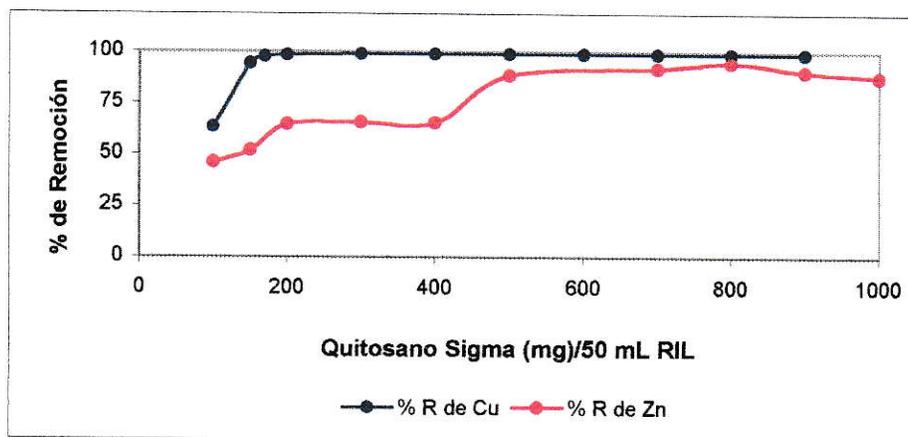
En la Figura 15, se observa una buena remoción de Zn con los tres tipos de polímeros, requiriéndose un mínimo de 600 mg de quitosano por cada 50 mL de solución, lo que representa una capacidad de carga de 0,24 mol-g Zn/g quitosano. En este mismo tipo de experimentos, se observó una adsorción de Cu cercanas al 100%, requiriéndose incluso una menor cantidad del biopolímero para un mismo volumen de solución.

No tiene sentido medir la capacidad de carga de quitosano hacia Cu (II), dada la baja concentración de este ión en la solución tratada, alcanzándose, de hecho, en prácticamente todo el rango, un 100 % de remoción de este metal.

A continuación, se presentan en las Figuras 16 y 17, los resultados obtenidos del estudio del efecto de masa de quitosano sobre la adsorción de Cu y Zn, considerando que el RIL El Teniente ha sido previamente sometido a un ajuste de pH. Por lo tanto, las soluciones utilizadas de aquí en adelante, poseen todas un pH 4, mientras que el RIL Andina, no necesitó de este tratamiento previo, dado su acidez natural.



**Figura 16: Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente a pH 4**



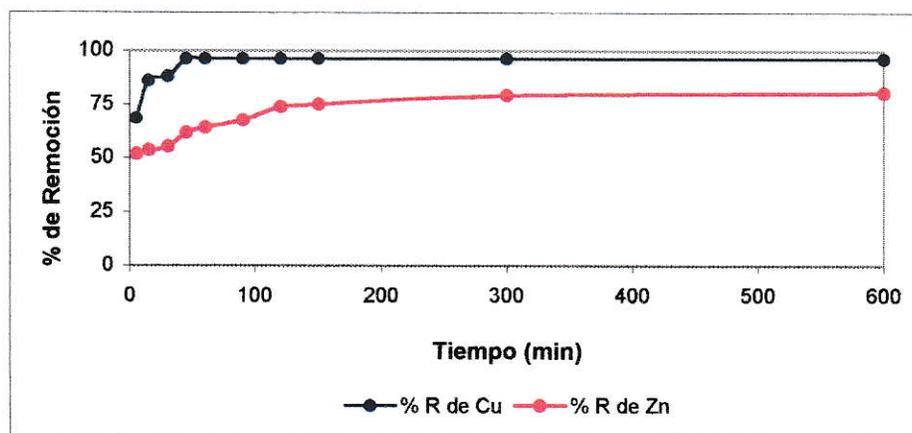
**Figura 17: Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina**

En ambas figuras, se observa una adsorción cuantitativa de Cu, en experimentos efectuados con 500 mg en el caso de El Teniente y 200 mg de quitosano para el RIL Andina. También es posible observar una adsorción menor para el Zn. Estos resultados nos indican que, coexistiendo los dos metales en la misma solución, la adsorción de Cu es privilegiada, probablemente debido a la mayor facilidad del Cu (II) para formar

compuestos de tipo quelatos con el átomo de nitrógeno de los grupos aminos del quitosano.

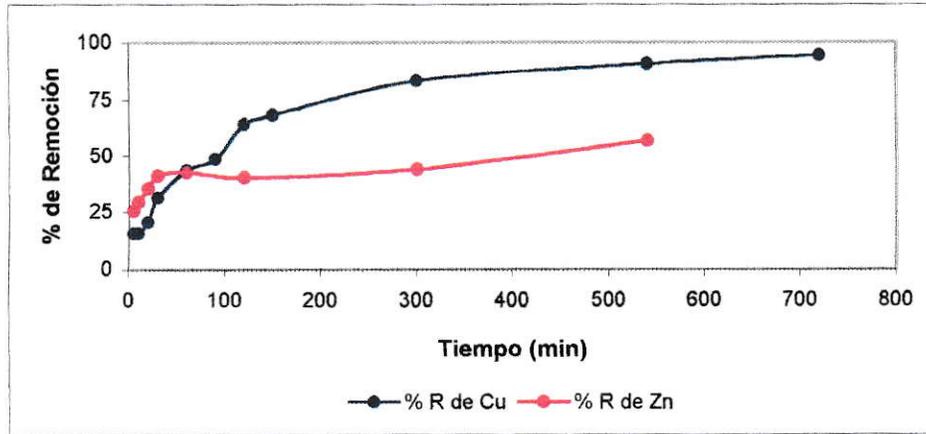
c. Efecto Tiempo de Reacción

En la Figura 18 y 19 se presentan los resultados obtenidos en la remoción de Cu y Zn, al estudiar el efecto del tiempo de agitación en el tratamiento de los RILes El Teniente y Andina, respectivamente.



**Figura 18: Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente**

En la figura se observa que la adsorción de Cu es porcentualmente mayor que la de Zn, incluso después de 10 horas. Además, se observa que a los 5 minutos de reacción ya se ha logrado remover el Cu a valores inferiores a 9 mg/L, mientras que el Zn requiere un tiempo de agitación de 120 minutos para disminuir su concentración a 20 mg/L, concentración máxima permitida para el tratamiento posterior de biosorción.

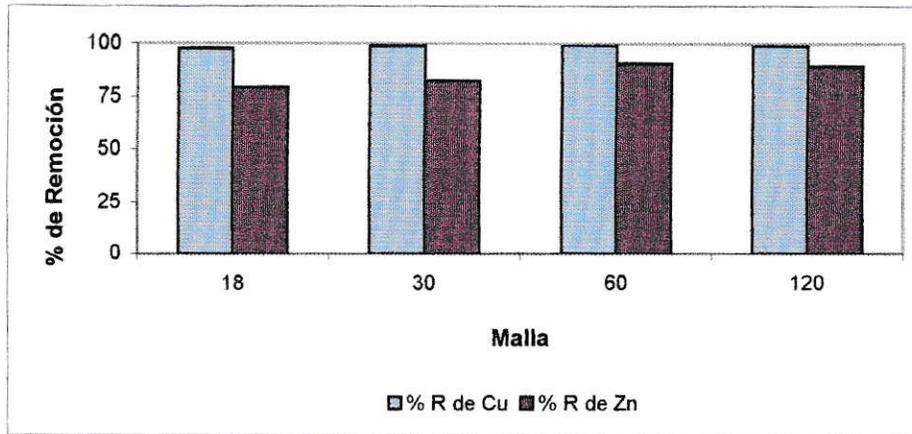


**Figura 19: Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina**

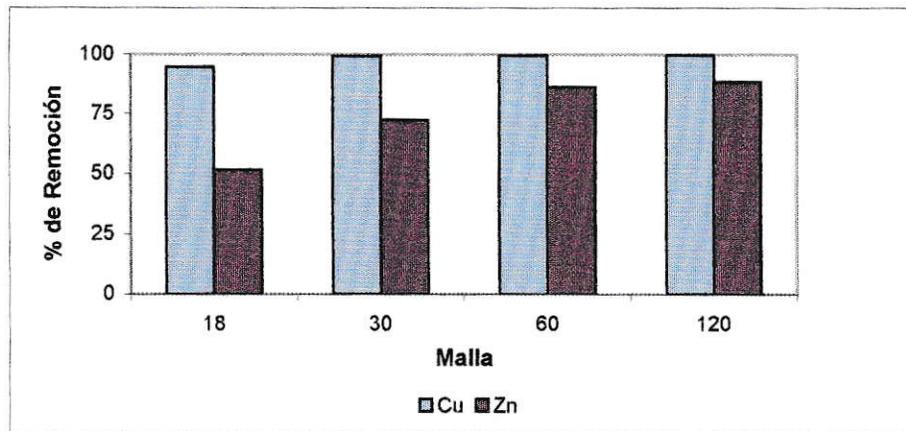
Los resultados son coherentes con los obtenidos para el RIL El Teniente, aunque la cinética del proceso fue más lenta al comienzo de la operación de adsorción.

d. Efecto del Tamaño de Partícula

En las Figuras 20 y 21, se presenta el efecto del tamaño de partícula del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn desde el RIL El Teniente y Andina, respectivamente.



**Figura 20: Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente**



**Figura 21: Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina**

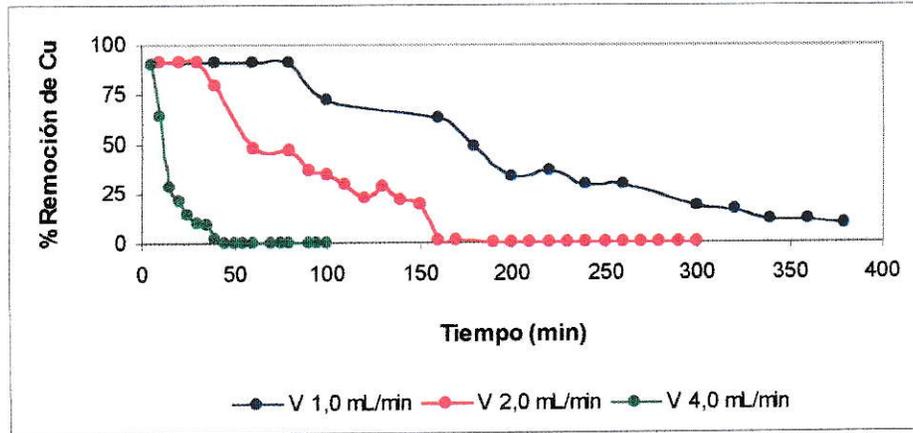
En las figuras se observa, que en el rango estudiado, la remoción de Cu no presentó diferencias. En el caso del RIL Andina, se observó un aumento importante en la adsorción de Zn, en la medida que los experimentos se realizaron con quitosano de menor tamaño de partícula. Sin embargo, en todos los casos y para ambas soluciones, se obtuvieron grados de remoción de Cu y Zn suficientemente altos para proceder con el proceso posterior de biosorción.

#### 4.3.2 Remoción de iones metálicos en reactores continuos

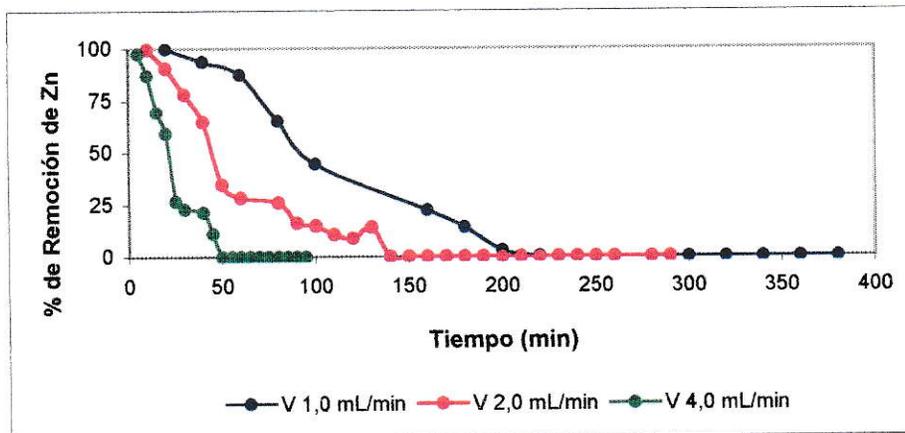
Es claro que toda posibilidad de aplicación industrial de uso de quitosano para descontaminar aguas residuales de minas e industriales, obliga a pensar en diseñar un sistema continuo de extracción. Como una primera aproximación a este diseño, se realizaron una serie de experimentos con ambos RILes, buscando obtener información sobre las variables más importantes que afectan la remoción de metales. A continuación se presentan los resultados de adsorción de Cu y Zn en un sistema de reactor continuo.

##### a. Influencia de la velocidad volumétrica del RIL en la columna

En las Figuras 22 y 23, se presenta el efecto de la velocidad con que circula el RIL El Teniente en la columna, sobre el porcentaje de remoción de Cu y Zn. Es importante señalar que los experimentos en sistema continuo se realizaron con una segunda muestra recibida del RIL El Teniente. Por lo tanto, las concentraciones de Cu y Zn a pH 4 presentan leves variaciones con respecto a las indicadas para la muestra anterior.



