

UCH-FC  
Q. Ambiental  
CIII  
C.L



**“ESTUDIO DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO DE AGUAS  
RESIDUALES INDUSTRIALES CONTAMINADAS CON METALES  
PESADOS, MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS  
EMULSIFICADAS”**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

**QUIMICO AMBIENTAL**



**RODRIGO ALBERTO CAAMAÑO MARTONI**

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 el alumno:

**Rodrigo Alberto Caamaño Martoni**

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.

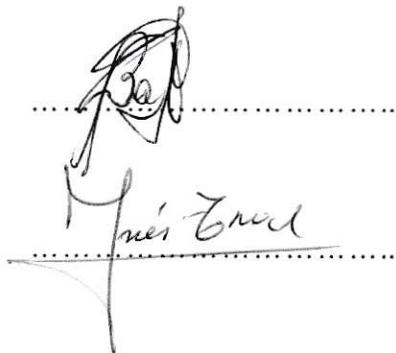


Comisión de Evaluación de Seminario de Título:

Dr. Carlos Basualto F.



Prof. María Inés Toral



*Dedicado a*

*mi familia y en especial a mis viejos  
que siempre confiaron en mí.*

**Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N° 1011021.**

## AGRADECIMIENTOS

A Fernando Valenzuela por toda la confianza y responsabilidad entregada a lo largo de este Seminario de Título y el gran apoyo brindado durante el tiempo de permanencia en el laboratorio.

A FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N° 1011021.

A los profesores Carlos Basualto y María Inés Toral por su gran disposición a colaborar en la elaboración del informe final.

A cada una de las personas que conforman el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile; a los profesores Fernando Valenzuela, Jaime Sapag, Carlos Basualto y Cristián Tapia, a Carla Calderón, Don Miguel y Don Eduardo.

A la profesora Sylvia Copaja por el cariño, confianza y sabiduría entregada a lo largo de la carrera, y a los buenos momentos vividos en su laboratorio.

Gracias a todos los profesores de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por las valiosas herramientas entregadas en todo el período universitario.

A una persona muy especial, Elizabeth Fernández, por su amor, compañía, paciencia y apoyo incondicional en todo tipo de situaciones... ..gracias por todo.

A mi compadre y amigo Álvaro, por las largas noches de estudio y momentos buenos y malos vividos durante todo el período universitario.

A todos mis amigos, en especial a Hernán y Nelson (chicco) por la buena amistad que nos une.

## ÍNDICE GENERAL

	Página
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Aspectos Generales .....	1
1.2 Fundamentos Teóricos .....	7
1.2.1 Extracción por Solventes (SX).....	7
1.2.2 Membrana Líquida Emulsificada (MLE).....	9
1.3 Normativa Ambiental.....	14
1.4 Objetivos .....	16
1.4.1 Objetivo General .....	16
1.4.2 Objetivos Específicos.....	16
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS .....	17
2.1 Equipos e Instrumentos .....	17
2.2 Reactivos y Soluciones .....	19
2.2.1 Fases orgánicas.....	19
2.2.2 Soluciones acuosas.....	20
2.3 Procedimiento Experimental.....	22
2.3.1 Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) .....	22
2.3.1.1 Experimentos de remoción de iones metálicos .....	24
2.3.1.2 Efecto “ <i>swelling</i> ” y extracción de iones metálicos .....	25
2.3.1.3 Ruptura de la emulsión.....	29
2.3.2 Remoción de níquel por Extracción por Solventes (SX) .....	31
2.3.2.1 Efecto del pH de la solución de alimentación.....	31
2.3.2.2 Efecto de la concentración de sulfato de amonio en la alimentación .....	32
2.3.2.3 Efecto de la concentración de cobre y zinc en la alimentación.....	33

CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1	Experimentos de remoción de iones metálicos con MLE.....	35
3.1.1	Experimentos de remoción de cobre.....	36
3.1.2	Experimentos de remoción de zinc.....	42
3.1.3	Experimentos de remoción de níquel.....	46
3.2	Efecto “ <i>swelling</i> ” y extracción de iones metálicos.....	49
3.2.1	Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión.....	50
3.2.2	Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión.....	52
3.2.3	Efecto de la concentración de Span®80.....	54
3.2.4	Efecto de la concentración de extractante.....	57
3.2.5	Efecto del volumen de la emulsión primaria.....	59
3.2.6	Efecto de la relación volumen fase orgánica/volumen fase acuosa interna.....	62
3.3	Ruptura de la emulsión.....	65
3.4	Remoción de níquel por Extracción por Solventes (SX).....	70
3.4.1	Efecto del pH de la solución de alimentación.....	70
3.4.2	Efecto de la concentración de sulfato de amonio en la alimentación.....	73
3.4.3	Efecto de la concentración de cobre y zinc en la alimentación.....	75
3.5	Comentario General.....	76
CAPÍTULO 4	DISEÑO DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO.....	78
4.1	Etapa 1: Tratamiento Primario.....	81
4.2	Etapa 2: Remoción de cobre y zinc mediante Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE).....	82
4.3	Etapa 3: Remoción de níquel mediante Extracción por Solventes (SX).....	84
CAPÍTULO 5	CONCLUSIONES.....	86

CAPÍTULO 6	BIBLIOGRAFÍA.....	89
ANEXO 1:	Tablas de resultados efecto “ <i>swelling</i> ” y extracción de iones metálicos .....	94
ANEXO 2:	Tablas de resultados ruptura de la emulsión .....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

		<b>Página</b>
Figura 1:	MLSS tipo Fibra Hueca	5
Figura 2:	MLE: R = solución aceptora de “ <i>stripping</i> ”, S = solvente orgánico, E = 1° emulsión, F = alimentación contenedora del metal, F <sub>f</sub> = refino de extracción, R <sub>f</sub> = licor de “ <i>stripping</i> ”	5
Figura 3:	Membrana Líquida Emulsificada (w/o/w)	10
Figura 4:	Perfil del transporte de un metal a través de una Membrana Líquida	11
Figura 5:	Membrana Líquida Emulsificada	23
Figura 6:	Estructura LIX®860 N-IC	36
Figura 7:	Estructura PC®88A	37
Figura 8:	Estructura Span®80	37
Figura 9:	Estructura del complejo Cu-LIX®860 N-IC	41
Figura 10:	Estructura del dímero del PC®88A	44
Figura 11:	Estructura del complejo Zn-PC®88A	45
Figura 12:	Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “ <i>swelling</i> ” para los distintos tipos de extractantes	50
Figura 13:	Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales	51
Figura 14:	Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “ <i>swelling</i> ” para los distintos tipos de extractantes	52
Figura 15:	Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales	53
Figura 16:	Efecto de la concentración de Span®80 sobre el porcentaje de “ <i>swelling</i> ” para los distintos tipos de extractantes	54
Figura 17:	Efecto de la concentración de Span®80 sobre la extracción de los diferentes metales	55
Figura 18:	Efecto de la concentración de extractante sobre el porcentaje de “ <i>swelling</i> ” para los distintos tipos de extractantes	57

Figura 19:	Efecto de la concentración de extractante sobre la extracción de los diferentes metales	58
Figura 20:	Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes	60
Figura 21:	Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales	60
Figura 22:	Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac\ int}$ ) sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes	62
Figura 23:	Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac\ int}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales	63
Figura 24:	Influencia del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre $\alpha$ a distintas concentraciones de Span®80	66
Figura 25:	Influencia de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura	67
Figura 26:	Estructura LIX®54	70
Figura 27:	Isoterma de extracción de níquel con LIX®54	71
Figura 28:	Estructura del complejo Ni-LIX®54	72
Figura 29:	Diagrama de flujo diseño de tratamiento propuesto	80

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1: Extracción de cobre con LIX®860 N-IC	38
Tabla 2: Extracción de cobre con PC®88A	38
Tabla 3: Extracción de zinc con LIX®860 N-IC	42
Tabla 4: Extracción de zinc con PC®88A	43
Tabla 5: Extracción de níquel con LIX®860 N-IC	46
Tabla 6: Extracción de níquel con PC®88A	47
Tabla 7: Influencia de la concentración de sulfato de amonio en la extracción de níquel	73
Tabla 8: Influencia del tipo de alimentación sobre la extracción de níquel	75
Tabla 9: Contenido promedio de contaminantes presentes en un agua residual proveniente de la industria metal-mecánica	78
Tabla 10: Resultados finales de descontaminación	85

## GLOSARIO

- Breakdown** : En MLE se denomina a la “ruptura de la emulsión” por contracción de volumen de la fase acuosa interna, constituyendo este fenómeno en otro efecto complejo de su funcionamiento y que debe ser controlado.
- Emulsión** : Mezcla heterogénea de dos o más fases líquidas inmiscibles entre sí, una de las cuales es dispersada en la otra en forma de glóbulos.
- MLE** : Sigla con que se denomina a la Membrana Líquida Emulsificada.
- o/w** : Sigla con que se denomina a la relación de volumen fase orgánica/fase acuosa interna.
- Refino** : Fase acuosa resultante de una etapa de extracción líquido-líquido empobrecida en el soluto.
- RILes** : Los residuos industriales líquidos son aguas de desecho generadas en establecimientos industriales como resultado de un proceso, actividad o servicio.
- Solvente Orgánico** : Concepto utilizado en la industria minera que identifica (procesos de Extracción por Solventes) a la fase orgánica constituida por el extractante más el diluyente y eventualmente un reactivo modificador de fase.
- Stripping** : Retroextracción del metal a partir de la ruptura del complejo con el extractante mediante agentes apropiados.