**Figura 22: Efecto de la velocidad de flujo del RIL El Teniente sobre la remoción de Cu en un sistema continuo**

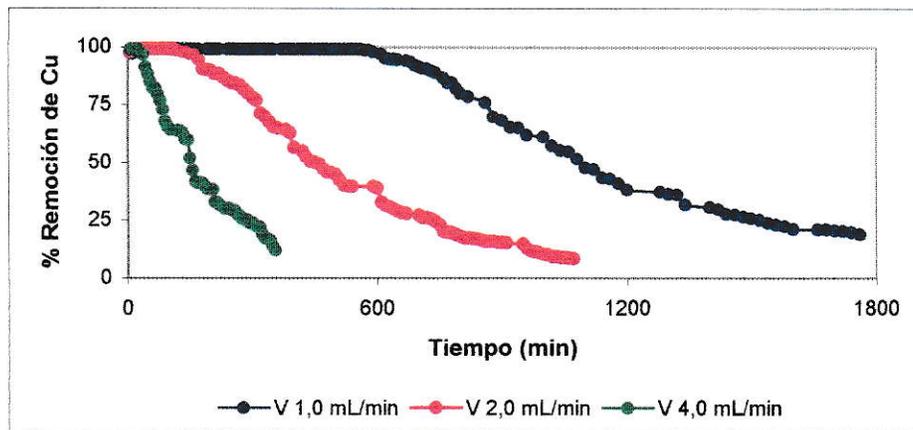


**Figura 23: Efecto de la velocidad de flujo del RIL El Teniente sobre la remoción de Zn en un sistema continuo**

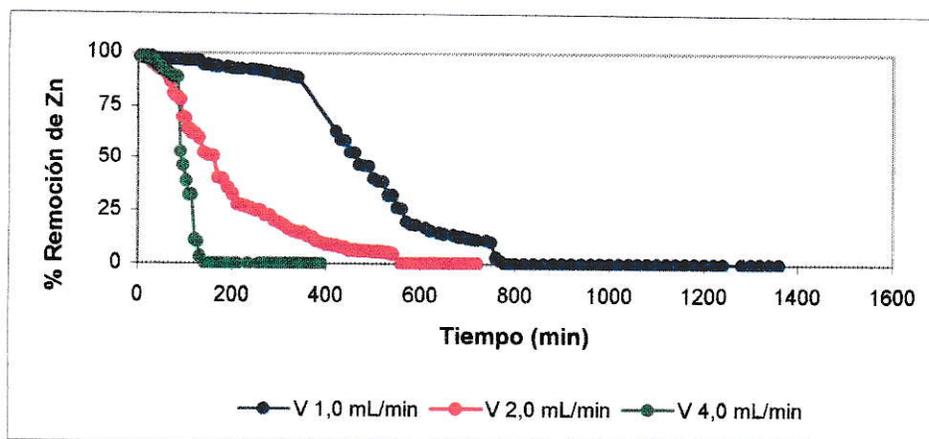
Tal como se mencionó, se probaron tres niveles de flujos volumétricos del RIL en la columna, correspondientes a 1, 2 y 4 mL/min. De ambas figuras se desprende que la adsorción de los metales se beneficia en el tiempo a mayor velocidad de flujo, indicando que el tiempo de residencia es suficientemente adecuado para obtener altos rendimientos, incluso para el caso de una mayor velocidad de flujo.

Todos estos experimentos fueron realizados con una densidad de empaque del biopolímero en la columna, variable entre 0,26 a 0,29 g/mL. Se desprende, sin embargo, que a mayor velocidad de flujo la saturación de la columna es más rápida, lo que permitiría realizar un mayor número de ciclos de adsorción y desorción al disponer de un sistema combinado de columnas. Es obvio que, al hacer pasar las soluciones acuosas a menor velocidad de flujo permitirían el tratamiento de un volumen mayor de solución, aunque más lento en el tiempo.

A continuación en las Figuras 24 y 25, se presenta el mismo efecto sobre la remoción de Cu y Zn, respectivamente, presentes en el RIL Andina.



**Figura 24: Efecto de la velocidad de flujo del RIL Andina sobre la remoción de Cu en un sistema continuo**



**Figura 25: Efecto de la velocidad de flujo del RIL Andina sobre la remoción de Zn en un sistema continuo**

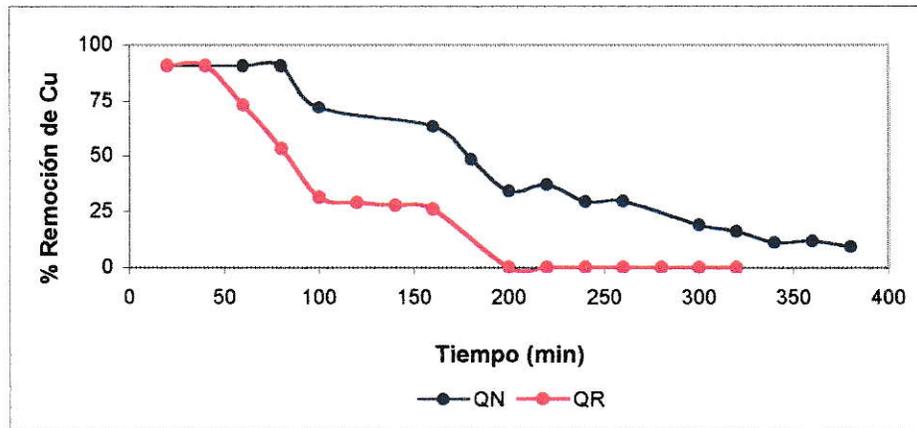
Los resultados obtenidos para el RIL Andina, son similares a los de El Teniente, alcanzando en todos los casos contenidos de estos iones metálicos, bajo un nivel de concentración apropiado para el tratamiento de biosorción.

b. Saturación, desorción y reutilización de una columna de quitosano

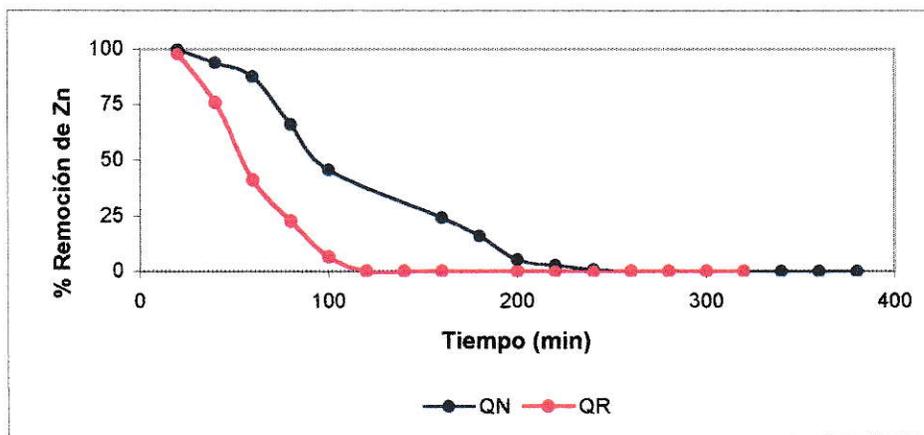
Se estudió la posibilidad de reutilizar el quitosano agotado en pruebas en tratamiento en columna. Para ello, tal como se explicó en el procedimiento experimental, se saturó el biopolímero pasando el RIL correspondiente, para proceder luego a desorberlo con una solución de  $H_2SO_4$  2M. Una vez desorbida la carga de los metales del quitosano, se retiró el biopolímero y se procedió a ajustar su pH a un valor cercano a 6,77, se secó y se volvió a poner en la columna haciendo pasar nuevamente el RIL.

Los resultados obtenidos para cada uno de los RILes, se presentan en las Figuras 26 a 29. En todas las figuras se presentan los resultados alcanzados tanto con el

quitosano nuevo (QN), utilizado por primera vez, y el quitosano reciclado (QR) después de haber sido sometido a un proceso de desorción ácida.

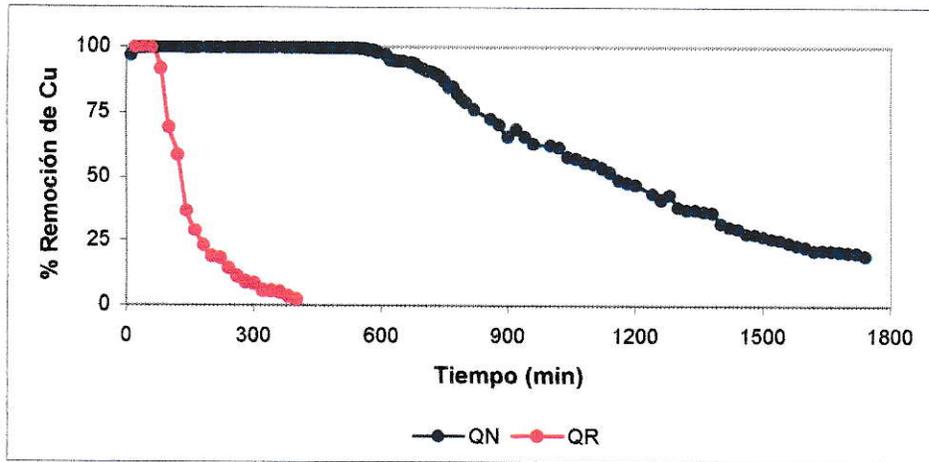


**Figura 26: Remoción de Cu en saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL El Teniente pH 4**

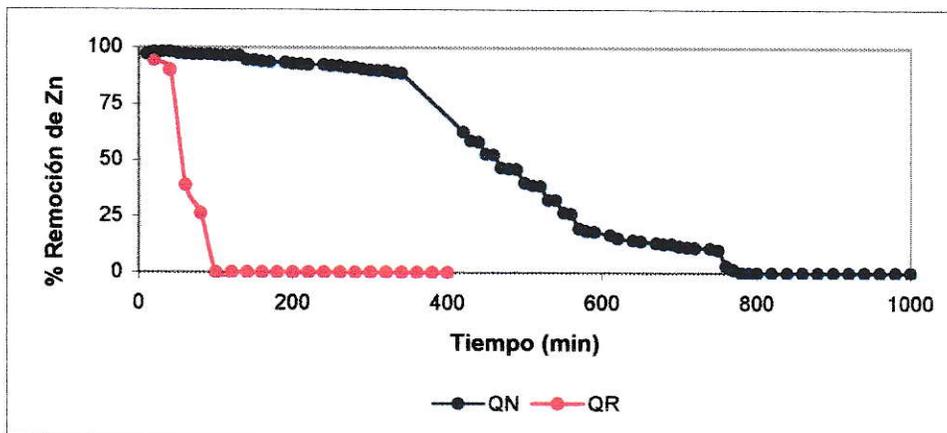


**Figura 27: Remoción de Zn en saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL El Teniente pH 4**

Luego de la desorción el pH alcanzado por el quitosano cargado con los metales presentes en el RIL El Teniente, fue de 1,24 y se logró aumentar a 6,8, para la posterior reutilización.



**Figura 28: Remoción de Cu en saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL Andina**



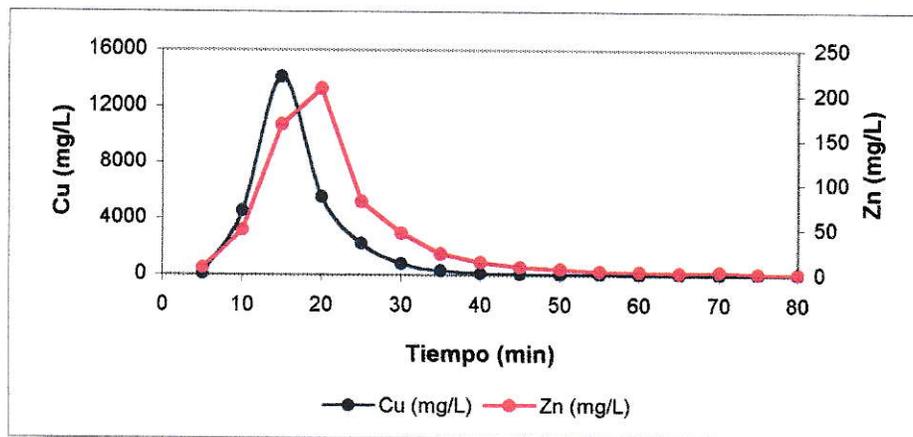
**Figura 29: Remoción de Zn en saturación y reutilización de una columna de quitosano con el RIL Andina**

Luego de la desorción el pH alcanzado por el quitosano fue de 1,60 y se logró aumentar a 6,17, para la posterior reutilización.

Se observa que para el RIL El Teniente, los porcentajes de remoción de ambos metales fueron cuantitativos, aunque se observa una menor actividad para el quitosano reciclado. Prácticamente, el mismo efecto se observó para el RIL Andina, en

experimentos que fueron extendidos una mayor cantidad de tiempo. Es claro que se requiere optimizar el reciclado de quitosano para nuevos procesos de adsorción. Si bien este polímero es un desecho industrial de bajo costo, sería aún más interesante poder reutilizarlo, al menos un par de veces, como ocurre igualmente en los tratamientos industriales de adsorción con carbón activado. Este punto será materia de un estudio detallado en una etapa posterior de esta línea de investigación.

Con respecto a la desorción del quitosano cargado con metales, se presentan en la Figura 30 los resultados obtenidos de la desorción con una solución de  $H_2SO_4$  2M, monitoreando en el tiempo los contenidos de ambos metales en los eluatos.



**Figura 30: Desorción de una columna de quitosano saturada con el RIL Andina**

De la figura se desprende que para ambos metales se alcanza un máximo de concentración en los eluatos que abandonan la columna, momento a partir del cual empieza a decrecer el contenido de ellos a medida que progresa el tiempo, hecho indicativo de una desorción prácticamente total.

En general, los resultados aquí expuestos se pueden explicar considerando la actividad del quitosano como removedor de metales, cuya acción fundamental es la fuerte interacción con los iones metálicos mediante quelación, mucho mayor que la de ciertas celulosas sustituidas mediante modificación química, las cuales muestran una buena remoción de varios metales, pero su interacción es tan débil, que suelen liberar dichos metales en simples etapas de lavado. Quitosano es un polímero básico, carácter dado por los grupos aminos e hidroxilos presentes en su estructura. El par de electrones del átomo de nitrógeno de dichos grupos aminos, que son particularmente abundantes, permiten establecer enlaces covalentes coordinados del tipo dativos, en particular con los metales de transición. Al ser un polímero básico, es capaz de formar sales de amina, bajo diferentes medios ácidos de reacción, tales como clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Muzarelli hace ya varios años establecía que los metales se combinaban con quitosano simultáneamente mediante diferentes mecanismos, algunos de los cuales prevalecen más para algún tipo de metales. Dichos mecanismos serían: 1) por intercambio iónico, 2) por adsorción física, preferentemente superficial y 3) mediante quelación inter y/o intramolecular con diferentes unidades ligantes <sup>22</sup>. Estos mecanismos son acompañados por la aparición de intensas coloraciones, entre ellas, de color azul para cobre y verde para níquel.

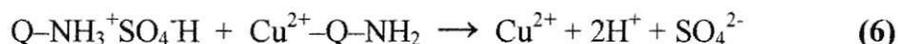
En contacto con iones metálicos, al menos el siguiente equilibrio puede ser planteado:



Varios autores han estudiado las reacciones de formación de los complejos Q-M y las estructuras de los complejos formados. En algunos casos se ha confirmado la presencia de complejos MQ y MQ<sub>2</sub> con donación por parte del nitrógeno del grupo amino e incluso la estructura MQ(QH<sub>1</sub>) con participación de ambos, el nitrógeno del grupo amino y del oxígeno del grupo hidroxilo. Por ejemplo, para Zn (II) sólo se ha detectado la coordinación del metal por el nitrógeno del grupo amino. Para Cu (II) el predominio de reacciones hidrolíticas ha sido atribuido a un cambio en el carácter cristalino del ligante. Algunos autores, a través de cálculos por medio de SUPERQUAD han confirmado que la especie bis-hidroxo-complejo Cu(II)(NH<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub> sería predominante <sup>23</sup>.

Las aguas de minas empleadas en estos experimentos correspondían a soluciones acuosas sulfatadas, dado su origen asociado a la disolución química y bacteriana de los minerales sulfurados de cobre. En medio sulfúrico, la adsorción de metales se favorecería debido probablemente a las modificaciones del quitosano en presencia de aniones. Los iones sulfatos forman enlaces electrostáticos con los grupos aminos protonados del polímero, tal como cualquier protonación de una base débil. Quitosano (Q) condicionado en medio ácido sulfúrico probablemente generará grupos del tipo Q-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>SO<sub>4</sub>H. El ión Cu (II) hidratado es un ácido de Lewis capaz de reaccionar con varias especies básicas, incluyendo las poseedoras en su estructura de átomos de nitrógeno y oxígeno. De hecho, competiría con los iones sulfato y bisulfato del medio ácido sulfúrico, por el par de electrones del átomo de nitrógeno de los grupos aminos del quitosano <sup>22</sup>.

Algunos autores plantean una mejorada capacidad de adsorción de metales por el quitosano en soluciones sulfatadas respecto a otros medios ácidos, debido a una mayor cristalinidad inducida en el polímero por el sulfato, siendo posible plantear equilibrios de adsorción según:



A su vez, la generación de especies del tipo  $\text{Q-NH}_3^+\text{SO}_4\text{H}$  en soluciones sulfatadas, permitiría incluso que este polímero removiera especies aniónicas de metales pesados, tales como molibdatos y vanadatos, frecuentes de encontrar en aguas de minas y suficientemente tóxicas como para obligar a su remoción.

La capacidad de adsorción de quitosano, si bien depende de la concentración de grupos aminos, en realidad es la concentración disponible de grupos amino la relevante para la formación de sus complejos con los metales. La formación de compuestos quelatos con el metal puede ocurrir por quelación con dos grupos aminos de diferentes cadenas poliméricas o bien de una misma cadena, siendo la primera de las posibilidades la más probable. Los resultados de cálculos teóricos indican que la quelación intermolecular es preferente a la quelación intramolecular, la cual estéricamente está más impedida al requerir de la conjunción de diferentes segmentos del polímero para formar un anillo quelato macrocíclico. De acuerdo a esto, la adsorción de un metal (M) sobre quitosano (Q) mediante quelación intermolecular ocurriría en dos etapas, sobre los más probables sitios de reacción, de acuerdo a:



Domard ha postulado que el agua juega un importante papel en la formación de los complejos quitosano-metal <sup>24</sup> al afectar los parámetros difusivos e interactivos. La hidratación de quitosano sería muy importante pues “plastificaría” las cadenas poliméricas, permitiendo el predominio de estructuras amorfas que afectarían la movilidad de las especies participantes en la reacción con el ión metálico, guiando a una cristalinidad muy cercana a cero.

Es claro que el quitosano actúa como adsorbente con los metales de transición, fundamentalmente mediante formación de compuestos quelatos, en el cual los grupos aminos de las unidades glucosamina juegan el papel de ligante de coordinación. Quitina y quitosano son estructuralmente similares a la celulosa y bastante abundantes en la naturaleza y, si bien no pueden considerarse un material de desecho, las opciones de utilizarlo son muy vastas. Una de las deficiencias de quitosano es que suele presentar una solubilidad indeseada a pH fuertemente ácidos, lo que impide su uso en el tratamiento de descontaminación de metales pesados de muchas aguas de mina cuya acidez suelen ser muy altas, es decir, poseen un pH menor a 3. Sin embargo, quitosano es un polímero que como materia prima presenta un gran potencial, como base para desarrollar nuevos materiales funcionales a través de modificaciones químicas, ya sea mediante reacciones de entrecruzamiento o injertos de variados grupos funcionales. El

objetivo de dichas modificaciones ha sido el de provocar la insolubilización del quitosano, incluso en medio fuertemente ácidos como los mencionados.

Es fundamental dirigir cualquier estudio relativo a la modificación química del polímero hacia los sitios de reacción (sitios de enlace) para los iones metálicos en el polímero. Estos sitios y los números de coordinación variarían de metal en metal, pero, por ejemplo en el caso de Cu (II), es sabido que el nitrógeno del grupo amino en el carbono 2 es el comprometido en el enlace y tal vez los grupos hidroxilos de los carbonos 3 y 6 también lo serían <sup>25</sup>.

Los grupos amidos de las unidades no desacetiladas presentarían un rol menor. Preservar o beneficiar los grupos aminos parece ser crítico para asegurar una alta posibilidad de enlace del metal, mientras que los grupos hidroxilos deben ser considerados como posibles sitios para entrecruzamiento y posibilitar así la insolubilidad del quitosano. Toda modificación química que pueda otorgar nuevos sitios de enlace y por tanto enfatizar las propiedades adsorbentes de iones metálicos del polímero debe ser considerada y valorada.

#### **4.4 Membranas Líquidas Emulsificadas**

Los resultados obtenidos con esta metodología se basan en la determinación del porcentaje de extracción y en la determinación del flujo de transferencia de moles de Cu por unidad de área y tiempo, desde la fase de alimentación (fase acuosa externa) a la fase de stripping (fase acuosa de interna). Para ello, se mide la concentración de Cu residual, luego se convierte a moles, determinando finalmente el valor de  $J_{Cu}$ , correspondiente al

flujo molar transferido ( $\text{mol Cu/s cm}^2$ ) o bien determinando la velocidad inicial de transferencia,  $R_0$  ( $\text{mol Cu/s cm}^2$ ), que representa la velocidad inicial de transferencia del metal en los primeros minutos de la experiencia <sup>26</sup>.

El porcentaje de extracción se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

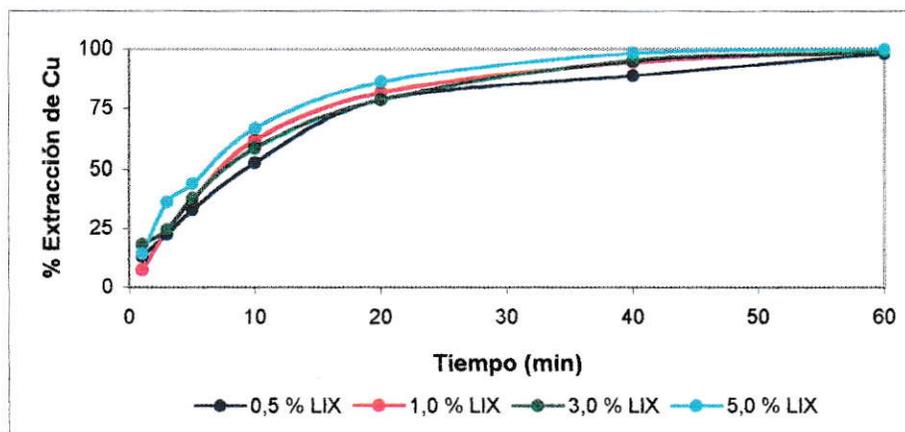
$$\text{Porcentaje de Extracción de Cu} = \left( \frac{C_{u_i} - C_{u_f}}{C_{u_i}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

Donde,  $C_{u_i}$  representa la concentración del metal en el agua de mina y  $C_{u_f}$  su contenido en la solución en equilibrio tras la extracción.

A su vez, los flujos molares ( $J_{Cu}$ ) y las velocidades iniciales de transferencia ( $R_0$ ), se calcularon a partir de un balance de masa para el metal en la fase acuosa al inicio y al final de la experiencia, considerando además de la concentración inicial del metal, el volumen de la fase acuosa externa empleada y el área interfacial entre la alimentación y la emulsión primaria.

Previo a los experimentos de remoción de metales con membranas líquidas emulsificadas, se efectuaron en el mismo reactor experimentos de extracción líquido-líquido, con el propósito de estimar la concentración mínima de extractante en la fase orgánica necesaria para extraer el contenido de Cu.

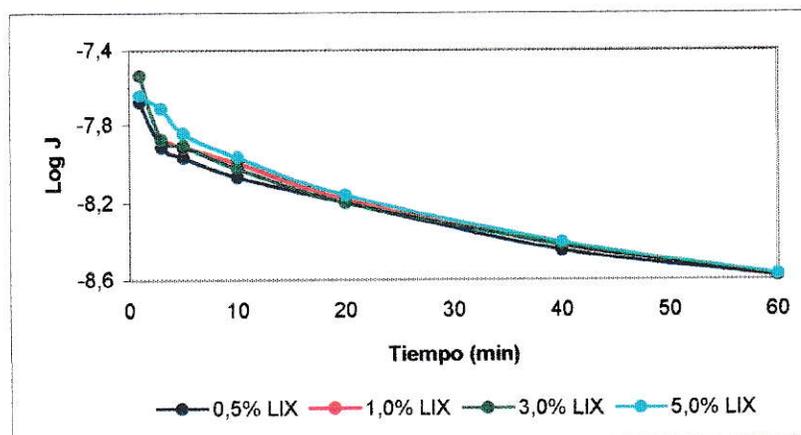
En la figura 31 se presenta el efecto de la concentración de extractante sobre la extracción de Cu en el tiempo.



**Figura 31: Extracción de Cu por medio de Extracción por Solvente**

Se observa en la figura que se logran rendimientos de extracción cuantitativos al cabo de 1 hora, observando una leve mejor respuesta en los casos en que se empleó un mayor contenido de extractante. Cabe mencionar que estos experimentos no fueron diseñados con el propósito de obtener altos rendimientos de extracción en un breve lapso de tiempo.

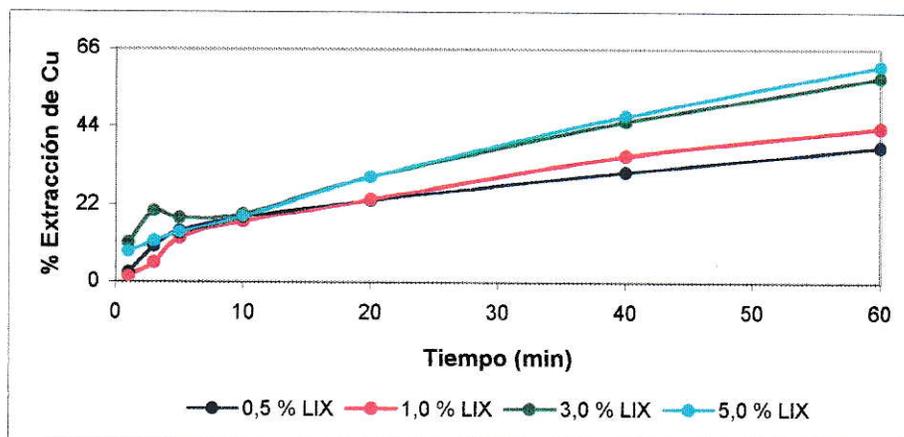
La celda de transferencia agitada está diseñada de forma de poder trabajar en un área interfacial constante, que valide la obtención de parámetros interfaciales, pero en la cual no es posible lograr una doble emulsión íntima y de gran capacidad de transferencia. En la Figura 32 se observan los valores de flujo de Cu transportado a través de la interfase acuosa-orgánica en función del tiempo.



**Figura 32: Flujo de transferencia de Cu por medio de Extracción por Solvente**

Se observa en la figura que los mayores flujos se obtuvieron en los primeros instantes de los experimentos, tendiendo todos ellos a converger hacia un mismo valor para los distintos contenidos de extractante en la fase orgánica, que fluctúa entre  $2 \times 10^{-8}$  a  $4 \times 10^{-9}$  moles de Cu/s  $\text{cm}^2$ . A medida que transcurre el experimento los flujos decrecen, al existir una menor cantidad de metal para ser transferido.

A continuación se detallan los resultados obtenidos en experimentos de remoción de metales mediante membranas líquidas emulsificadas en la celda de transferencia agitada, variando la concentración de extractante y tensoactivo.



**Figura 33: Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de LIX**

En la figura 33, se observa que la cantidad de metal transferido hacia la fase acuosa interna es proporcional al contenido de extractante en la membrana líquida, lográndose valores un tanto menores a los de extracción líquido-líquido, lo que es explicable, dado que en los experimentos con membranas líquidas emulsificadas el volumen de disolvente orgánico es menor. Sin embargo, la ventaja de las membranas líquidas emulsificadas para el transporte de una misma cantidad de metal, es la simultaneidad de ocurrencia de las etapas de extracción y retroextracción en el mismo reactor.

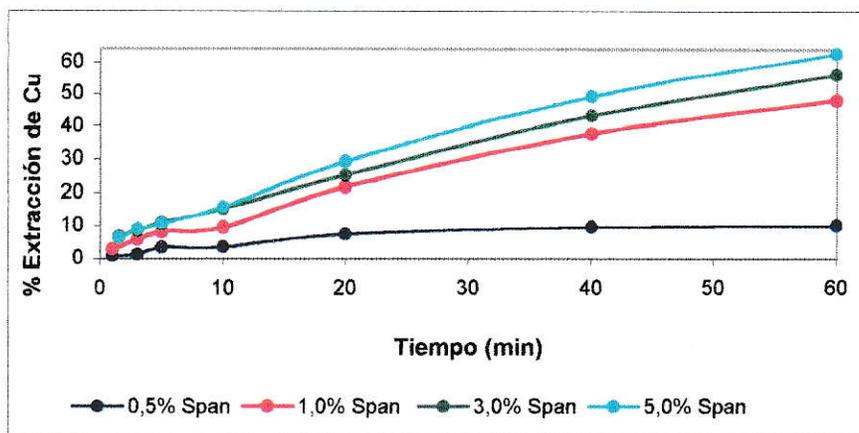
En la siguiente tabla, se presenta la variación de la velocidad de transferencia de moles de Cu por unidad de área y tiempo, en función de la concentración del extractante

**Tabla 3: Velocidad inicial de transferencia de Cu a distintas concentraciones de LIX 860 N-IC**

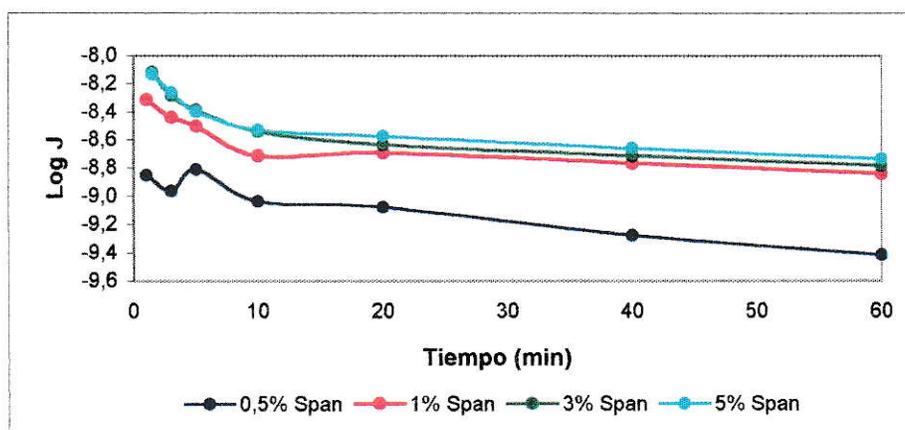
LIX 860 N-IC (% p/p)	$R_0$ (mol/s cm <sup>2</sup> )
0,5	$6,73 \times 10^{-10}$
1,0	$9,93 \times 10^{-10}$
3,0	$1,36 \times 10^{-9}$
5,0	$1,49 \times 10^{-9}$

Es claro el efecto positivo de una mayor concentración del extractante sobre la velocidad inicial de transporte del metal en la membrana líquida emulsificada.