- SX : Sigla con que se denomina el proceso de Extracción por Solventes.
- Swelling : Fenómeno que se produce en las emulsiones múltiples, también denominado “hinchamiento” y que corresponde a la permeación de la fase acuosa externa hacia la fase interna lo que provoca una dilución de la concentración del metal.
- Tensoactivo : Sustancia denominada también agente de superficie que se agrega a una emulsión para estabilizarla. Reduce la tensión interfacial entre una fase acuosa y una fase orgánica.
- w/o/w : Sigla con que se denomina al sistema de doble emulsión (acuoso en orgánico en acuoso).

## RESUMEN

El objetivo de este proyecto es estudiar los procesos de remoción de iones metálicos presentes en soluciones residuales industriales, mediante un sistema de Membrana Líquida Emulsificada (MLE), de modo de poder diseñar un proceso de tratamiento de un agua residual de una industria metal-mecánica nacional, que hoy vierte sus residuos directamente al sistema colector municipal. En lo específico, el propósito es remover en forma eficiente los contenidos de metales pesados presentes en este tipo de soluciones, mediante una tecnología que presenta claras ventajas de operación con respecto a otras convencionales hoy en uso.

El estudio fue definido en función de poder optimizar de la mejor manera las variables fisicoquímicas e hidrodinámicas que influyen directamente en el proceso de remoción. También se estudian los fenómenos de “*swelling*” y de ruptura de la emulsión (“*breakdown*”) en función de dichos parámetros.

Los resultados experimentales obtenidos confirman lo promisorio del uso de esta tecnología para el abatimiento de metales pesados presentes en las soluciones diluidas. La eficiencia del proceso depende proporcionalmente de la concentración del extractante en la fase orgánica, de una mínima concentración de tensoactivo para estabilizarla y un adecuado manejo de los parámetros hidrodinámicos.

Los resultados finales del proyecto, en cuanto a descontaminación, permiten asegurar que el contenido de contaminantes presentes en la descarga final del agua residual a tratar, cumple los niveles máximos permitidos establecidos en el D.S. N° 609/1998.

Se propone un diseño de un diagrama de flujo para un proceso global de tratamiento de este tipo de RIL, en base a operaciones unitarias corrientes y la metodología de membranas líquidas emulsificadas.

## ABSTRACT

### **“Study of treatment process of industrial waste water polluted with heavy metal by using emulsified liquid membrane”**

The purpose of this project is to study the removal of metallic ions present in industrial waste solutions, by means of an emulsified liquid membrane system. The aim of this work is to design a treatment process of a residual water originated in a metal mechanic industry of our country, which in these days is pouring directly their liquid wastes to the municipal drainage system. Specifically it is required to remove efficiently the contents of heavy metals contained in this kind of water, by use of a technology that presents clear operational advantages compared with other current technologies.

The study was defined in order to obtain the best conditions referred about the physicochemical and hydrodynamic variable that affect the removal process. It was also studied the effect of these variable on the “*swelling*” and “*breakdown*” of emulsion.

The experimental results of this study confirm the use of emulsified liquid membrane as a promissory technology to eliminate the contents of heavy metals from dilute aqueous solutions. The efficiency of emulsified liquid membrane process depended on the extractant concentration in the organic phase, on a minimum content of surfactant compound in the membrane to turn it stable, and an appropriate driving of hydrodynamic parameters.

The final results obtained in this study let to assure that the treated waters by this method perform with the maximum levels accepted for the discharge of pollutants according to the government norm about waste (D.S N° 609/1998).

It is proposed a design of a flow sheet for a treatment process for these kind of waste waters based in current unit operations and the emulsified liquid membrane methodology.

### 1.1 Aspectos Generales

El desarrollo de las ciudades y de las zonas industriales trae consigo la generación de enormes cantidades de residuos de naturaleza muy variada. Nuestro país no es la excepción, siendo uno de los más importantes aquellos producidos por la industria química y minera que afectan la calidad de vida de la población y cuya adecuada gestión constituye hoy en día un gran desafío.

En la minería, así como también en buena parte de las industrias químicas, esto es muy relevante tanto de un punto de vista moral y ético como legal dado que hoy la legislación es muy estricta respecto a la regulación y tratamiento de Residuos Líquidos Industriales (RILes). Por esta razón es que se han debido implementar tecnologías nuevas de manera de minimizar tanto los volúmenes de los efluentes contaminados como su carga contaminante, satisfaciendo así los requerimientos ambientales y de paso mejorando muchas veces, los procesos productivos.<sup>(1)</sup>

El inminente agotamiento de los recursos naturales, en particular aquellos no renovables como los depósitos de minerales metálicos y la obligación de tratar efluentes residuales industriales y mineros contaminados con metales pesados para ser dispuestos en distintos cuerpos de agua, lleva al necesario desarrollo de técnicas más eficientes en la recuperación y remoción de estos metales.

En la actualidad se dispone de varias alternativas tecnológicas para llevar a cabo este propósito, sin embargo, ninguna de ellas es, desde el punto de vista práctico, ideal y carente de dificultades. En los últimos años se ha venido trabajando intensamente en la aplicación de las denominadas “membranas líquidas” para la recuperación y/o separación de iones metálicos desde soluciones acuosas, dado que permiten remover y/o extraer, incluso concentraciones muy bajas de estos agentes contaminantes en una forma muy eficiente, siendo posible indicar en estos momentos que se trata de una tecnología que será absolutamente competitiva con otros procesos convencionales de recuperación, tales como intercambio iónico con resinas sólidas (IX) y extracción líquido-líquido o extracción con solventes en reactores del tipo mezclador-decantador (SX), hoy de intenso uso en los procesos minero metalúrgicos del país.

Esta tecnología de ML se basa en los mismos principios físicos y químicos de los procesos SX, los cuales han llegado a constituirse en la alternativa tecnológica más importante para la recuperación y/o remoción de metales pesados desde soluciones diluídas.

La tecnología SX es un proceso de separación altamente selectivo, que presenta una cinética de extracción bastante rápida, y que permite procesar grandes volúmenes, al funcionar en circuitos líquidos cerrados y de fácil manejo mediante bombas, tuberías y extractores del tipo mezclador-decantador. <sup>(2)</sup>

Los procesos SX se constituyen en la alternativa hidrometalúrgica más empleada en la industria minera, una vez ocurridos los procesos de lixiviación o disolución de minerales. Además se han constituido en la opción técnica más recomendable, previa a

los procesos de recuperación final de los metales mediante electrodeposición, dada la calidad de los cátodos obtenidos. Sin embargo, el impacto de la aplicación de los procesos SX desde un punto de vista de la conservación de la energía ha sido también impresionante. Un enorme crecimiento en investigación y aplicaciones industriales de los procesos SX ha sido reportada en los últimos años. <sup>(3)</sup> Sin embargo, su utilización no está recomendada en todos los casos y además esta tecnología presenta algunas deficiencias de funcionamiento. En muchos casos, dada la concentración de los metales de interés en las soluciones acuosas y/o el mecanismo de acción de los extractantes, basados normalmente en consideraciones cinéticas de formación de complejos, se requiere o un tiempo prolongado de contacto con las fases involucradas en los mezcladores, o bien, un número de etapas teóricas de extracción muy alto y/o un inventario de reactivo orgánico también muy elevado, lo que encarece el proceso. <sup>(3)</sup>

Entre las deficiencias de funcionamiento comúnmente encontradas en las plantas SX convencionales, <sup>(4,5)</sup> se encuentra la formación de una borra o “crud” en la interfase acuosa-orgánica, debido a la presencia de material sólido fino suspendido en la fase acuosa de alimentación, que da paso a la formación de una mezcla heterogénea estable en la interfase. Este fenómeno se constituye en la principal razón entre los factores de pérdidas de solvente que afectan la economía del proceso. Otros fenómenos que provocan pérdidas del solvente orgánico son la volatilización de él, la degradación de la molécula de extractante, debido a fenómenos oxidativos, térmicos y/o envejecimiento del extractante al ser reutilizado durante mucho tiempo, ciertos problemas de arrastre mecánico y solubilidad mutua entre las fases participantes (“*entrainment*”). <sup>(6,7)</sup>

Estas deficiencias han motivado la introducción de modificaciones tecnológicas al proceso.

El uso de esta tecnología de membranas líquidas emulsificadas reduciría fuertemente estas deficiencias señaladas para la SX convencional, presentando además las siguientes ventajas: la posibilidad de lograr altos grados de concentración de los iones metálicos en un menor número de etapas y con un consumo de solvente prácticamente mínimo, al regenerarse “in situ” la molécula extractante transportadora del metal, al producirse la extracción y la retroextracción en ambos lados de la membrana. <sup>(8)</sup>

Existen dos tipos de Membranas Líquidas de gran potencial de aplicación industrial, tanto desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas en hidrometalurgia como en procesos de tratamiento de aguas residuales industriales.