A continuación se estudió el efecto de la concentración del tensoactivo en la fase orgánica sobre el porcentaje de extracción del metal. En las Figuras 34 y 35 se presentan, respectivamente, los valores de porcentaje de extracción de Cu y de flujos del metal ( $\log J$ ) en función del tiempo.



**Figura 34: Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de Span 80**

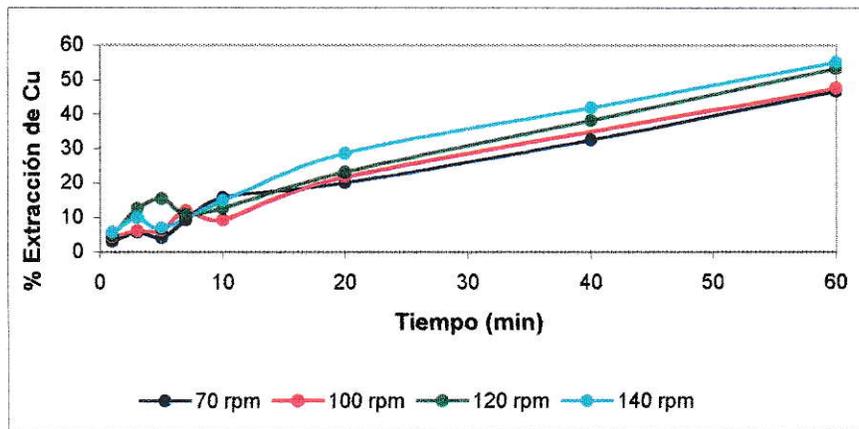


**Figura 35: Flujo de transferencia de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de Span 80**

De las figuras, se desprende que a una baja concentración de surfactante, los valores de transporte son algo menores que los alcanzados a mayores concentraciones de Span 80. Estos resultados son coherentes con los observados en un anterior trabajo de este grupo de investigación, en el cual se observó un efecto acelerativo del flujo del metal en una membrana líquida de soporte sólido, en condiciones apropiadas de

extracción del metal con el extractante utilizado <sup>27</sup>. Sin embargo, la función primordial del tensoactivo es estabilizar la membrana y no sería recomendable usar en forma indiscriminada una alta concentración de él, pues esto redundará en una mayor dificultad para romper posteriormente la emulsión y, eventualmente, en un aumento de la resistencia interfacial al transporte del metal al coincidir en la interfase un alto número de moléculas de tensoactivo y del extractante.

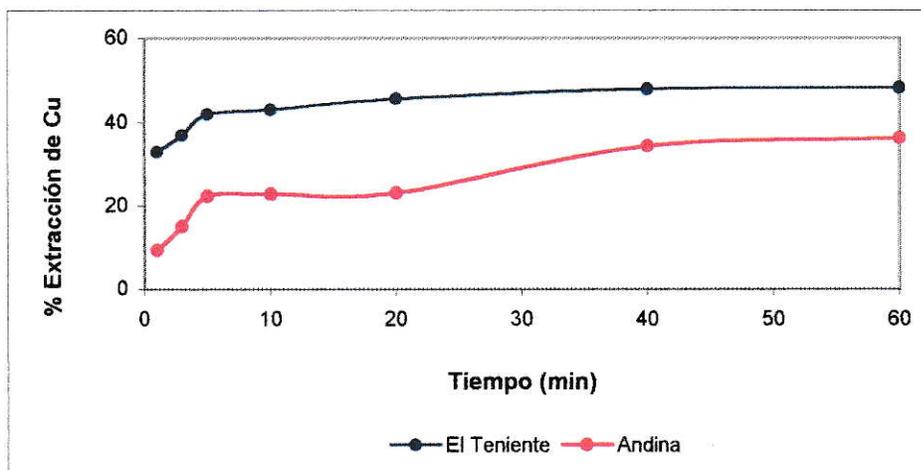
En la Figura 36, se presentan los resultados de experimentos exploratorios referidos al efecto de la velocidad de agitación de ambas fases en el reactor.



**Figura 36: Efecto velocidad de agitación sobre la extracción de Cu**

Se observa en la figura un mayor porcentaje de extracción del metal al aumentar la velocidad de agitación, hecho que se explicaría al favorecer la presencia de un mayor número de moléculas de las especies participantes en la interfase y al disminuir la resistencia al movimiento difusional turbulento de los iones metálicos.

Una vez estudiados los parámetros más importantes, se realizaron pruebas con muestras reales escogiendo las mejores condiciones en base a los experimentos realizados anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 37.



**Figura 37: Extracción de Cu en muestras reales**

Las condiciones utilizadas en este experimento fueron 3% p/p de LIX 860 N-IC, 1% p/p de Span 80 y una velocidad de agitación en la celda de 100 rpm, considerando que la muestra de El Teniente fue previamente sometida a un ajuste de pH a 2,0. Se observa en la figura que, con estos parámetros, los porcentajes de extracción van aumentando a medida que transcurre el tiempo. Además se obtuvo una mejor extracción de Cu en el RIL El Teniente debido, posiblemente, a la baja concentración inicial de este metal en el agua de mina.

En general, se observa que los mayores porcentajes de remoción de cobre se obtuvieron al aumentar la concentración de extractante en la fase orgánica, lo que puede ser explicado por el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia los productos, al

existir un mayor número de moléculas reactantes<sup>28</sup>. Sin embargo, no es posible mejorar la extracción del metal aumentando en forma indiscriminada el contenido de la molécula transportadora en la fase orgánica, ya que un excesivo incremento en la concentración del extractante produce un aumento en la viscosidad de la membrana líquida, generando una disminución en la velocidad de difusión de las especies y afectando la transferencia de masa en el proceso. Más aún, una alta concentración del extractante podría producir un cierto grado de “breakdown” en la emulsión, es decir, provocar pérdidas de la fase acuosa interna como resultado de la ruptura de la emulsión<sup>29</sup>.

Un aumento de la velocidad de agitación de la doble emulsión origina la formación de glóbulos de emulsión más pequeños, aumentando así el área interfacial para la reacción entre el extractante y el metal. No obstante, existe un límite para esta variable, puesto que una alta velocidad de agitación provoca la ruptura de los glóbulos, haciendo a la emulsión primaria inestable. Es claro que mientras más pequeño es el tamaño de los glóbulos, mayor es el tiempo que toma a una gota en desplazarse verticalmente para coalescer y finalmente causar su ruptura. Por lo tanto, lo importante, es utilizar un mínimo de velocidad de agitación, que asegure superar la resistencia natural de la transferencia de masa desde la fase acuosa externa.

El sistema de MLE es básicamente inestable, debido a que las gotas dispersas coalescen, produciendo la ruptura de la emulsión. Esto hace necesario usar una sustancia que las mantenga dispersas. Con este propósito se utiliza un agente surfactante o emulsificante, que disminuye la tensión interfacial del sistema, produciendo gotas de tamaño más pequeño y, permitiendo así, que la emulsión se mantenga estable. La sustancia surfactante a ser usada en hidrometalurgia, debe presentar valores bajos de

HLB, es decir, el agente emulsificante debe ser soluble en la fase orgánica, debido a que la recuperación desde el refino acuoso es irrealizable<sup>30</sup>.

Debe considerarse que las fuerzas de atracción entre moléculas similares son mayores que entre moléculas diferentes. En un sistema de dos fases líquidas inmiscibles, se observa que las fuerzas a las que están sometidas las moléculas en el seno de una solución son iguales en todas las direcciones y, por lo tanto, se cancelan entre si. Sin embargo, en la interfase las moléculas están expuestas a diferentes fuerzas, ya que en la vecindad existen moléculas diferentes que generan fuerzas resultantes igualmente distintas. Por lo tanto, cuando se forma una emulsión, el área interfacial aumenta cuando más moléculas son llevadas desde el seno de la solución hacia la interfase<sup>31</sup>. La adición de un compuesto surfactante al sistema causa una reducción en la tensión interfacial, lo que favorece la formación de la emulsión, evitando la coalescencia de glóbulos. El surfactante es una molécula que contiene una cadena de hidrocarburos y una cabeza polar. Debido a esta estructura, el surfactante es atraído por ambas fases y, por lo tanto, permanece en la interfase induciendo una reducción en la tensión interfacial. Se observó que el rango de concentración de surfactante usado en este diseño, aunque no tuvo efecto significativo en el transporte del metal, estabilizó eficientemente la membrana.

El extractante empleado en este estudio también presentó actividad interfacial, puesto que, al igual que el surfactante, contiene en su estructura una cadena de hidrocarburos y una cabeza polar, lo que produce que esta molécula también contribuya a la estabilización de la emulsión primaria, haciendo innecesario el uso de una gran cantidad de surfactante para estabilizar el sistema.

El contenido de 250 g/L de ácido sulfúrico en la solución de stripping permitió un buen transporte del metal, a esta fase. Además, no sería necesario aumentar la concentración de ácido en el licor de stripping porque, normalmente, el transporte del metal es independiente de esta variable. Más aún, un alto contenido de ácido en la solución de stripping podría acelerar la degradación del extractante y el surfactante.

Finalmente, se desprende de todos los resultados mostrados en esta sección del estudio, que efectivamente la metodología de membranas líquidas emulsificadas es una alternativa promisorio a otras formas de remover metales pesados desde soluciones acuosas diluidas naturales e industriales. Esto debido a que se obtiene un grado considerable de enriquecimiento del metal en el licor de stripping, reduciendo la razón de volúmenes entre la fase de stripping y la solución de alimentación externa, además de ocurrir simultáneamente los procesos de extracción y retroextracción, lo que se traduce en un dramática reducción del inventario requerido de disolventes, reactivos normalmente costosos. Esta línea de investigación, de aplicación reciente en este laboratorio, seguirá siendo desarrollada de forma de optimizar el proceso.

## CAPÍTULO V

### DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO

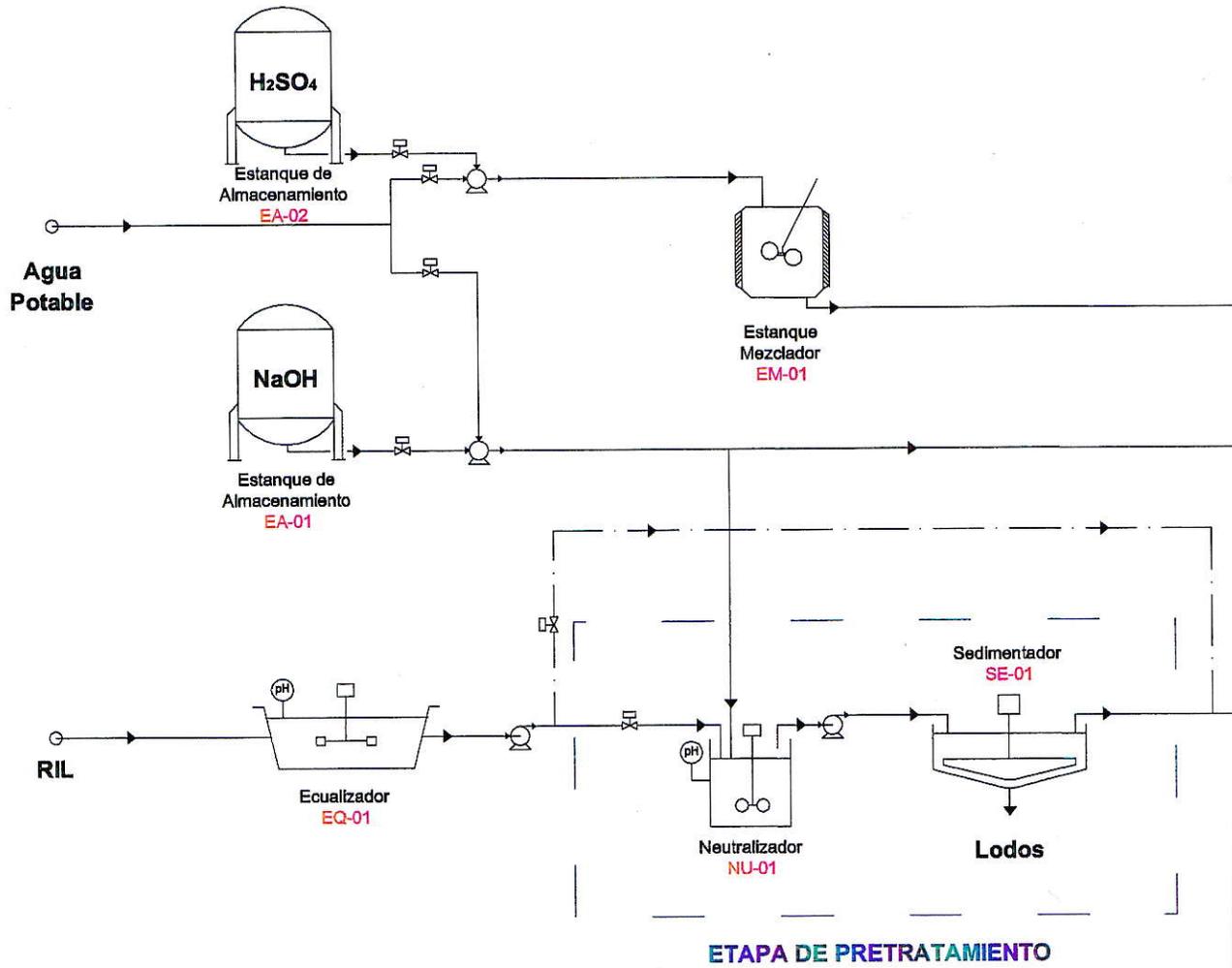
En base a las pruebas experimentales efectuadas a escala de laboratorio con las muestras provenientes de CODELCO-División Andina y CODELCO-División El Teniente, se realizó el diseño de una planta de tratamiento piloto (Figura 38), cuyo principal objetivo es ajustar la acidez y concentraciones de Cu y Zn a niveles apropiados para ser tratados posteriormente por biosorción.

El proceso se inicia con un estanque de ecualización, el cual tiene por objetivo minimizar o controlar las fluctuaciones en las características de las aguas residuales, con el fin de proveer las condiciones óptimas para los procesos de tratamiento posteriores. En este caso específico, se busca conseguir un adecuado control del pH para minimizar los requerimientos de químicos necesarios para la neutralización posterior. Dependiendo del pH registrado en el estanque de ecualización, se dirige el flujo hacia una etapa de pretratamiento (pH inferior a 3) o directamente hacia las columnas de adsorción sobre quitosano (pH superior o igual a 3). En el caso de tratarse de un agua residual ácida se continúa bombeando el RIL hacia un estanque de neutralización, en el cual se agrega NaOH 50% a través de una bomba dosificadora. Este proceso es controlado en forma continua y automática para mantener el pH dentro del estanque de neutralización en un valor cercano a 6. Posteriormente, se dirige el flujo a un estanque sedimentador para remover los sólidos suspendidos provenientes de la etapa de neutralización, los cuales

decantan y son evacuados por medio de una válvula manual ubicada en la parte inferior de dicho estanque.

A continuación se transporta el agua clarificada hacia un estanque de alimentación, en el que se almacenará para la posterior adsorción en columnas de quitosano. A través de una bomba se dirige el fluido hacia la entrada inferior de las columnas de adsorción empaquetadas con quitosano. Estas columnas trabajan con un proceso de adsorción seguido por una etapa de desorción. En la primera el quitosano es saturado con los metales provenientes de la etapa de pretratamiento, mientras que la segunda consiste en la desorción de estos metales por medio de una solución ácida de  $H_2SO_4$ , seguida de una alcalinización del polímero con NaOH. Esta planta consta de dos columnas de adsorción, las que trabajan alternadamente: mientras una se encuentra en la etapa de adsorción, la otra se encuentra en un régimen de desorción.

El efluente obtenido de todo este proceso es dirigido hacia una etapa de biosorción, cumpliendo las siguientes características: concentraciones de Cu y Zn menores a 20 mg/L y un valor de pH cercano a 6,0. En el caso de la descarga generada en las columnas en la etapa de desorción y alcalinización, el efluente es dirigido hacia una etapa de reproceso y desechos, respectivamente.



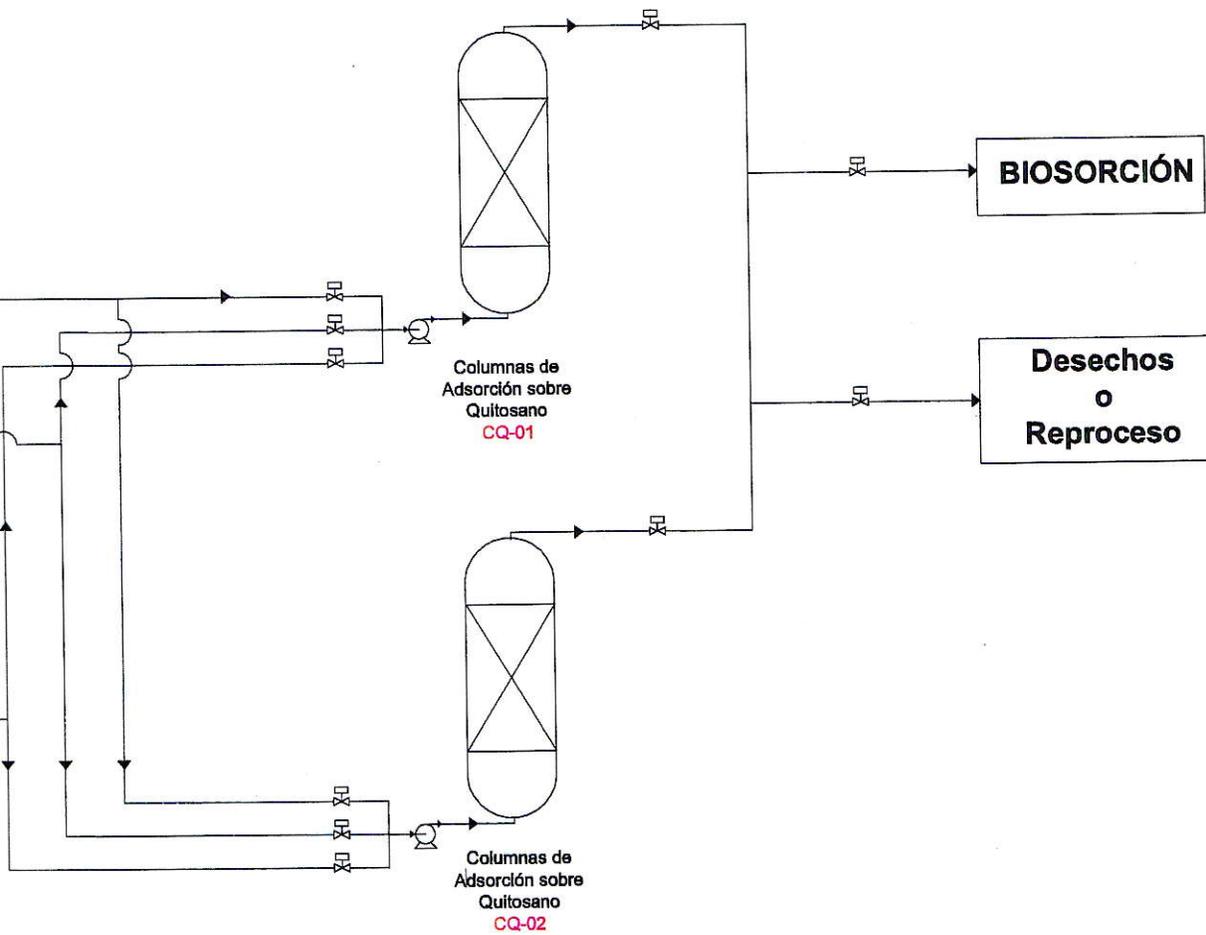


Figura 38: DIAGRAMA DE FLUJO TRATAMIENTO DE RILes

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

En este seminario de título se estudió el desarrollo de un proceso de descontaminación de efluentes provenientes de compañías mineras, cuya más importante carga de contaminación es su contenido de metales pesados. Con este propósito, se utilizó alternativamente para su remoción la precipitación química, adsorción sobre quitosano y el uso de membranas líquidas emulsificadas. De los resultados obtenidos y su correspondiente discusión, se puede concluir lo siguiente:

1. Respecto a la remoción mediante precipitación química, para ambos RILes (El Teniente y Andina) se pudo establecer que, si bien la cal es más barata, presentó ciertas desventajas operacionales, especialmente en lo referente a su disolución. Hidróxido de sodio y carbonato de sodio resultaron ser técnicamente eficientes, optándose por la elección final de la soda cáustica, dado su carácter de base fuerte y su alta disponibilidad en el mercado. En todas las pruebas realizadas, la remoción de Cu (II) fue cuantitativa (90% - 99%) y la de Zn algo menos eficiente (14% - 85%).
2. Respecto a la remoción de estos metales mediante adsorción sobre quitosano, se puede indicar lo siguiente:
  - a. En los experimentos realizados en sistema discontinuo, se observó que la remoción de Cu está favorecida respecto a la de Zn, particularmente,

mientras menor es la acidez de la solución a tratar. Las tres muestras de quitosano de distinto origen presentaron prácticamente igual capacidad de carga de los metales. La cantidad de quitosano a emplear depende directamente de la concentración de los metales en las aguas de mina y de su pH.

La adsorción de Cu presenta una mayor cinética que la de Zn, indistintamente del tamaño de partícula del polímero utilizado en los experimentos.

- b. Respecto a los experimentos de adsorción en columnas continuas, los resultados indican que para ambos metales la velocidad de remoción es proporcional al flujo volumétrico de pasada del agua de mina en la columna.

Las pruebas de reutilización del quitosano agotado en nuevos ciclos de adsorción resultaron ser eficientes. La desorción del biopolímero saturado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M permite reciclar el polímero sin pérdidas significativas de eficiencia, lo que constituye una ventaja adicional al hecho de usar este polímero correspondiente a un desecho industrial y, por lo tanto, de bajo costo.

En relación a los posibles mecanismos de adsorción de los metales por el polímero, se puede indicar que es muy probable que el más importante de ellos sea la formación de complejos quelatos entre los metales y el átomo de nitrógeno de los grupos aminos.

3. Respecto al uso de las membranas líquidas emulsificadas como alternativa para la remoción de los metales pesados presentes en las aguas de mina, se puede concluir lo siguiente:

- a. Se logró obtener emulsiones estabilizadas, que efectivamente permiten el transporte del metal desde el agua de mina hacia el licor de stripping.
- b. La velocidad inicial de extracción del metal desde el agua de mina resultó ser proporcional al contenido de extractante utilizado en la preparación de la membrana líquida. Este resultado es coherente con los obtenidos en pruebas exploratorias de extracción de Cu mediante extracción líquido-líquido, proceso basado en los mismos principios.
- c. Pruebas realizadas con diferentes contenidos de la sustancia tensoactiva en la membrana líquida indicaron que se requiere una concentración mínima para estabilizar la emulsión y que una concentración más alta del surfactante acelera en un grado menor el transporte del metal.

Los flujos de Cu transportado ( $J_{Cu}$ ) resultaron ser del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  moles de Cu/s  $cm^2$ , valores comparables a los obtenidos por otros autores y bastantes promisorios al considerar el reducido inventario de disolventes orgánicos utilizados.

- d. La velocidad de agitación de la emulsión presentó un efecto positivo sobre el grado de extracción del metal, hecho explicable al disminuir la resistencia interfacial al movimiento difusional de las especies.
- e. Es claro que el transporte de los metales a través de la membrana líquida emulsificada es determinado por la difusión de las especies participantes

en las vecindades de la interfase acuoso-orgánico. Se debe evitar un uso excesivo e innecesario de extractante y tensoactivo en la membrana líquida, pues generan un aumento de viscosidad de esta solución, lo que afecta la migración de los iones metálicos y los complejos formados con los extractantes transportadores.

4. La elección de cual de las alternativas estudiadas es la más adecuada para el tratamiento de aguas de mina depende, entre otros factores, del tipo de agua, de su acidez, del contenido de metales pesados, de la cantidad de sólidos suspendidos y del costo de los insumos químicos. Si bien la precipitación química es aún una alternativa ampliamente utilizada, nuestros resultados indican que tanto la adsorción sobre quitosano, como el uso de las membranas líquidas emulsificadas, presentan claras ventajas tanto desde un punto de vista técnico como económico, lo que justifica seguir estudiándolas.
5. Se diseñó un proceso secuencial de operaciones unitarias relativas al tratamiento global de estas aguas de minas y cuya etapa fundamental corresponde a la remoción de los metales pesados presentes mediante las alternativas aquí estudiadas. La reducción de la concentración de los metales pesados por el sistema propuesto permitiría conducir estas aguas a un tratamiento de biosorción.

## CAPÍTULO VII

### BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.procobre.cl>
2. <http://www.cochilco.cl>.
3. Water Treatment Membrane Process, 2.1-2.10 (1996).
4. Proyecto Fondef D0111038.
5. Kordosky G.A. The chemistry of metals recovery using LIX reagents. Minerals industry Division Red Book, Hemkel Corporation, 3-20 (1998).
6. F. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag-Hagar, C. Tapia y C. Basualto. Recuperación de Mo (VI) con un extractante alquifosfónico desde soluciones ácidas con alto contenido de cobre. Bol. Soc. Chil. Quím., **40**, 25-31 (1995).
7. Melling J. Liquid membrane processes in hydrometallurgy: a review, warren Spring Lab., L.R , 1-18 (1979).
8. F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag-Hagar, C. Tapia, "Recovery of copper from leaching residual solutions by means of a hollow-fiber membrane extractor", Minerals Eng. , **9**, (1), 15 (1996).
9. E. Taboada, G. Cabrera and G. Cárdenas, "Retention capacity of chitosan for copper and mercury ions". J. Chil. Chem Soc, **48**, 7-12 (2003).
10. L. Salinas, "Remoción de metales pesados en RILes de cobre y zinc, mediante aplicación del polímero quitosano y diseño de una planta piloto",

Tesis, Ingeniero en Medio Ambiente y Recursos Naturales, Universidad de Viña del Mar (2003).

11. [www.codelco.cl](http://www.codelco.cl)
12. [www.ambientum.cl](http://www.ambientum.cl)
13. F. Valenzuela, M. Yazdani, M. González and C. Tapia, Estudio de la factibilidad del uso de quitosano injertado como agente de remoción del ión metálico Cu (II) desde soluciones acuosas mediante su adsorción selectiva, Taller “Química de quitina y quitosanos y su aplicación en control ambiental” Bahía Blanca, Argentina, 57-65 (2001).
14. F. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag-Hagar, C. Tapia y C. Basualto, Bol. Soc. Chil. Quím., **40**, 25 (1995).
15. F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag-Hagar, “Application of hollow-fiber supported liquid membrane technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water”, J. Membr. Sci., **155**, 163-168 (1999).
16. F. Valenzuela, C. Basualto, “Copper solvent extraction by liquid membranes”, Minerals, **48**, 23 (1993).
17. C. Fonseca, “Extracción y Recuperación de ión Cobre (II) desde soluciones acuosas ácidas mediante membranas líquidas emulsificadas”, Memoria de Título, Químico, Universidad de Chile (2002).
18. Henkel Corporation, The Chemistry of metals recovery using LIX ®, MID Redbook (1997).
19. [http:// alfa.ist.utl.pt](http://alfa.ist.utl.pt).