1) Las Membranas Líquidas de Soporte Sólido (MLSS), constituídas por un soporte sólido polimérico altamente poroso y delgado cuyos poros retienen al solvente orgánico mediante fuerzas capilares. <sup>(4, 9-13)</sup> Este tipo de membranas son muy estables, y se presentan como barreras de geometría plana, o bien, en la forma de “fibras huecas” (*“hollow fibers”*), siendo su gran ventaja la cantidad prácticamente insignificante de solvente orgánico requerida para impregnar la matriz porosa del soporte sólido, como se muestra en la Figura 1.

2) Las Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE), también denominadas Membranas Líquidas Tensoactivas o Surfactantes, que corresponde a un sistema de tres fases, donde se efectúa el proceso de extracción y transporte del metal de interés a partir de la

formación de una doble emulsión del tipo w/o/w (water in oil in water), <sup>(14-19)</sup> tal como se observa en la Figura 2.

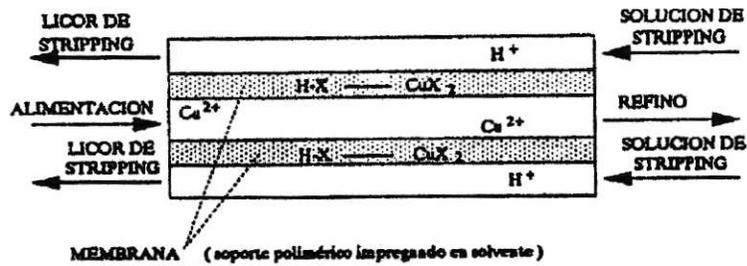


Figura 1: MLSS tipo Fibra Hueca

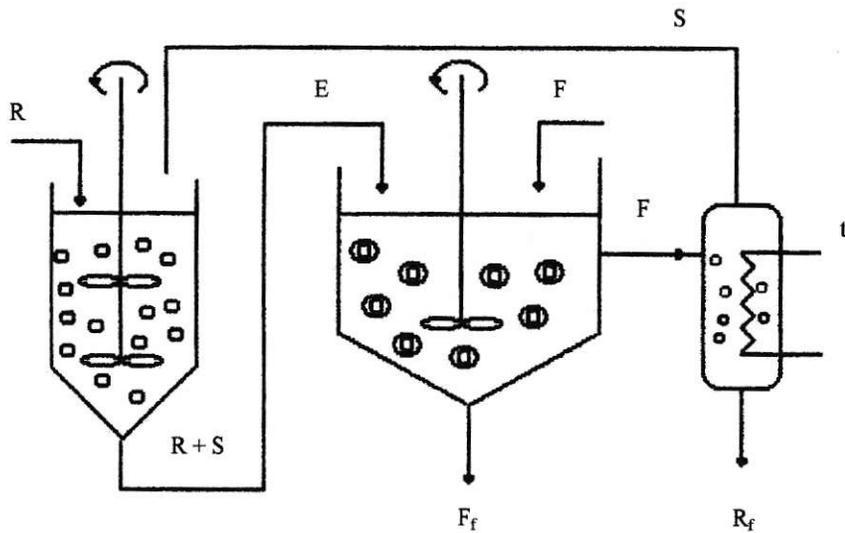


Figura 2: MLE: R = solución aceptora de "stripping", S = solvente orgánico, E = 1° emulsión, F = alimentación contenedora del metal, F<sub>f</sub> = refinado de extracción, R<sub>f</sub> = licor de "stripping"

El uso del sistema de MLE permitiría obtener una velocidad de transporte del metal (transferencia de masa) mucho mayor que en el caso del uso de las MLSS, al ofrecer un área interfacial por unidad de volumen del extractor muchísimo mayor, definida por el gran número de pequeñísimos glóbulos generados en la doble emulsión. Sin embargo, y por contraparte las MLE presentarían desventajas respecto a las MLSS en lo relativo a la estabilidad y reproducibilidad del sistema, como también en ciertas dificultades que aparecen en la etapa de ruptura de la emulsión (demulsificación), fenómeno fundamental que asegura la continuidad del proceso. <sup>(20)</sup>

Hoy en día, la cantidad de información que se produce en esta materia a partir de las investigaciones que se están realizando en muchos laboratorios del mundo, principalmente en USA y Japón, nos muestra que se está en presencia de un área que necesariamente debe ser desarrollada también en nuestro país. Sus dos aplicaciones fundamentales son:

1. Recuperación y concentración selectiva de iones metálicos desde soluciones de lixiviación, desde aguas de mina y de faenas industriales hidrometalúrgicas.
2. Remoción de metales pesados y otras especies (sales, fenoles, aniones, etc) provenientes de aguas residuales industriales, desde un punto de vista de descontaminación de efluentes. <sup>(3)</sup>

El desarrollo de esta tecnología de membranas en Chile se ha llevado a cabo durante muchos años en forma experimental y a escala semi-piloto, en el Laboratorio de

Operaciones Unitarias de la Universidad de Chile, dentro del área de investigación en hidrometalurgia y manejo de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados. Los estudios se han enfocado a la remoción y recuperación de metales de soluciones de lixiviación de la minería y de descarte de procesos industriales, como también a entender los principios fisicoquímicos e hidrodinámicos que regulan el proceso. <sup>(21-23)</sup>

En lo específico a este seminario de título, el estudio se centra en la remoción de cobre, níquel y zinc desde una solución residual ácida proveniente de una industria metal-mecánica nacional, que debe ser tratada previo a su descarga al sistema público municipal, mediante esta tecnología de membranas líquidas emulsificadas (MLE).

## **1.2 Fundamentos Teóricos**

### **1.2.1 Extracción por Solventes (SX)**

La extracción por solventes, llamada también extracción líquido-líquido es una operación unitaria de transferencia de masa basada en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles. Se fundamenta en el principio por el cual un ión metálico (solute) se distribuye en cierta proporción entre las dos fases líquidas inmiscibles, la acuosa o de alimentación y una orgánica o "solvente" propiamente tal, en el cual está disuelta una molécula extractante que debe presentar un alto grado de selectividad hacia el o los solutos, con el que forma compuestos complejos (metal-extractante), vía diferentes mecanismos.

El procedimiento consiste en primer término poner en íntimo contacto la solución que contiene nuestro metal de interés con el solvente orgánico, mediante agitación mecánica vigorosa, etapa denominada de “extracción”.

Así, el ión metálico es transferido a la fase orgánica a través de la interfase fase acuosa de alimentación–solvente orgánico. Luego la mezcla producida se deja decantar, separándose idealmente en dos capas.

De este modo, en la capa superior de naturaleza orgánica llamada extracto u “orgánico cargado”, el ión metálico de interés queda retenido formando un complejo con el extractante. La capa acuosa inferior, denominada “refino” y pobre en el soluto, se conduce a canal de relaves o se recircula a operaciones de lixiviación.

El proceso se complementa con la etapa de liberación del soluto de la fase orgánica, extracto resultante, por contacto con soluciones fuertemente ácidas o básicas, capaces de romper el complejo, posibilitando así, la recuperación final del soluto en el denominado “licor de *stripping*” o solución aceptora del metal y la regeneración del extractante que es reciclado a etapa de extracción. Dicha etapa recibe el nombre de “*stripping*” o retroextracción.

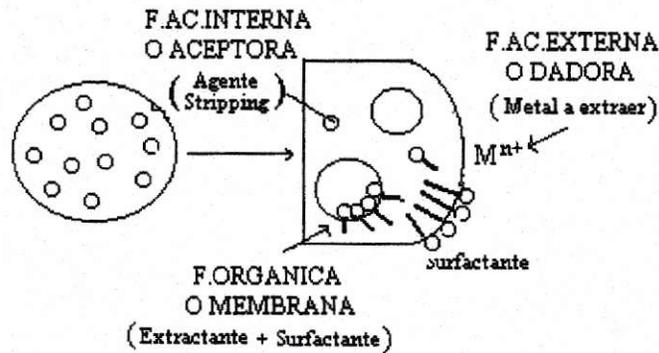
La extracción por solventes ha encontrado bastante aplicación en las últimas décadas en la minería del cobre. De hecho, los primeros extractantes comerciales conocidos fueron sintetizados para cobre, destacando entre ellos los del tipo  $\beta$ -hidroximas, quinolinas, derivados de ácidos fosfóricos, etc. <sup>(24)</sup>

En los últimos años se han realizado estudios utilizando LIX®54 (una  $\beta$ -dicetona) en medio amoniacal, para extraer níquel desde soluciones ácidas mediante extracción por solventes. <sup>(25)</sup> También se han utilizado aminas de alto peso molecular para la extracción de oro desde soluciones cianuradas. <sup>(26)</sup>