20. The Merck Index, 12<sup>th</sup> edition, Merck and Co. , Inc (1996).
21. Industrial water pollution control, 84-98 (1989).
22. R. Muzarelli, Chitin, Chelation of metal ions, Pergamon, Oxford, 139- 154 (1977).
23. K. Bodek and A. Kufelnicki. Protolytic and complexing properties of microcrystalline chitosan with Co(II), Zn (II) and Cu(II) ions, J. Appl. Polym. Sci., **57**, 645-651 (1995).
24. A. Domard: "Advances in Chitin Science, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Chitin and Chitosan", Elsevier, 410 (1997).
25. T. Becker, M. Schlaak and H. Strasdeit. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives, Reactive and Functional Polymers, **44**, 289-298 (2000).
26. F. Valenzuela, C. Basualto, "Stripping kinetics of a copper chelate complex with hydrochloric acid in a hollow-fiber membrane extractor", J. Lat. Applied Res., **24**, 175-179 (1994).
27. F. Valenzuela, C Salinas, C. Basualto, J. Sapag-Hagar and C. Tapia, "Influence of nonionic surfactant compound on coupled transport of copper (II) trough a liquid membrane". J. Chil. Chem. Soc., **48**, 79-84 (2003).
28. F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag-Hagar and C. Tapia, "Separation of Cu (II) and Mo (VI) from mine water using two microporous membrane extraction systems", Sep. Sci. Technol., **35** (9), 1409-1421 (2000).

29. A. Florence and D. Whitehill, "Some features of breakdown in water-in oil-in water multiple emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, (1), 243-256 (1981).
30. W. Krieger, "Stability and transport properties of supported liquid membranes", 3<sup>th</sup> Symposium of Synthetic Membranes in Science and Technology (1981).
31. F. Valenzuela, F. Pizarro, C. Basualto, J. Sapag-Hagar and C. Tapia, "Extracción de Mo (VI) con aminas terciarias en un reactor de membranas líquidas de soporte sólido", *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **46**, 187-195 (2001).

## ANEXO I

### PARÁMETROS DE E.A.A.

En la siguiente tabla se indican los parámetros involucrados en la medición de Cu y Zn por Espectrofotometría de Absorción Atómica, de acuerdo al catálogo del equipo Perkin Elmer 3110 empleado en este estudio.

#### Parámetros de Medición de Cu y Zn por E.A.A.

Elemento	Cu	Zn
Longitud de onda (nm)	324,8	213,9
Slit (nm)	0,7	0,7
Límite de detección (mg/L)	0,002	0,002
Sensibilidad (mg/L)	0,077	0,018
Rango lineal (mg/L)	5,0	1,0
Llama aire/acetileno (4:2)	oxidante	Oxidante

## ANEXO II

### CÁLCULOS DESARROLLADOS

#### Porcentajes de Remoción y Extracción:

Los porcentajes de remoción y extracción presentados en la etapa de los resultados se determinaron de la siguiente forma:

$$\text{Porcentaje de Remoción (o Extracción)} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100$$

Donde,  $C_i$  representa la concentración inicial del metal en la solución a tratar, y  $C_f$  indica la concentración del metal obtenida luego del tratamiento, ya sea precipitación química, adsorción sobre quitosano o membranas líquidas emulsificadas.

#### Flujo de transferencia molar de Cu:

El flujo de transferencia molar de Cu, se determina considerando el transporte molar de éste por unidad de área y tiempo, además del volumen de la solución acuosa externa contenedora del metal, el cual va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo.

$$J_{Cu} = \left( \frac{Cu_{(t)} \cdot V_{\text{fase acuosa (t)}}}{PA_{Cu} \cdot 1000} \right) \cdot \frac{1}{t \cdot A}$$

Donde:

- $Cu_{(t)}$  corresponde a la concentración de Cu en las soluciones de refinado sucesivas, obtenidas en el tiempo, (mg/L).
- $V_{\text{fase acuosa } (t)}$  corresponde al volumen de la fase acuosa, el cual va disminuyendo en el tiempo, (L).
- $PA_{Cu}$  corresponde al peso atómico de Cu, (63,54 g/mol).
- $t$  corresponde al tiempo de agitación en la celda, (s).
- $A$  corresponde a área de reacción interfacial, (cm<sup>2</sup>).
- $J_{Cu}$  corresponde al flujo molar de transferencia de Cu, (mol Cu/s cm<sup>2</sup>)

#### **Velocidad inicial de transferencia de Cu:**

Este factor se determina considerando la concentración inicial del metal en la fase acuosa de alimentación, y la pendiente que resulta de graficar el grado de extracción de Cu en el tiempo.

Grado de Extracción:

$$E_{(t)} = \frac{Cu_i - Cu_{(t)}}{Cu_i}$$

Donde:

- $Cu_i$  corresponde a la concentración inicial de Cu, (mg/L).
- $Cu_{(t)}$  corresponde a la concentración de Cu en las soluciones de refinado sucesivas, obtenidas en el tiempo, (mg/L).

Una vez determinada la pendiente del grado de extracción en el tiempo, se calcula la velocidad inicial de transferencia a través de la siguiente ecuación:

$$R_0 = \frac{C_{Cu_i} \cdot \left( \frac{dE}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \cdot V_{\text{fase acuosa}}}{PA \cdot A \cdot 60 \cdot 10^6}$$

Donde:

- $C_{Cu_i}$  corresponde a la concentración inicial de Cu, (mg/L).
- $PA_{Cu}$  corresponde al peso atómico de Cu, (63,54 g/mol).
- $V_{\text{fase acuosa}}$  corresponde al volumen inicial de la fase acuosa, (cm<sup>3</sup>).
- $dE/dt$  corresponde a la pendiente del grado de extracción en el tiempo, (min<sup>-1</sup>).
- $A$  corresponde a área de reacción interfacial, (cm<sup>2</sup>).
- $R_0$  corresponde a la velocidad de transferencia inicial, (mol Cu/s cm<sup>2</sup>).

## ANEXO III

### TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES

Tabla 1: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con CaO (Datos Fig 7).

CaO (mg)	pHf	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
300	3,96	25,29	0	89,40	0
320	4,02	23,98	2,520	89,30	0
340	4,28	19,14	22,20	79,10	1,130
360	4,39	17,30	29,67	69,40	13,25
400	5,60	1,040	95,77	56,21	29,74
410	6,00	< 1	> 95,9	33,37	58,29

Cu<sub>i</sub> = 24,6 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 80,0 mg/L

Tabla 2: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 2M (Datos Fig 8).

NaOH (mL)	pH f	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
4,83	5,57	2,45	90,03	68,25	14,69
5,00	6,05	< 1	> 95,9	43,42	45,72
5,20	6,63	< 1	> 95,9	11,92	85,11

Cu<sub>i</sub> = 24,6 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 80,0 mg/L

Tabla 3: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente, a distintos valores de pH alcanzados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M (Datos Fig 9).

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	pH f	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
2,90	5,55	2,37	90,36	64,84	18,96
3,10	5,98	< 1	> 95,9	48,75	39,06
3,60	6,50	< 1	> 95,9	12,16	84,80

Cu<sub>i</sub> = 24,6 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 80,0 mg/L

Tabla 4: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con CaO (Datos Fig 10).

CaO (mg)	pH f	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
1,30	4,25	105,9	3,129	6,54	0
2,10	4,28	102,2	6,459	6,33	0
3,20	4,38	96,26	11,93	6,33	0
4,10	4,38	96,74	11,49	6,30	0
6,00	4,51	93,00	14,91	NC	NC
8,30	4,74	88,14	19,36	6,15	0,806
10,4	5,17	74,46	31,88	5,93	4,355
12,7	5,54	56,54	48,27	5,64	9,032

14,2	5,63	41,30	62,21	5,53	10,81
15,9	5,80	20,20	81,52	5,48	11,61
18,2	6,43	< 1	> 99,1	1,85	70,16
20,6	6,77	< 1	> 99,1	0,81	86,87
30,0	10,4	< 1	> 99,1	0,12	98,15

Cu<sub>i</sub> = 109,3 mg/L      Zn<sub>i</sub> = 6,200 mg/L

**NC: No Considerado**

Tabla 5: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con NaOH 1M (Datos Fig 11).

NaOH 1M (mL)	pH	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
0,3	5,57	41,26	62,25	6,67	0
0,4	5,77	22,60	79,32	6,46	0
0,5	5,99	14,88	86,39	6,00	3,226
0,6	6,65	1,040	99,05	2,80	54,84
0,7	7,15	< 1	> 99,1	0,31	95,00
0,8	7,22	< 1	> 99,1	NM	NM

Cu<sub>i</sub> = 109,3 mg/L      Zn<sub>i</sub> = 6,200 mg/L

**NM: No Medido**

Tabla 6: Remoción de Cu y Zn presentes en el RIL Andina, a distintos valores de pH alcanzados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M (Datos Fig 12).

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1M (mL)	pH f	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
0,15	5,01	84,25	22,92	7,00	0
0,20	5,51	50,73	53,58	6,75	0
0,30	5,92	10,34	90,54	5,97	3,71
0,35	6,51	< 1	> 99,1	0,44	92,8

Cu<sub>i</sub> = 109,3 mg/L      Zn<sub>i</sub> = 6,200 mg/L

Tabla 7: Efecto del pH sobre la remoción de Cu con quitosano Sigma (Datos Fig 13).

pH	Q (mg)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu
3	300	20,18	18,99
	400	15,69	37,01
	500	11,83	52,51
	600	3,56	85,71
	700	< 1	> 96,0
4	300	17,75	24,05
	400	10,35	55,71
	500	< 1	> 95,7
	600	< 1	> 95,7
	700	< 1	> 95,7

Cu<sub>i</sub> pH 3 = 24,91 mg/L

Cu<sub>i</sub> pH 4 = 23,37 mg/L

Tabla 8: Efecto del pH sobre la remoción de Zn con quitosano Sigma (Datos Fig 14).

pH	Q (mg)	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
3	300	81,25	6,610
	400	75,25	13,51
	500	67,30	22,64
	600	52,50	39,66
	700	11,60	86,67
4	300	78,65	6,590
	400	68,20	19,00
	500	39,50	53,09
	600	17,46	79,26
	700	10,30	87,77

Zn<sub>i</sub> pH 3 = 87 mg/L

Zn<sub>i</sub> pH 4 = 84,2 mg/L

Tabla 9: Efecto de la naturaleza del quitosano sobre la remoción de Zn (Datos Fig 15).

Quitosano	Q (mg)	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
Sigma	300	78,65	6,591
	400	68,20	19,00
	500	39,50	53,09
	600	17,46	79,26
	700	10,30	87,77
Centolla	100	75,20	10,69
	600	9,230	89,04
	700	5,620	93,33
	800	4,980	94,09
	900	4,330	94,86
Centolla	300	81,60	3,088
	400	63,00	25,18
	500	19,50	76,84
	600	14,30	83,02

Zn<sub>i</sub> pH 4 = 84,2 mg/L

Tabla 10: Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente a pH 4 (Datos Fig 16).

Q (mg)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
100	18,13	22,42	NM	NM
300	17,75	24,05	78,65	6,591
400	10,35	55,71	68,20	19,00
500	< 1	> 95,7	39,50	53,09
600	< 1	> 95,7	17,46	79,26
700	< 1	> 95,7	10,30	87,77

Cu<sub>i</sub> = 23,37 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 84,2 mg/L

Tabla 11: Efecto masa del quitosano sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL Andina (Datos Fig 17).

Q (mg)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
100	35,76	63,22	3,36	45,85
150	5,527	94,32	3,00	51,55
170	2,291	97,64	2,14	65,48
200	1,610	98,34	2,19	64,65
300	< 1	> 99	2,13	65,63
400	< 1	> 99	2,15	65,27
500	< 1	> 99	0,71	88,58
600	< 1	> 99	NC	NC
700	< 1	> 99	0,50	91,90
800	< 1	> 99	0,33	94,74
900	< 1	> 99	0,59	90,50
1000	NM	NM	0,75	87,98

Cu<sub>i</sub> = 97,23 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 6,2 mg/L

Tabla 12: Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn presentes en RIL El Teniente (Datos Fig 18).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
5	8,46	68,40	37,50	51,49
15	3,78	85,88	36,00	53,43
30	3,22	87,98	34,70	55,11
45	< 1	> 96,3	29,90	61,32
60	< 1	> 96,3	28,00	63,78
90	< 1	> 96,3	25,20	67,40
120	< 1	> 96,3	20,40	73,61
150	< 1	> 96,3	19,30	75,03
300	< 1	> 96,3	16,10	79,17
600	< 1	> 96,3	15,20	80,34

Cu<sub>i</sub> = 26,77 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 77,3 mg/L

Tabla 13: Efecto tiempo de reacción sobre la remoción de Cu y Zn, presentes en RIL Andina (Datos Fig 19).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
5	82,04	15,62	4,617	25,53
10	82,08	15,58	4,380	29,35
20	77,22	20,58	4,000	35,48
30	66,71	31,39	3,643	41,24
60	54,60	43,84	3,543	42,85
90	49,97	48,60	NC	NC
120	34,74	64,27	3,700	40,32
150	30,80	68,32	NC	NC
300	16,17	83,37	3,456	44,26
540	8,893	90,85	2,656	57,16
720	5,527	94,32	NM	NM

Cu<sub>i</sub> = 97,23 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 6,20 mg/L

Tabla 14: Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn, presentes en RIL El Teniente (Datos Fig 20).

Malla	Zn (mg/L)	% Remoción Zn	Cu (mg/L)	% Remoción Cu
18	17,46	79,93	0,568	97,72
30	14,87	82,91	0,300	98,80
60	7,834	91,00	0,263	98,94
120	8,825	89,86	0,248	99,00

$Cu_i = 23,37 \text{ mg/L}$        $Zn_i = 84,20 \text{ mg/L}$

Tabla 15: Efecto del tamaño de partícula sobre la remoción de Cu y Zn, presentes en RIL Andina (Datos Fig 21).

Malla	Cu (mg/L)	% Remoción	Zn (mg/L)	% Remoción
18	5,527	94,66	3,004	51,55
30	0,693	99,33	1,725	72,18
60	0,346	99,67	0,844	86,39
120	0,131	99,87	0,713	88,50

$Cu_i = 103,47 \text{ mg/L}$        $Zn_i = 6,20 \text{ mg/L}$

Tabla 16: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL El Teniente, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 22 y 23).

Velocidad 1mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
20	< 1	> 90,7	0,180	99,77
40	< 1	> 90,7	4,978	93,72
60	< 1	> 90,7	10,04	87,33
80	< 1	> 90,7	27,80	64,94
100	3,04	71,82	44,10	44,39
160	4,00	62,97	61,50	22,45
180	5,61	48,05	68,10	14,12
200	7,16	33,67	76,80	3,15
220	6,86	36,45	79,00	0,38
240	7,68	28,82	82,50	0
260	7,65	29,13	80,50	0
280	NC	NC	70,00	0
300	8,78	18,67	87,00	0
320	9,08	15,85	95,38	0
340	9,62	10,84	93,25	0
360	9,54	11,58	97,00	0
380	9,83	8,943	95,50	0

$Cu_i = 10,79 \text{ mg/L}$        $Zn_i = 79,30 \text{ mg/L}$

Tabla 17: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL El Teniente, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 22 y 23).

Velocidad 2 mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
10	< 1	> 90,7	0,444	99,44
20	< 1	> 90,7	7,575	90,45
30	< 1	> 90,7	17,50	77,93
40	2,33	78,37	28,13	64,53
50	NC	NC	52,00	34,43
60	5,68	47,36	57,00	28,12
80	5,79	46,31	58,80	25,85
90	6,81	36,86	66,50	16,14
100	7,06	34,57	67,40	15,01
110	7,65	29,13	70,90	10,59
120	8,38	22,34	72,30	8,830
130	7,73	28,33	68,00	14,25
140	8,49	21,32	81,10	0
150	8,73	19,09	78,70	0
160	10,71	0,740	80,40	0
170	10,68	1,020	79,30	0
180	NC	NC	81,60	0
190	11,70	0	82,70	0
200	11,84	0	78,40	0
210	10,68	0	73,60	0
220	10,71	0	88,10	0
230	11,78	0	93,10	0
240	11,71	0	89,20	0
250	11,04	0	85,40	0
260	10,49	0	90,60	0
270	11,22	0	NC	NC
280	10,84	0	93,50	0
290	11,14	0	93,90	0
300	11,05	0	NM	NM

$Cu_i = 10,79 \text{ mg/L}$

$Zn_i = 79,30 \text{ mg/L}$

Tabla 18: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL El Teniente, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 22 y 23).

Velocidad 4 mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
5	1,042	90,34	2,044	97,42
10	3,915	63,72	10,17	87,18
15	7,707	28,58	24,30	69,36
20	8,543	20,82	32,45	59,08
25	9,210	14,64	58,21	26,59
30	9,677	10,32	61,26	22,75
35	9,813	9,05	NC	NC
40	10,55	2,27	62,35	21,37
45	10,76	0,32	70,37	11,27
50	10,86	0	95,80	0

55	10,55	0	96,00	0
60	11,01	0	98,20	0
65	NC	NC	99,60	0
70	11,52	0	104,8	0
75	13,80	0	105,0	0
80	12,85	0	99,80	0
85	NC	NC	101,0	0
90	12,52	0	106,4	0
95	12,20	0	103,2	0
100	12,47	0	NC	NC

Cu<sub>i</sub> = 10,79 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 79,30 mg/L

Tabla 19: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL Andina, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 24 y 25).

Velocidad 1 mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
10	3,301	96,98	0,110	98,23
20	< 1	> 99,1	0,111	98,21
30	< 1	> 99,1	0,116	98,13
40	< 1	> 99,1	0,163	97,37
50	< 1	> 99,1	0,175	97,18
60	< 1	> 99,1	0,176	97,16
70	< 1	> 99,1	0,183	97,05
80	< 1	> 99,1	0,191	96,92
90	< 1	> 99,1	0,193	96,89
100	< 1	> 99,1	0,211	96,60
110	< 1	> 99,1	0,215	96,53
120	< 1	> 99,1	0,221	96,44
130	< 1	> 99,1	0,224	96,39
140	< 1	> 99,1	0,339	94,53
150	< 1	> 99,1	0,345	94,44
160	< 1	> 99,1	0,375	93,95
170	< 1	> 99,1	0,390	93,71
190	< 1	> 99,1	0,408	93,42
200	< 1	> 99,1	0,441	92,89
210	< 1	> 99,1	0,457	92,63
220	< 1	> 99,1	0,459	92,60
230	< 1	> 99,1	NC	NC
240	< 1	> 99,1	0,468	92,45
250	< 1	> 99,1	0,488	92,13
260	< 1	> 99,1	0,495	92,02
270	< 1	> 99,1	0,532	91,42
280	< 1	> 99,1	0,545	91,21
290	< 1	> 99,1	0,589	90,50
300	< 1	> 99,1	0,607	90,21
310	< 1	> 99,1	0,623	89,95
320	< 1	> 99,1	0,631	89,82
330	< 1	> 99,1	0,686	88,94

340	< 1	> 99,1	0,705	88,63
350-410	< 1	> 99,1	NC	NC
420	< 1	> 99,1	2,310	62,74
430	< 1	> 99,1	2,560	58,71
440	< 1	> 99,1	2,590	58,23
450	< 1	> 99,1	2,930	52,74
460	< 1	> 99,1	2,940	52,58
470	< 1	> 99,1	3,300	46,77
480	< 1	> 99,1	3,330	46,29
490	< 1	> 99,1	3,350	45,97
500	< 1	> 99,1	3,720	40,00
510	< 1	> 99,1	3,795	38,79
520	< 1	> 99,1	3,820	38,39
530	< 1	> 99,1	4,210	32,10
540	< 1	> 99,1	4,210	32,10
550	< 1	> 99,1	4,560	26,45
560	< 1	> 99,1	4,590	25,97
570	1,379	98,74	4,990	19,52
580	1,409	98,71	5,060	18,39
590	2,210	97,98	5,080	18,06
600	NC	NC	5,160	16,77
610	3,267	97,01	5,160	16,77
620	5,330	95,12	5,250	15,32
630	5,648	94,83	NC	NC
640	5,775	94,72	5,310	14,35
650	5,968	94,54	5,340	13,87
670	6,520	94,03	5,380	13,23
680	6,920	93,67	5,420	12,58
690	8,435	92,28	5,420	12,58
700	9,175	91,61	5,470	11,77
710	10,11	90,75	5,500	11,29
720	10,38	90,51	5,510	11,13
730	11,22	89,73	NC	NC
740	12,06	88,97	5,530	10,81
750	NC	NC	5,570	10,16
760	14,45	86,78	6,010	3,06
770	16,72	84,70	6,110	1,45
780	16,77	84,66	6,210	0
790	19,59	82,08	6,250	0
800	21,66	80,19	6,260	0
820	23,26	78,72	6,360	0
840	NC	NC	6,380	0
860	26,04	76,18	6,480	0
880	32,78	70,01	6,490	0
900	34,63	68,31	6,630	0
920	37,88	65,34	6,730	0
940	37,95	65,28	6,730	0
960	41,56	61,98	6,740	0
980	NC	NC	6,750	0
1000	42,28	61,32	6,760	0
1020	46,51	57,45	6,780	0

1040	48,67	55,47	6,810	0
1060	49,30	54,89	6,810	0
1080	52,78	51,71	6,820	0
1100	57,06	47,80	6,830	0
1120	57,88	47,05	6,860	0
1140	61,78	43,48	6,870	0
1160	62,18	43,12	6,900	0
1180	64,45	41,03	6,900	0
1200	67,55	38,20	6,920	0
1220	NC	NC	6,960	0
1240	NC	NC	7,030	0
1280	68,63	37,21	7,040	0
1300	69,43	36,48	7,040	0
1320	69,88	36,07	7,230	0
1340	74,65	31,70	7,310	0
1400	75,90	30,56		
1420	76,80	29,73		
1440	79,13	27,61		
1460	79,30	27,45		
1480	80,28	26,56		
1500	81,10	25,80		
1520	81,80	25,16		
1540	83,23	23,86		
1560	84,13	23,03		
1580	84,78	22,44		
1600	86,00	21,32		
1660	86,37	20,98		
1680	86,37	20,98		
1700	86,86	20,53		
1720	87,15	20,27		
1740	87,50	19,95		
1760	88,57	18,97		

$Cu_i = 109,3 \text{ mg/L}$

$Zn_i = 6,20 \text{ mg/L}$

Tabla 20: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL Andina, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 24 y 25).

Velocidad 2 mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
5	2,752	97,48	0,110	98,23
10	1,397	98,72	0,123	98,02
15	< 1	> 99,1	0,153	97,53
20	< 1	> 99,1	0,162	97,39
25	< 1	> 99,1	0,193	96,89
30	< 1	> 99,1	0,318	94,87
35	< 1	> 99,1	0,344	94,45
40	< 1	> 99,1	0,398	93,58
45	< 1	> 99,1	0,439	92,92
50	< 1	> 99,1	0,497	91,98
55	< 1	> 99,1	0,498	91,97

60	< 1	> 99,1	0,585	90,56
65	< 1	> 99,1	0,683	88,98
70	< 1	> 99,1	0,845	86,37
75	< 1	> 99,1	1,188	80,85
80	< 1	> 99,1	1,265	79,60
85	< 1	> 99,1	1,288	79,23
90	< 1	> 99,1	1,370	77,90
95	< 1	> 99,1	1,900	69,35
100	< 1	> 99,1	1,938	68,75
105	< 1	> 99,1	2,240	63,87
110	< 1	> 99,1	2,270	63,39
115	1,269	98,84	2,380	61,61
120	1,467	98,66	2,390	61,45
130	2,176	98,01	2,520	59,35
140	2,223	97,97	2,960	52,26
150	3,163	97,11	3,040	50,97
160	3,270	97,01	3,060	50,65
170	5,963	94,54	3,710	40,16
180	10,38	90,50	3,750	39,52
190	11,07	89,87	3,990	35,65
200	11,17	89,78	4,190	32,42
210	12,67	88,41	4,480	27,74
220	12,67	88,41	4,520	27,10
230	14,56	86,68	4,550	26,61
240	16,01	85,35	4,590	25,97
250	17,10	84,35	4,650	25,00
260	17,20	84,27	4,660	24,84
270	18,04	83,49	4,800	22,58
280	20,11	81,61	4,810	22,42
290	21,87	80,00	4,970	19,84
300	23,89	78,15	5,020	19,03
310	25,03	77,10	5,090	17,90
320	31,38	71,29	5,210	15,97
330	32,68	70,11	5,270	15,00
340	35,17	67,82	5,310	14,35
350	37,83	65,39	5,310	14,35
360	38,38	64,89	5,400	12,90
370	NC	NC	5,460	11,94
380	39,12	64,21	5,560	10,32
390	40,51	62,93	5,610	9,516
400	47,53	56,52	5,650	8,871
410	NC	NC	5,670	8,548
420	49,26	54,93	5,690	8,226
430	52,06	52,37	5,730	7,581
440	54,20	50,41	5,750	7,258
450	54,54	50,10	5,810	6,290
460	55,16	49,53	5,810	6,290
470	57,78	47,14	5,830	5,968
480	59,40	45,65	5,840	5,806
490	59,44	45,62	5,840	5,806
500	60,26	44,87	5,850	5,645

510	63,00	42,36	5,860	5,484
520	65,52	40,05	5,880	5,161
530	65,96	39,65	5,890	5,000
540	65,98	39,63	5,940	4,194
560	NC	NC	5,950	0
570	NC	NC	5,970	0
580	NC	NC	6,020	0
590	66,03	39,59	6,030	0
600	66,78	38,90	6,030	0
610	73,50	32,75	6,100	0
620	75,10	31,29	6,110	0
630	75,77	30,68	6,140	0
640	76,83	29,70	6,150	0
650	77,73	28,88	6,170	0
660	78,47	28,21	6,220	0
670	78,90	27,81	6,230	0
680	NC	NC	6,280	0
690	NC	NC	6,320	0
700	79,57	27,20	6,440	0
710	80,67	26,20	6,490	0
720	80,87	26,01	6,560	0
730	81,23	25,68		
740	82,47	24,55		
750	84,13	23,03		
760	87,40	20,04		
770	87,47	19,98		
780	87,67	19,79		
790	88,87	18,69		
800	89,53	18,09		
810	90,17	17,51		
820	90,33	17,35		
830	90,43	17,26		
840	90,67	17,05		
850	91,30	16,47		
860	91,67	16,13		
870	91,67	16,13		
880	91,77	16,04		
890	92,20	15,65		
900	92,40	15,46		
910	92,50	15,37		
940	92,97	14,94		
950	95,23	12,87		
960	96,50	11,71		
970	96,70	11,53		
980	97,20	11,07		
990	98,00	10,34		
1000	98,33	10,03		
1010	98,97	9,454		
1020	99,00	9,424		
1030	99,43	9,027		
1040	99,43	9,027		

1050	99,73	8,753		
1060	100,0	8,481		
1070	92,97	14,94		

Cu<sub>i</sub> = 109,3 mg/L

Zn<sub>i</sub> = 6,20 mg/L

Tabla 21: Efecto de la velocidad de bombeo del RIL Andina, sobre la remoción de Cu y Zn en un sistema continuo (Datos Fig 24 y 25).

Velocidad 4 mL/min.

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
6	< 1	> 99,1	0,110	98,23
12	< 1	> 99,1	0,111	98,21
18	< 1	> 99,1	0,116	98,13
24	1,275	98,83	0,163	97,37
30	2,350	97,85	0,215	96,53
36	3,563	96,74	0,224	96,39
42	9,455	91,35	0,339	94,53
48	12,69	88,39	0,390	93,71
54	16,21	85,17	0,468	92,45
60	19,33	82,31	0,488	92,13
66	19,49	82,17	0,589	90,50
72	22,10	79,78	0,631	89,82
78	25,33	76,83	0,686	88,94
84	29,39	73,11	0,705	88,63
90	35,08	67,90	2,930	52,74
96	37,47	65,72	3,330	46,29
102	38,94	64,37	3,795	38,79
108	NC	NC	4,210	32,10
114	NC	NC	4,210	32,10
120	39,43	63,92	5,510	11,13
126	39,83	63,56	5,570	10,16
132	40,43	63,01	6,010	3,06
138	43,62	60,09	NC	NC
144	43,70	60,02	6,800	0
150	52,53	51,94	6,840	0
156	58,40	46,57	6,940	0
162	63,42	41,98	7,133	0
168	64,18	41,28	7,500	0
174	64,33	41,14	7,933	0
180	64,43	41,05	8,067	0
186	65,90	39,71	NC	NC
192	67,22	38,50	8,133	0
204	67,52	38,23	8,133	0
210	73,33	32,91	8,167	0
216	73,77	32,51	NC	NC
222	74,93	31,44	NC	NC
234	76,47	30,04	8,233	0
240	76,53	29,98	NC	NC
246	76,60	29,92	NC	NC
252	77,20	29,37	NC	NC

258	77,63	28,97	8,233	0
264	79,33	27,42	8,300	0
270	79,73	27,05	8,333	0
276	81,40	25,53	8,367	0
282	81,70	25,25	8,400	0
288	81,83	25,13	8,467	0
294	83,33	23,76	8,533	0
300	83,37	23,73	8,533	0
306	84,13	23,03	8,567	0
312	84,93	22,29	8,600	0
318	85,20	22,05	8,600	0
324	88,37	19,15	8,600	0
330	90,40	17,29	8,633	0
336	90,87	16,87	8,633	0
342	91,33	16,44	8,667	0
348	93,87	14,12	8,667	0
354	96,03	12,14	8,733	0