### 1.2.2 Membrana Líquida Emulsificada (MLE)

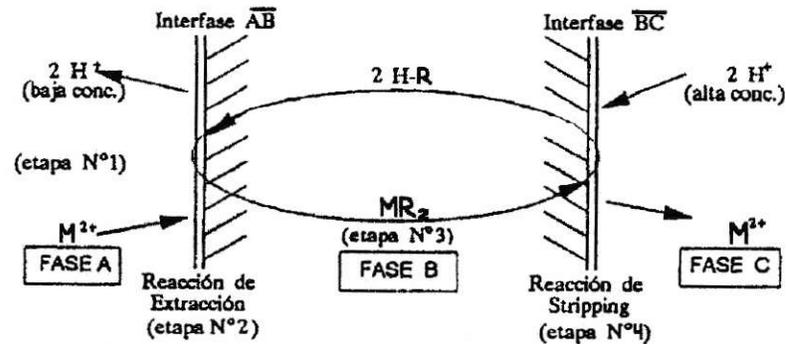
La membrana líquida emulsificada es una emulsión múltiple de tipo w/o/w (water in oil in water), donde el metal es transportado desde una fase acuosa externa hacia otra interna, debido a un gradiente de concentración de las especies transportadas. En el caso de la extracción de iones metálicos catiónicos con extractantes ácidos la fuerza motriz de transporte corresponde a la diferencia de acidez a ambos lados de la membrana. En una primera etapa la solución aceptora que posee alta acidez se dispersa en la fase orgánica o membrana, constituida por el solvente orgánico que contiene el extractante capaz de transportar selectivamente el metal y una sustancia tensoactiva (normalmente en bajas concentraciones). Este agente tensoactivo le otorga la estabilidad necesaria al sistema y también permite la separación de fases o ruptura al final del proceso. <sup>(27-28)</sup> Luego esta primera emulsión (w/o) se dispersa en una tercera fase que corresponde a la fase acuosa externa de alimentación, que contiene los iones metálicos-contaminantes de interés, generándose de este modo una doble emulsión o emulsión múltiple (w/o/w), tal como se representa en la Figura 3.

El extractante del metal se debe escoger de forma tal que permita y asegure una alta selectividad de transporte de las especies de interés. El volumen de la solución aceptora al ser menor al de la alimentación, permite concentrar el metal de interés. <sup>(29)</sup>



**Figura 3:** Membrana Líquida Emulsificada (w/o/w)

El proceso de remoción de metales mediante MLE ocurre mediante una serie de etapas sucesivas y simultáneas, que provocan el transporte de los iones metálicos, con la ayuda de una molécula transportadora adecuada en un proceso denominado “mecanismo de transporte acoplado”. En la Figura 4 se presenta un diagrama que representa el mecanismo que regula el proceso.

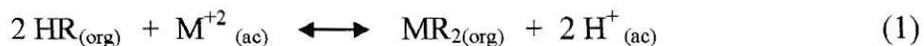


**Figura 4:** Perfil del transporte de un metal a través de una Membrana Líquida

La Fase A corresponde a la fase acuosa de alimentación, donde se encuentra presente el metal de interés junto a otros contaminantes, la Fase B a la solución orgánica constituida por el extractante y el tensoactivo en el diluyente (membrana propiamente tal) y la Fase C corresponde a la solución de retroextracción o “*stripping*”.

En primer lugar, se produce la difusión del ión metálico desde la solución acuosa de alimentación (Fase A) hacia la interfase externa de los glóbulos de la emulsión w/o (Interfase AB).

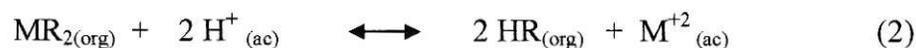
En una segunda etapa, el metal ubicado en dicha Interfase AB reaccionaría con el extractante transportador (HR) presente en la película orgánica (Fase B).<sup>(30,31)</sup> De acuerdo a la ecuación (1). Donde cada ión  $M^{+2}$  reacciona con dos moléculas de extractante, liberando dos protones en el refino acuoso residual.



La solución acuosa de alimentación residual como se mencionó anteriormente pasa a denominarse “refino”, el cual normalmente retiene un bajo contenido del metal.

En una tercera etapa, el complejo metal-extractante  $\text{MR}_2$  difunde hacia el interior del glóbulo orgánico, es decir, hacia la fase acuosa interna de retroextracción o “*stripping*” (Fase C), en la Interfase BC.

En una cuarta etapa, en dicha interfase de retroextracción (Interfase BC) se produciría la ruptura del complejo metal-extractante con la consecuente regeneración de la molécula transportadora y la liberación del metal en la fase acuosa interna, de acuerdo a la ecuación (2).



Las reacciones de extracción (ecuación 1) y retroextracción (ecuación 2), son reacciones reversibles que se encuentran desplazadas hacia la formación de productos. Al producirse ambas en la MLE en forma simultánea se logra el transporte del metal desde la solución de alimentación hacia la solución de retroextracción. Es así como, el metal de interés se concentra en la fase acuosa interna (denominado “licor de *stripping*”),

desde el cual se procede a recuperar finalmente el metal en una etapa posterior. En consecuencia, lo que ocurre es que la ML actúa como una “bomba química” transportando el metal desde la fase acuosa externa hacia el “licor de *stripping*” y en forma acoplada, es decir, en sentido contrario, los iones hidrógeno desde dicha fase hacia el refino.

Es fundamental en estos procesos de transporte de metales con ML lograr emulsiones estables. La estabilidad de una emulsión es la capacidad que tiene de mantener sus glóbulos separados y evitar que coalescan, impidiendo así la separación de las fases. El sistema no es considerado como emulsión sino cumple con un mínimo de estabilidad.

El aumento en la estabilidad se consigue adicionando una sustancia tensoactiva o también llamada agente de superficie, los cuales disminuyen la tensión interfacial entre una fase acuosa y una orgánica, por adsorción de ella en los sitios activos de la interfase, formando un film protector monomolecular alrededor de las partículas dispersas.

Existe un gran interés en los procesos de transporte mediante membranas tanto de soporte sólido como emulsionadas, por ser considerados como los procesos de separación ideales para aplicaciones industriales. Sin embargo, se ha venido comprobando que más allá de las ventajas de esta tecnología, es aún posible optimizar mucho más sus capacidades. En particular, en ambos tipos de membranas líquidas sería posible mejorar tanto la velocidad de permeación de las especies transportadas y su estabilidad.



### **1.3 Normativa Ambiental**

En el último tiempo han surgido distintos estándares en materia ambiental, exigiendo que los productos que se consumen sean producidos y posteriormente desechados de manera “amistosa” con el medio ambiente.

El sector minero e industrial no está ajeno a cumplir con los requerimientos nacionales e internacionales, siendo este sector productivo uno de los pioneros en incorporar la variable ambiental en sus procesos, lo que lo hace estar en una permanente búsqueda de alternativas que le permitan al sector continuar su desarrollo sin el desmedro del medio ambiente.

Respecto a la emisión de residuos líquidos, el sector industrial ha debido acogerse a un grupo de regulaciones dentro de contexto del Programa Priorizado de Normas referentes a emisión y descarga de Residuos Industriales Líquidos (RILes). En materia de recursos hídricos, a través del proceso de dictación de normas establecido en la ley 19300 de Bases sobre el Medio Ambiente, Chile ha puesto en vigencia la Norma de Emisión de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado (D.S. MOP N° 609/1998) y la Norma de Emisión de Residuos Industriales Líquidos a Aguas Superficiales (D.S. SEGPRES N° 90/2000).

Con la dictación de estas normas lo que se busca es mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas, ya sean superficiales como las del sistema de alcantarillado, de manera de que se mantengan o alcancen la condición de libres de contaminación.

De manera de cumplir con los requerimientos ambientales establecidos en el D.S N° 609/98, es decir, lo que respecta a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado, en este estudio se pretende desarrollar un procedimiento que permita llevar esta agua residual a niveles de sus contaminantes dentro de lo que establece la normativa chilena. Para esto es fundamental establecer los parámetros involucrados en el diseño del tratamiento, de modo que la relación remoción de contaminantes/costos asociados sea lo más conveniente.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General

El objetivo general de este proyecto es implementar un proceso completo de tratamiento de un agua proveniente de una industria metal-mecánica, cuya etapa fundamental consiste en aplicar la tecnología de membranas líquidas para la remoción de los contenidos de metales pesados contaminantes.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

- 1) Diseñar un proceso de tratamiento completo para un agua residual industrial que logre la remoción eficiente de los contaminantes, incluidos metales pesados, sólidos suspendidos, residuos aceitosos y de detergentes, de manera que pueda ser vertida al sistema colector municipal y cumpla con la normativa vigente.
- 2) Optimizar el proceso de remoción de los iones metálicos mediante membranas líquidas emulsificadas, debidamente estabilizadas empleando moléculas extractantes transportadoras adecuadas y compuestos tensoactivos eficientes.
- 3) Generar un diagrama de flujo del proceso propuesto, que constituye la base de un tratamiento a mayor escala.

## CAPÍTULO 2

## MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Equipos e Instrumentos

En este estudio se utilizaron los siguientes equipos e instrumentos, los que se describen a continuación:

Para la determinación del pH de las soluciones acuosas se empleó un medidor de pH Corning modelo 320, de rango pH (0–14), con un electrodo (Corning) combinado Ag/AgCl/KCl de vidrio con control de temperatura. El equipo antes de usarlo se calibró con soluciones tampones. Las soluciones fueron agitadas constantemente con un *agitador magnético* Heidolph MR2002.

Como técnica analítica para cuantificar el contenido de los metales en el refino, se utilizó la metodología de Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A), empleando un equipo Perkin Elmer Modelo 3110. Se midió la absorbancia de cobre a una longitud de onda de 324,8 nm, la de níquel a una longitud de onda de 232,0 nm y la de zinc a 213,9 nm, empleando en todos los casos una llama aire-acetileno y de acuerdo a las condiciones experimentales descritas por el fabricante del equipo.

Los límites de detección y la sensibilidad para cada uno de los metales son los siguientes: para cobre 0,002 y 0,077 mg/L, para zinc 0,002 y 0,018 mg/L y para níquel 0,009 y 0,14 mg/L, respectivamente.

La validez de los resultados obtenidos en las mediciones mediante espectrofotometría de absorción atómica esta basada 1) en las instrucciones del manual de funcionamiento del

equipo 2) en el uso de patrones de concentración de iones metálicos de calidad analítica y 3) en la mantención, calibración y certificación periódica hecha al instrumento por los ingenieros de Perkin Elmer de Chile.

Las cantidades de extractante y tensoactivo se masaron en una balanza granataria And Ek 1200 A (1200 g x 0,1 g), en algunos casos se empleó una balanza Precisa 125 A.

Para dispersar la fase de “*stripping*” en la fase orgánica se utilizó un agitador Ultraturrax Janke Kunkel modelo T-45, adaptado con un tacómetro Ika-Tron Dzm11 (5-20.000  $\text{min}^{-1}$ ), que corresponde a un agitador ultrasónico de alta cizalla que permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño, lo que permite obtener gotas de la fase “*stripping*” del orden de 0,5-100  $\mu\text{m}$ .

Para formar la doble emulsión (w/o/w) o membrana líquida emulsificada se utilizó un agitador de paleta convencional de 6 aspas Janke Kunkel modelo Rw 20 Dzm.

Se empleó para la formación de la emulsión primaria un baño termorregulado Haake modelo D1. En algunos experimentos se utilizó en la formación de la doble emulsión un baño termorregulado Memmert modelo D-91126.

Se utilizó para romper la emulsión primaria (“*stripping*”/orgánico) un baño de ultrasonido Elma modelo Transsonic T 460/H.

## 2.2 Reactivos y Soluciones

En el desarrollo de este proyecto se utilizaron diversos reactivos y soluciones, que se detallan a continuación:

### 2.2.1 Fases orgánicas

Se probaron diferentes extractantes para los distintos metales.

Para la remoción de cobre se utilizó como extractante el 5-nonilsalicilaldoxima, que corresponde al principio activo del reactivo comercial LIX®860 N-IC de Cognis Co., que pertenece al grupo de las  $\beta$ -hidroxioximas. Este reactivo es de color ámbar, su peso molecular de 263,38 g/mol, su fórmula molecular es  $C_{16}H_{25}O_2N$ , posee viscosidad de 130 cp a 30 °C, densidad relativa de 0,965 a 25 °C y posee una capacidad de carga máxima de 5,9 g/L de Cu cuando el pH de la solución es de 2,5.

Para la remoción de zinc se utilizó el extractante PC®88A, provisto por la Compañía Daihachi Chemical Industry Co. y que corresponde al derivado organofosforado mono-2-etilhexil éster del ácido mono-2-etilhexil-fosfónico. Este líquido incoloro, tiene una fórmula molecular igual a  $C_{16}H_{35}O_3P$ , una densidad relativa de 0,948 (20 °C) y se empleó tal cual fue recibido. Corresponde a un típico extractante ácido, intercambiador de cationes. <sup>(32)</sup>

Para la remoción de níquel, se empleó como extractante el LIX®54, una fenil-alquil  $\beta$ -dicetona, proporcionado por Cognis Co. Este extractante es un líquido de color amarillo

claro, de densidad relativa de 0,899 kg/L a 20 °C, diseñado especialmente para operarlo sobre pH 3,0.

En el sistema de MLE y de SX se empleó como diluyente kerosén de aviación de Esso® Chile. El kerosén corresponde a una fracción de destilación del petróleo entre 160 °C y 290 °C, el cual posee una indeterminada cantidad de componentes tanto de tipo alifáticos de cadena lineal y ramificada como de tipo aromático y mezclas de ellos. Su composición es de aproximadamente 17,4% v/v de aromáticos y 1% v/v de nafténicos. Tiene una densidad de 803,5 Kg/m<sup>3</sup> a 15 °C, punto de inflamación es de 42 °C, punto de ebullición 175-325 °C, punto de congelación de -53 °C y una viscosidad de 4 cSt a -20°C.

Para estabilizar la emulsión, en este trabajo se empleó como tensoactivo el compuesto no iónico monooleato de sorbitan (C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>), cuya denominación comercial es Span®80. Este reactivo es de color amarillo y se encuentra al estado líquido a 25 °C, su peso molecular es de 428,60 g/mol y tiene una densidad relativa 1,08 a 25 °C. Posee un balance hidrófilo/lipófilo HLB: 4,3.

### 2.2.2 Soluciones acuosas

La solución de alimentación real a tratar en este estudio corresponde a una solución ligeramente turbia, generada como efluente en una industria nacional metal-mecánica que manufactura utensilios domésticos, la cual hoy es vertida directamente al sistema colector municipal. Posee un pH en un rango entre 5,0 y 7,0 (medio clorhídrico), con

contenidos de Zn(II) entre 10 y 120 mg/L, Ni(II) entre 10 y 80 mg/L, Cu(II) entre 20 y 100 mg/L, cantidades no significativas de Fe(III), Cd(II) y Co(II). Contiene cantidades variables de Na, y contenidos de nitrito, fosfatos y polisulfitos debido al uso de detergentes industriales.

Como soluciones de retroextracción o “*stripping*” se emplearon principalmente soluciones de ácido sulfúrico en concentraciones de 250 g/L.

En los experimentos efectuados con soluciones sintéticas se utilizaron los reactivos químicos HCl, NH<sub>4</sub>OH, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y ZnCl<sub>2</sub>, Merck de calidad p.a.

Para la preparación de estándares de cobre, níquel y zinc se emplearon Reactivos Titrisol Merck de 1000 mg de cada metal. Los cuales se diluyeron con agua destilada a la concentración necesaria.

## 2.3 Procedimiento Experimental

### 2.3.1 Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)

La primera emulsión (emulsión primaria) se preparó agitando en forma vigorosa la fase acuosa interna (solución de retroextracción) con la fase orgánica, compuesta por el extractante y el tensoactivo disueltos en kerosén, durante un tiempo determinado. Las cantidades de extractante y tensoactivo se masaron en una balanza granataria. Para dispersar la fase de “*stripping*” en la fase orgánica se utilizó un agitador Ultraturrax.

Todos los experimentos fueron realizados a 30°C, mediante inmersión del reactor en un baño termostático, debido a que la agitación ultraturrax genera alto roce, lo que produce un aumento en la temperatura del sistema, pudiendo provocar la ruptura de la emulsión.

La emulsión primaria obtenida se contacta posteriormente con la fase acuosa externa de alimentación que contiene los metales pesados contaminantes.

Esta etapa se realizó mediante un agitador convencional, generando la doble emulsión (w/o/w) o membrana líquida emulsificada. Se utiliza una velocidad suficiente para lograr un buen contacto y evitar así la ruptura de los glóbulos formados.

En esta etapa, es donde se debe producir el proceso de extracción y enriquecimiento del metal en la fase acuosa interna, mediante un mecanismo de transferencia de masa con reacción química.

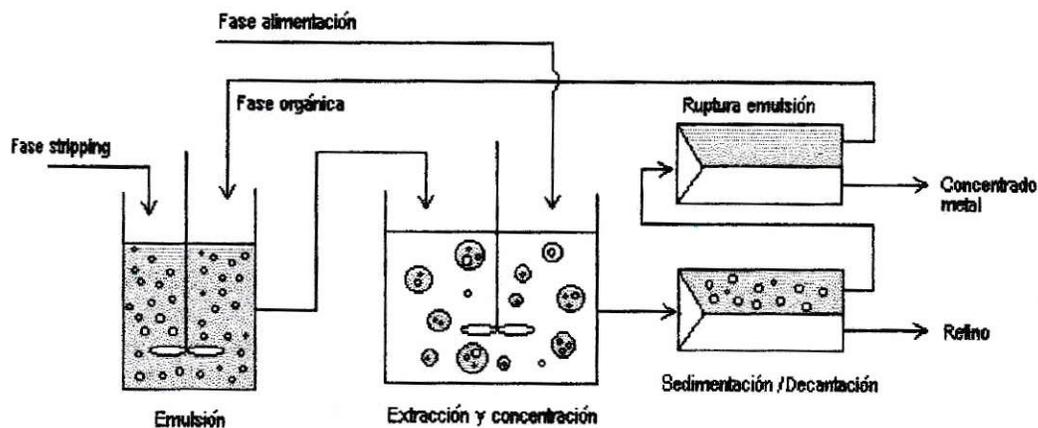
Tras el contacto de la doble emulsión, se deja decantar el sistema de tres fases para separar la emulsión primaria de la alimentación agotada (refino), dado que el sistema w/o/w es poco estable y existe sólo mientras se mantiene la agitación.