$Cu_i = 109,3 \text{ mg/L}$

$Zn_i = 6,20 \text{ mg/L}$

Tabla 22: Saturación de una columna de Quitosano Natural con Cu y Zn presentes en el RIL El Teniente pH 4 (Datos Fig 26 y 27).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
20	< 1	> 90,8	0,18	99,8
40	< 1	> 90,8	4,98	93,9
60	< 1	> 90,8	10,0	87,6
80	< 1	> 90,8	27,8	65,7
100	3,04	72,00	44,1	45,6
160	4,00	63,21	61,5	24,2
180	5,61	48,39	68,1	16,0
200	7,16	34,10	76,8	5,30
220	6,86	36,86	79,0	2,59
240	7,68	29,28	80,5	0,74
260	7,65	29,59	80,5	0
280	NC	NC	70,0	0
300	8,78	19,20	87,0	0
320	9,08	16,39	95,4	0
340	9,62	11,42	93,3	0
360	9,54	12,15	97,0	0
380	9,83	9,530	95,5	0

$Cu_i = 10,86 \text{ mg/L}$

$Zn_i = 81,10 \text{ mg/L}$

Tabla 23: Reutilización de una columna de quitosano con el RIL El Teniente pH 4 (Datos Fig 26 y 27).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
20	< 1	> 90,8	1,770	97,8
40	< 1	> 90,8	19,63	75,8
60	2,904	73,26	47,88	41,0
80	5,092	53,11	62,88	22,5
100	7,460	31,31	75,88	6,44
160	7,730	28,82	85,25	0
200	11,22	0	98,63	0
220	12,11	0	112,5	0
240	13,19	0	100,4	0
260	13,48	0	104,4	0
300	13,81	0	105,1	0
320	12,46	0	102,6	0

$Cu_i = 10,86 \text{ mg/L}$

$Zn_i = 81,10 \text{ mg/L}$

Tabla 24: Saturación de una columna de Quitosano Natural con Cu y Zn presentes en el RIL Andina (Datos Fig 28 y 29).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
10	3,30	96,98	0,176	97,16
20	< 1	> 99,1	0,111	98,21
30	< 1	> 99,1	0,116	98,13
40	< 1	> 99,1	0,110	98,23
50	< 1	> 99,1	0,163	97,37
60	< 1	> 99,1	0,175	97,18
70	< 1	> 99,1	0,183	97,05
80	< 1	> 99,1	0,191	96,92
90	< 1	> 99,1	0,193	96,89
100	< 1	> 99,1	0,211	96,60
110	< 1	> 99,1	0,215	96,53
120	< 1	> 99,1	0,221	96,44
130	< 1	> 99,1	0,224	96,39
140	< 1	> 99,1	0,339	94,53
150	< 1	> 99,1	0,345	94,44
160	< 1	> 99,1	0,375	93,95
170	< 1	> 99,1	0,390	93,71
190	< 1	> 99,1	0,408	93,42
200	< 1	> 99,1	0,441	92,89
210	< 1	> 99,1	0,457	92,63
220	< 1	> 99,1	0,459	92,60
240	< 1	> 99,1	0,468	92,45
250	< 1	> 99,1	0,488	92,13
260	< 1	> 99,1	0,495	92,02
270	< 1	> 99,1	0,532	91,42
280	< 1	> 99,1	0,545	91,21
290	< 1	> 99,1	0,589	90,50
300	< 1	> 99,1	0,607	90,21
310	< 1	> 99,1	0,623	89,95
320	< 1	> 99,1	0,631	89,82

330	< 1	> 99,1	0,686	88,94
340	< 1	> 99,1	0,705	88,63
420	< 1	> 99,1	2,310	62,74
430	< 1	> 99,1	2,560	58,71
440	< 1	> 99,1	2,590	58,23
450	< 1	> 99,1	2,930	52,74
460	< 1	> 99,1	2,940	52,58
470	< 1	> 99,1	3,300	46,77
480	< 1	> 99,1	3,330	46,29
490	< 1	> 99,1	3,350	45,97
500	< 1	> 99,1	3,720	40,00
510	< 1	> 99,1	3,795	38,79
520	< 1	> 99,1	3,820	38,39
530	< 1	> 99,1	4,210	32,10
540	< 1	> 99,1	4,210	32,10
550	< 1	> 99,1	4,560	26,45
560	< 1	> 99,1	4,590	25,97
570	1,38	98,74	4,990	19,52
580	1,41	98,71	5,060	18,39
590	2,21	97,98	5,080	18,06
610	3,27	97,01	5,160	16,77
620	5,33	95,12	5,250	15,32
630	5,65	94,83	NC	NC
640	5,78	94,72	5,310	14,35
650	5,97	94,54	5,340	13,87
670	6,52	94,03	5,380	13,23
680	6,92	93,67	5,420	12,58
690	8,44	92,28	5,420	12,58
700	9,18	91,61	5,470	11,77
710	10,1	90,75	5,500	11,29
720	10,4	90,51	5,510	11,13
730	11,2	89,73	NC	NC
740	12,1	88,97	5,530	10,81
750	14,4	86,78	5,570	10,16
760	16,7	84,70	6,010	3,06
770	16,8	84,66	6,110	1,45
780	19,6	82,08	6,210	0
790	21,7	80,19	6,250	0
800	23,3	78,72	6,260	0
820	26,0	76,18	6,360	0
840	NC	NC	6,380	0
860	30,3	72,32	6,480	0
880	32,8	70,01	6,490	0
900	37,9	65,34	6,630	0
920	34,6	68,31	6,730	0
940	38,0	65,28	6,730	0
960	40,8	62,64	6,740	0
1000	41,6	61,98	6,750	0
1020	42,3	61,32		
1040	46,5	57,45		
1060	47,1	56,91		

1080	48,7	55,47		
1100	49,3	54,89		
1120	50,9	53,48		
1140	52,8	51,71		
1160	55,9	48,86		
1180	57,1	47,80		
1200	57,9	47,05		
1240	61,8	43,48		
1260	64,5	41,03		
1280	62,2	43,12		
1300	67,6	38,20		
1320	68,6	37,21		
1340	68,8	37,05		
1360	69,4	36,48		
1380	69,9	36,07		
1400	74,7	31,70		
1420	75,9	30,56		
1440	76,8	29,73		
1460	79,1	27,61		
1480	79,3	27,45		
1500	80,3	26,56		
1520	81,1	25,80		
1540	81,8	25,16		
1560	83,2	23,86		
1580	84,1	23,03		
1600	84,8	22,44		
1620	86,4	20,98		
1640	86,0	21,32		
1660	86,4	20,98		
1680	86,9	20,53		
1700	87,2	20,27		
1720	87,5	19,95		
1740	88,6	18,97		
1420	75,9	30,56		
1440	76,8	29,73		
1460	79,1	27,61		
1480	79,3	27,45		
1500	80,3	26,56		
1520	81,1	25,80		
1540	81,8	25,16		
1560	83,2	23,86		
1580	84,1	23,03		
1600	84,8	22,44		
1620	86,4	20,98		
1640	86,0	21,32		
1660	86,4	20,98		
1680	86,9	20,53		
1700	87,2	20,27		
1720	87,5	19,95		
1740	88,6	18,97		
1580	84,1	23,03		

1600	84,8	22,44		
1620	86,4	20,98		
1640	86,0	21,32		
1660	86,4	20,98		
1680	86,9	20,53		
1700	87,2	20,27		
1720	87,5	19,95		
1740	88,6	18,97		

$Cu_i = 109,3 \text{ mg/L}$        $Zn_i = 6,20 \text{ mg/L}$

Tabla 25: Reutilización de una columna de quitosano con el RIL Andina (Datos Fig 28 y 29).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	% Remoción Cu	Zn (mg/L)	% Remoción Zn
20	< 1	> 99,1	0,345	94,44
40	< 1	> 99,1	0,623	89,95
60	< 1	> 99,1	3,795	38,79
80	8,963	91,80	4,590	25,97
100	33,84	69,04	7,117	0
120	45,49	58,38	7,388	0
140	69,47	36,44	7,738	0
160	77,88	28,75	7,738	0
180	84,50	22,69	7,738	0
200	89,15	18,44	7,738	0
220	89,93	17,72	7,738	0
240	94,10	13,91	7,738	0
260	97,55	10,75	7,738	0
280	99,73	8,753	7,738	0
300	100,5	8,051	7,738	0
320	103,3	5,535	7,738	0
340	103,5	5,306	7,738	0
360	104,0	4,849	7,738	0
380	105,7	3,294	7,738	0
400	107,1	2,013	7,738	0

$Cu_i = 109,3 \text{ mg/L}$        $Zn_i = 6,20 \text{ mg/L}$

Tabla 26: Desorción de una columna de quitosano saturada con el RIL Andina (Datos Fig 30).

Tiempo (min)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
5	58,60	6,814
10	4542,5	49,300
15	14100,0	166,800
20	5526,3	207,500
25	2240,0	81,000
30	801,17	46,000
35	313,83	22,667
40	126,08	13,250
45	66,34	8,080
50	41,07	5,840
55	23,36	3,480
60	14,47	2,740
65	10,20	1,817

70	15,30	3,145
75	4,938	1,120
80	1,590	0,481

Tabla 27: Extracción de Cu por medio de Extracción por Solvente (Datos Fig 31).

LIX	0,5 % LIX		1,0 % LIX		3,0 % LIX		5,0 % LIX	
	Cu (mg/L)	% E						
Tiempo (min)								
1	85,63	13,16	91,25	7,454	80,60	18,26	84,48	14,33
3	76,50	22,41	74,60	24,34	74,50	24,44	62,85	36,26
5	66,05	33,01	61,93	37,20	61,37	37,76	55,10	44,12
10	46,73	52,61	37,50	61,97	40,83	58,59	32,68	66,85
20	21,10	78,60	18,03	81,71	20,93	78,77	13,61	86,19
40	11,01	88,83	5,598	94,32	4,610	95,32	1,670	98,31
60	1,984	97,99	1,383	98,60	1,233	98,75	< 1	> 99

$Cu_i = 98,60 \text{ mg/L}$

Tabla 28: Flujo de transferencia de Cu por medio de Extracción por Solvente (Datos Fig 32).

LIX	0,5 % LIX		1,0 % LIX		3,0 % LIX		5,0 % LIX	
	Cu (mg/L)	Log J						
Tiempo (min)								
1	85,63	-7,676	91,25	-7,923	80,60	-7,534	84,48	-7,639
3	76,50	-7,913	74,60	-7,878	74,50	-7,877	62,85	-7,709
5	66,05	-7,965	61,93	-7,915	61,37	-7,909	55,10	-7,843
10	46,73	-8,067	37,50	-7,998	40,83	-8,022	32,68	-7,966
20	21,10	-8,198	18,03	-8,182	20,93	-8,197	13,61	-8,159
40	11,01	-8,447	5,598	-8,422	4,610	-8,417	1,670	-8,404
60	1,984	-8,582	1,383	-8,579	1,233	-8,579	< 1	-8,575

$Cu_i = 98,60 \text{ mg/L}$

Tabla 29: Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de LIX 860 N-IC (Datos Fig 33).

LIX	0,5 % LIX		1,0 % LIX		3,0 % LIX		5,0 % LIX	
	Cu (mg/L)	% E						
Tiempo (min)								
1	95,875	2,76	97,025	1,60	87,533	11,22	89,950	8,77
3	88,567	10,18	93,233	5,44	78,633	20,25	86,925	11,84
5	84,300	14,50	86,250	12,53	80,575	18,28	84,775	14,02
10	80,383	18,48	81,525	17,32	79,425	19,45	80,183	18,68
20	75,617	23,31	75,525	23,40	69,000	30,02	69,117	29,90
40	67,700	31,34	63,175	35,93	53,825	45,41	52,167	47,09
60	60,717	38,42	55,625	43,59	41,525	57,89	38,300	61,16

$Cu_i = 98,60 \text{ mg/L}$

Tabla 30: Extracción de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de Span 80 (Datos Fig 34).

Span	0,5% Span		1,0% Span		3,0% Span		5,0% Span	
	Cu (mg/L)	% E						
1	105,13	0,82	103,00	2,83	98,93	6,67	99,17	6,45
3	104,60	1,32	99,83	5,82	96,90	8,58	96,50	8,96
5	102,43	3,37	97,43	8,08	94,37	10,97	94,70	10,66
10	102,15	3,63	95,90	9,53	89,88	15,21	89,35	15,71
20	98,03	7,52	82,95	21,75	79,13	25,35	74,90	29,34
40	95,80	9,62	66,03	37,71	60,18	43,23	53,75	49,29
60	95,20	10,19	54,95	48,16	46,65	55,99	39,63	62,62

$Cu_i = 106 \text{ mg/L}$

Tabla 31: Flujo de transferencia de Cu por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas variando la concentración de Span 80 (Datos Fig 35).

Span	0,5% Span		1,0% Span		3,0% Span		5,0% Span	
	Cu (mg/L)	Log J						
1	105,13	-8,851	103,00	-8,312	98,93	-8,116	99,17	-8,131
3	104,60	-8,962	99,83	-8,437	96,90	-8,281	96,50	-8,263
5	102,43	-8,809	97,43	-8,501	94,37	-8,383	94,70	-8,394
10	102,15	-9,037	95,90	-8,717	89,88	-8,541	89,35	-8,528
20	98,03	-9,078	82,95	-8,692	79,13	-8,632	74,90	-8,573
40	95,80	-9,277	66,03	-8,769	60,18	-8,714	53,75	-8,660
60	95,20	-9,416	54,95	-8,843	46,65	-8,782	39,63	-8,736

$Cu_i = 106 \text{ mg/L}$

Tabla 32: Efecto velocidad de agitación sobre la extracción de Cu (Datos Fig 36).

Tiempo (min)	70 rpm		100 rpm		120 rpm		140 rpm	
	Cu (mg/L)	% E						
1	93,87	2,990	92,63	4,265	92,03	4,885	91,37	5,574
3	91,33	5,609	91,00	5,953	84,63	12,53	87,10	9,983
5	92,83	4,058	90,80	6,160	81,87	15,39	90,10	6,883
7	87,97	9,087	85,37	11,77	86,23	10,88	NC	NC
10	81,53	15,74	87,93	9,123	84,53	12,64	82,37	14,87
20	77,43	19,97	75,80	21,66	74,23	23,28	68,97	28,72
40	65,23	32,58	NC	NC	59,83	38,16	56,17	41,95
60	51,60	46,67	50,77	47,53	45,27	53,22	43,47	55,08

$Cu_i = 96,76 \text{ mg/L}$