Una vez separada la fase refino de la emulsión primaria se procede a la ruptura de ésta última, que es mucho más estable que la doble emulsión, al encontrarse estabilizada por la presencia del agente tensoactivo. Para romper la emulsión primaria (“*stripping*”/orgánico) se utilizó un baño de ultrasonido, que permitió acelerar el proceso de separación natural, al favorecer la coalescencia de las gotas formadas.

Finalmente se procedió a medir la concentración de los iones metálicos por espectrofotometría de absorción atómica.

A partir de la determinación de cobre, níquel y zinc en la fase refino, se calculó el porcentaje de extracción de cada metal, es decir, el porcentaje de desaparición del metal desde la alimentación, mediante balance de masa.

En la Figura 5 se muestra el esquema del sistema de recuperación de los metales mediante el extractor de membrana líquida emulsificada (MLE).



**Figura 5:** Membrana Líquida Emulsificada

### 2.3.1.1 Experimentos de remoción de iones metálicos

La preparación de la fase orgánica se realizó disolviendo el extractante respectivo (LIX®860 N-IC, PC®88A) y el tensoactivo Span®80 en kerosén a distintas concentraciones.

En todos estos experimentos con membranas líquidas emulsificadas, la fase acuosa interna (“*stripping*”) utilizada fue una solución de  $H_2SO_4$  de 250 g/L.

La fase acuosa externa de alimentación se preparó disolviendo  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  y  $ZnCl_2$  en agua destilada y llevando la solución a pH entre 2 y 5,9 con HCl diluido. De este modo, se prepararon soluciones con 50 mg/L de Ni, 60 mg/L de Cu y 70 mg/L de Zn, respectivamente.

Se contactaron 20 mL de la fase orgánica con 10 mL de la solución de “*stripping*” que se sometieron a una agitación vigorosa de 1250 rpm, durante un tiempo determinado (tiempo 1), utilizando un agitador Ultraturrax para formar la o/w (emulsión primaria), en un baño termostático a 30°C.

De la emulsión anterior se midieron 20 mL que se contactaron con 80 mL de la fase acuosa externa de alimentación en un reactor. Posteriormente, se agitó a 300 rpm, para formar la w/o/w durante un determinado tiempo (tiempo 2).

Finalmente, en cada experimento se determinó la concentración final para cada metal en la fase acuosa resultante (refino) mediante espectrofotometría de absorción atómica, de modo de obtener los porcentajes de extracción de cada metal.

### 2.3.1.2 Efecto “*swelling*” y extracción de iones metálicos

#### Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión

La fase orgánica se preparó disolviendo diferentes concentraciones de cada extractante con un 2% p/p de Span®80 en kerosén. De esta forma se utilizó un 5% p/p de LIX®860 N-IC, 2% p/p PC®88A y un 10% p/p de LIX®54.

La fase acuosa externa de alimentación empleada en los experimentos con LIX®860 N-IC y PC®88A se preparó disolviendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$  en agua destilada y ajustando su pH a 5 mediante una solución de HCl diluido. De este modo, se prepararon soluciones que contenían 50 mg/L de Ni, 60 mg/L de Cu y 70 mg/L de Zn, respectivamente.

Para los experimentos con LIX®54, la fase acuosa externa de alimentación se preparó disolviendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,05 mol/L en agua destilada, ajustando su pH a 8,8 mediante una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%. De este modo, se prepararon soluciones que contenían 100 mg/L de Ni.

Se contactaron 20 mL de la fase orgánica con 10 mL de la solución de “*stripping*” que se sometieron a una agitación vigorosa de 1250 rpm, durante 8 minutos, utilizando el agitador Ultraturrax para formar la o/w (emulsión primaria), en un baño termorregulado a 30°C.

De la emulsión anterior se midieron 20 mL que se contactaron con 80 mL de la fase acuosa externa de alimentación en un reactor. Posteriormente, se procedió a agitar a 300 rpm, para formar la w/o/w a los siguientes tiempos: 0, 15, 30, 60, 120, 300, 600, 900 y 1800 segundos.

Para cada uno de los experimentos se determinó la concentración final de cobre, zinc y níquel en la fase acuosa resultante (refino) mediante espectrofotometría de absorción atómica, de modo de obtener los porcentajes de extracción de cada metal.

En los experimentos realizados con LIX®860 N-IC se determinó el porcentaje de extracción de cobre. Para los experimentos realizados con PC®88A se determinó el grado de extracción de zinc y finalmente en los experimentos con LIX®54 se determinó el transporte de níquel.

#### Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión

Para el estudio de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre el efecto “*swelling*” se mantuvieron constantes las mismas condiciones anteriores (efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión), pero se utilizó un tiempo de agitación de la

doble emulsión de 15 minutos y variando las velocidades de agitación entre 100 y 500 rpm.

#### Efecto de la concentración de Span®80

De modo de observar la influencia de la concentración de tensoactivo sobre el porcentaje de “*swelling*”, se varió la concentración de Span®80 en la fase orgánica entre un 0,5–5% p/p. Se mantuvieron las mismas condiciones anteriores, pero se empleó una velocidad de agitación de 300 rpm.

#### Efecto de la concentración de extractante

Se variaron las concentraciones de los extractantes, de modo de observar su efecto sobre el porcentaje de “*swelling*”, manteniendo las mismas condiciones de los experimentos anteriores.

La concentración tanto de LIX®860 N-IC como de PC®88A en la fase orgánica se varió entre un 0,5–5% p/p, empleando un contenido de Span®80 del 1% p/p.

Para los experimentos con LIX®54, la concentración de este extractante transportador en la membrana líquida orgánica se varió entre un 1–15% p/p usando un 1% p/p de Span®80.

#### Efecto del volumen de la emulsión primaria

Para el estudio del efecto del volumen de la emulsión primaria sobre el efecto “*swelling*”, se realizó el mismo procedimiento anterior, pero con las siguientes modificaciones:

Las fases orgánicas se prepararon disolviendo en cada caso un 3% p/p de LIX®860 N-IC y de PC®88A y un 1% p/p de Span®80 en kerosén.

En los experimentos con LIX®54, se utilizó una concentración de extractante del 7% p/p y un 1% p/p de Span®80 en kerosén.

Se variaron los volúmenes de emulsión primaria, entre 5-30 mL, los que se contactaron con 80 mL de la fase acuosa externa de alimentación en el reactor.

#### Efecto de la relación volumen fase orgánica/volumen fase acuosa interna

Para el estudio de la relación volumen fase orgánica/volumen fase acuosa interna sobre el porcentaje de “*swelling*”, se realizó el mismo procedimiento anterior, es decir, la fase orgánica se preparó disolviendo en cada caso un 3% p/p de LIX®860 N-IC y de PC®88A y un 1% p/p de Span®80 en kerosén.

En los experimentos con LIX®54, se utilizó una concentración de extractante del 7% p/p y un 1% p/p de Span®80 en kerosén.

Se contactaron 20 mL de emulsión primaria con 80 mL de la fase acuosa externa de alimentación.

Para la formulación de la emulsión primaria se contactaron diferentes volúmenes de fase orgánica (entre 10-40 mL) con soluciones de “*stripping*” (entre 10-20 mL), con el objeto de establecer el efecto de la relación de volúmenes que conforman la emulsión primaria sobre el porcentaje de “*swelling*”.

### 2.3.1.3 Ruptura de la emulsión

El propósito de esta parte del estudio es realizar una serie de experimentos para obtener información respecto a si existe transporte de metales u otras especies desde la fase acuosa interna hacia la fase acuosa externa en la MLE, ya sea por difusión natural o provocada por fenómenos de osmosis debido a causas hidrodinámicas.

#### Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre $\alpha$ a distintas concentraciones de Span®80

La preparación de la fase orgánica se realizó disolviendo el extractante LIX®860 N-IC en un 3% p/p y el tensoactivo Span®80 a diferentes concentraciones en kerosén. El rango de concentración de surfactante varió entre 0,5-3,0% p/p.

La fase acuosa interna (“*stripping*”) corresponde a una solución de 250 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 50 mg/L de  $\text{Ni}^{+2}$  (trazador) a partir de la disolución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

La fase acuosa externa de alimentación se preparó disolviendo  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y llevando la solución a pH 4,9 con HCl diluído. De este modo, se prepararon soluciones que contienen 100 mg/L de cobre.

Se contactaron 20 mL de la fase orgánica con 10 mL de la solución de “*stripping*” que se sometieron a una agitación vigorosa de 1250 rpm, durante 8 minutos, utilizando un

agitador Ultraturrax para formar la o/w (emulsión primaria), en un baño termostático a 30°C.

De la emulsión anterior se midieron 20 mL que se contactaron con 80 mL de la fase acuosa externa de alimentación en un reactor. Posteriormente, se agitó a 300 rpm, para formar la w/o/w, en un baño termostático a 30 °C a los siguientes tiempos: 0, 30, 120, 300 y 900 segundos.

#### Efecto de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura de la emulsión

(K<sub>R</sub>)

Se prepararon fases orgánicas disolviendo en cada caso un 3% p/p de cada extractante (LIX®860 N-IC o PC®88A) con diferentes concentraciones del tensoactivo Span®80 (0,2–4,0% p/p) en kerosén.

En otra experiencia la fase orgánica no contenía extractante, sólo contenía Span®80 en kerosén.

Para el caso de los experimentos con LIX®860 N-IC la fase acuosa externa se preparó disolviendo CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, y ZnCl<sub>2</sub> para el caso de los experimentos con PC®88A. Finalmente para los experimentos sin extractante se prepararon soluciones que contenían 100 mg/L de cobre y zinc llevando la solución a pH 4,9 con HCl diluido.

Se siguió el mismo procedimiento del experimento anterior, pero empleando un tiempo de agitación de la doble emulsión de 15 minutos.

## 2.3.2 Remoción de níquel por Extracción por Solventes (SX)

### 2.3.2.1 Efecto del pH de la solución de alimentación

La solución de alimentación se preparó disolviendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una solución 0,3 mol/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en agua destilada, en un rango de pH entre 7,5 a 10. De este modo, se prepararon soluciones que contenían 100 mg/L de Ni.

La condición de alcalinidad para cada uno de los experimentos se obtuvo modificando el pH de la solución original, mediante adición de cantidades controladas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%, medio en el cual la  $\beta$ -dicetona presentaría una eficacia elevada.

La preparación de la fase orgánica se realizó disolviendo un 10% p/p del extractante LIX®54 en kerosén.

Se contactaron 30 mL de la solución de alimentación con 30 mL de la fase orgánica y se sometieron a una agitación de 500 rpm durante 20 minutos con un agitador convencional de hélice marina Janke Kunkel modelo Rw 20 Dzm.

En cada experimento se determinó la concentración final de níquel en la fase acuosa resultante (refino) mediante espectrofotometría de absorción atómica. La concentración en la fase orgánica se determinó mediante balance de material, a partir del contenido del metal en la solución acuosa inicial.

### 2.3.2.2 Efecto de la concentración de sulfato de amonio en la alimentación

Se realizaron una serie de experimentos, de modo de estudiar el efecto de la concentración de sulfato de amonio en la alimentación, sobre el grado de extracción del metal, los que se detallan a continuación:

Para el primer tipo de experimento las soluciones de alimentación se prepararon disolviendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en diferentes concentraciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (entre 0,1-1 mol/L) en agua destilada en un rango de pH inicial característico de cada solución. En todas ellas el contenido de níquel fue de 100 mg/L.

La preparación de la fase orgánica y el procedimiento experimental utilizado corresponden al del experimento anterior (efecto del pH de la solución de alimentación).

En otro tipo de experimentos las soluciones de alimentación se prepararon de la siguiente manera:

Se disolvió  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una solución 0,1 mol/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en agua destilada a pH 8,8. Este valor de pH se alcanzó mediante la adición de alícuotas de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%. El contenido de níquel se diluyó de modo de obtener una concentración de 100 mg/L.

Otra solución de alimentación se preparó disolviendo  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,05 mol/L en agua destilada a pH 8,8, ajustado mediante la adición de alícuotas de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%. El contenido de níquel se diluyó de modo de obtener una concentración de 100 mg/L.

### 2.3.2.3 Efecto de la concentración de cobre y zinc en la alimentación

Se realizó un grupo de experimentos de extracción de níquel con la  $\beta$ -dicetona, desde soluciones acuosas iniciales que contenían además cobre y/o zinc. El propósito era observar si la presencia de estos metales afectaba la extracción de níquel.

Se prepararon distintas soluciones de alimentación: Una solución contenía aproximadamente 100 mg/L de Ni(II), 60 mg/L de Cu(II) y 70 mg/L de Zn(II), otra con 100 mg/L de Ni(II) y 60 mg/L de Cu(II), y por último una con 100 mg/L de Ni(II) y 70 mg/L de Zn(II). Cada una de las soluciones se preparó en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,05 mol/L a pH 8,8, ajustada mediante la adición de alícuotas de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%.

Las soluciones anteriores fueron preparadas a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnCl}_2$ , respectivamente.

En la preparación de la fase orgánica y en el procedimiento experimental utilizado, se siguió la metodología descrita en la sección 2.3.2.1.

En todos los experimentos descritos en este estudio, los análisis respectivos fueron realizados mediante mediciones en duplicado. Los resultados corresponden a promedios de duplicados.

### 3.1 Experimentos de remoción de iones metálicos con MLE

Los resultados obtenidos del estudio de extracción de cobre, níquel y zinc, utilizando los extractantes LIX®860 N-IC y PC®88A se expresan mediante el porcentaje de extracción (% E) del metal desde la fase acuosa hacia la orgánica, considerando para ello la concentración inicial involucrada, de acuerdo a la ecuación 3.

$$\% E = \frac{[M]_{org}}{[M]_{ac i}} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde  $[M]_{org}$  representa la concentración del metal complejado por el extractante en la fase orgánica una vez alcanzado el equilibrio y  $[M]_{ac i}$  representa la concentración del metal total en la fase acuosa al inicio de la extracción (concentración en la alimentación).

El contenido del metal en la fase orgánica se obtuvo mediante balance de masa, a partir de las concentraciones de metal en la fase acuosa de alimentación y en la fase acuosa final. De acuerdo a lo anterior, el porcentaje de extracción (% E) se puede expresar de acuerdo a la ecuación 4.

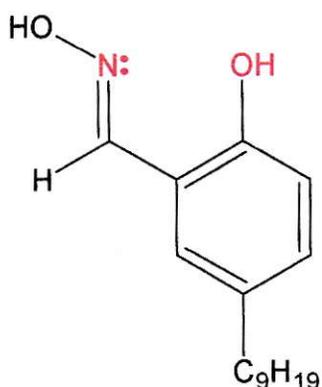
$$\% E = \frac{[M]_{ac i} - [M]_{ac eq}}{[M]_{ac i}} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde  $[M]_{ac eq}$  representa el contenido de metal en la fase acuosa resultante una vez alcanzado el equilibrio de extracción, denominado refino.

A continuación se muestran y se discuten los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados en este estudio.

### 3.1.1 Experimentos de remoción de cobre

En esta primera etapa del estudio se probaron diversas condiciones de trabajo (diferentes relaciones de volumen, tiempo y velocidades de agitación, entre otras), para lo cual se utilizaron distintos tipos de extractantes (LIX®860 N-IC, PC®88A), que se muestran en las Figuras 6 y 7 respectivamente, además del tensoactivo Span®80 (Figura 8), con el objetivo de tener una primera serie de experimentos.



**Figura 6:** Estructura LIX®860 N-IC

En el caso del LIX®860 N-IC su estructura alquil-arílica impide su solubilidad en agua, siendo soluble en todo tipo de solventes orgánicos, especialmente hidrocarburos y alcoholes. Actúa por intercambio catiónico con los iones metálicos a extraer, formando quelatos estables. <sup>(32)</sup>

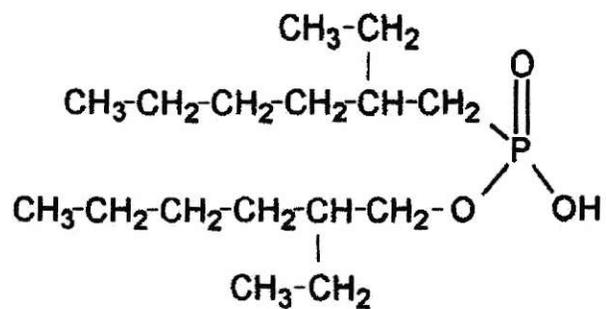


Figura 7: Estructura PC®88A

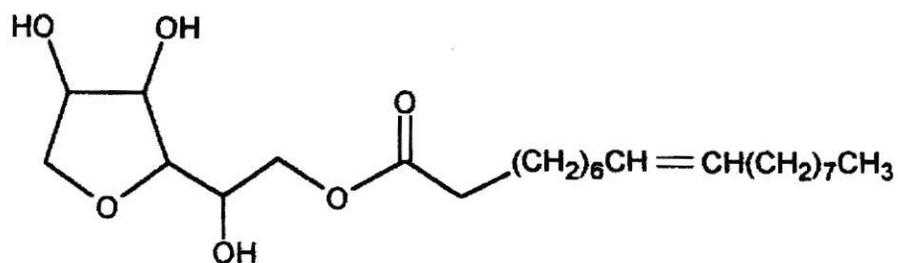


Figura 8: Estructura Span®80

Este compuesto (Span®80) 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, requisito fundamental para poder utilizarlo en MLE.

Los resultados correspondientes a los experimentos de remoción de cobre con los extractantes LIX®860 N-IC y PC®88A se muestran en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1:** Extracción de cobre con LIX®860 N-IC

pH	LIX 860 (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,9	3	1	2:1	8	30	99,42
	3	1	2:1	10	40	99,71
	3	2	3:1	12	45	100
	5	1	2:1	8	30	96,42
	5	2	3:1	12	45	99,63
	5	2	2:1	8	30	99,89
5,0	3	1	2:1	8	30	99,25
	3	2	3:1	12	45	99,67
	5	1	2:1	8	30	99,91
	5	2	3:1	12	45	99,92
	5	2	2:1	8	30	99,94
3,9	3	1	2:1	8	30	99,85
	3	2	3:1	12	45	99,56
	5	1	2:1	8	30	99,85
	5	2	3:1	12	45	99,95
	5	2	2:1	8	30	99,87

**Tabla 2:** Extracción de cobre con PC®88A

pH	PC 88A (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,0	2	1	2:1	8	30	1,27
	5	1	2:1	8	30	25,29
3,5	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	39,75
2,0	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	0

En cada uno de los experimentos se observa en un grado menor y variable la formación de una emulsión múltiple de color blanco estable y de una mediana viscosidad, lo que permite separar el refinado de la emulsión primaria y recuperar el metal. Es importante mencionar que en algunos experimentos el volumen de solución acuosa externa disminuye respecto al volumen inicial, esto se atribuye al fenómeno conocido como “*swelling*” (hinchazón), el cual se produce por la permeación del agua desde la fase acuosa externa hacia la interna, debido a la diferencia de presión osmótica entre ambas fases. <sup>(18)</sup> La velocidad de permeación del agua a través de la fase orgánica, aumenta con la diferencia de las actividades del agua en las soluciones acuosas y, también depende de la concentración de tensoactivo y extractante. Bajo ciertas condiciones este fenómeno puede llegar a ser de muy alta ocurrencia, pudiendo favorecer la transformación de la emulsión múltiple w/o/w en una emulsión simple o/w, este fenómeno se estudiará en mayor profundidad más adelante.

De los resultados presentados en la Tabla 1 y 2 se observa que el extractante del tipo  $\beta$ -hidroxioxima, LIX®860 N-IC, extrae Cu(II) sobre el 99% en un rango de pH entre 3,9-5,9, es decir, en forma prácticamente cuantitativa.

Caso totalmente distinto ocurre con la extracción de Cu(II) con PC®88A, donde el porcentaje de extracción no supera el 40% a pH 3,5, esto debido probablemente a que en las condiciones estudiadas, la formación del complejo entre el ión metálico y el extractante ácido, está desfavorecido.

El color blanco de la emulsión primaria y de la múltiple es consecuencia de la incidencia de los rayos de luz que chocan con los glóbulos de emulsión, tratando de pasar a través de ellos, los cuales se reflejan entre una gota y otra y, dan el color característico. Una emulsión de color blanco origina tamaños de partícula de la fase dispersada mayores a 1 micrón y se clasifica como una macroemulsión. <sup>(33)</sup>

El mecanismo de extracción del metal por estos extractantes ácidos estaría dado por la siguiente ecuación:



Donde  $\text{HR}_{(\text{org})}$  y  $\text{CuR}_{2(\text{org})}$  representan el extractante LIX®860 N-IC y su complejo con el cobre, respectivamente.

La formación del complejo quelato se produciría mediante un enlace covalente coordinado dativo del par de electrones del átomo de nitrógeno con el metal ( $\text{Cu}^{+2}$ ) y un enlace covalente con el oxígeno-fenólico de la oxima, tal como se muestra en la Figura 9.



### 3.1.2 Experimentos de remoción de zinc

Los resultados correspondientes a los experimentos de remoción de zinc con los extractantes LIX®860 N-IC y PC®88A se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente.

**Tabla 3:** Extracción de zinc con LIX®860 N-IC

pH	LIX 860 (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,9	3	1	2:1	8	30	0
	3	1	2:1	10	40	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0
5,0	3	1	2:1	8	30	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0
3,9	3	1	2:1	8	30	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0

**Tabla 4:** Extracción de zinc con PC®88A

pH	PC 88A (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,0	2	1	2:1	8	30	99,34
	5	1	2:1	8	30	99,84
3,5	2	1	2:1	8	30	99,10
	5	1	2:1	8	30	99,80
2,0	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	43,59

El extractante del tipo  $\beta$ -hidroxioxima, LIX®860 N-IC, no extrajo Zn(II) en el rango de pH estudiado. En dichas condiciones la formación del complejo Zn(II)-oxima esta desfavorecido debido a que en zona ácida el ión metálico no es capaz de desplazar el  $H^+$  de la forma ácida del compuesto transportador.

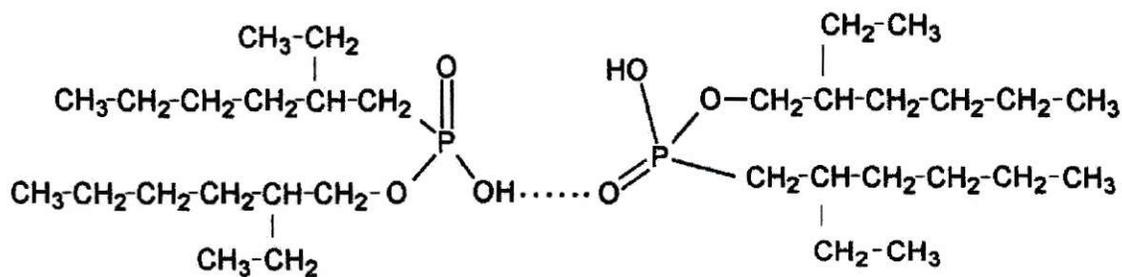
Por otra parte, se observa en la Tabla 4 que el PC®88A extrae iones zinc desde este medio clorhídrico empleando la MLE. En el rango de pH entre 3,5 y 5,0 se obtuvieron porcentajes de extracción de zinc sobre el 99%. Este proceso se realiza mediante la reacción de extracción y retroextracción de zinc con PC®88A ((RO)(R)PO<sub>2</sub>H), y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente de “*stripping*”, respectivamente. La reacción interfacial entre el ión zinc dispuesto en la Interfase AB (Figura 4) y, el dímero del extractante organofosforado ((RO)(R)PO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, daría lugar a la formación del complejo orgánico [(RO)(R)PO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>Zn[(RO)(R)PO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, el cual difundiría a través de la fase membrana hacia la interfase interna de los glóbulos de emulsión, para reaccionar con el agente de “*stripping*” y retroextraer el metal. En la ecuación (6), se representa la reacción de extracción y la de “*stripping*” en sentido opuesto. En dicha ecuación R representa al

grupo alquilo C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.<sup>(9)</sup>

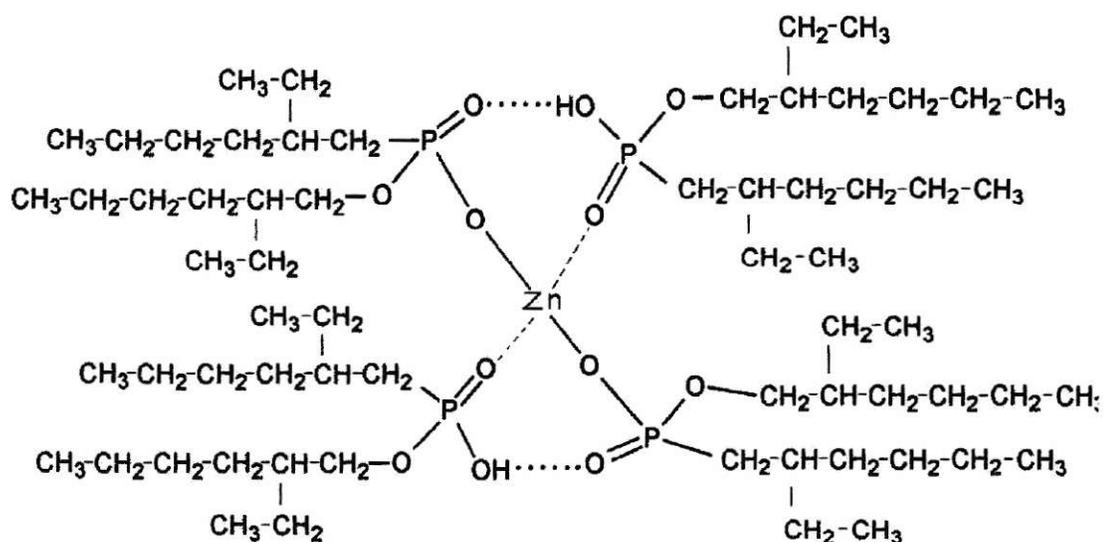


La formación del dímero del extractante alquifosforado es normal, al disolverlo en diluyentes fuertemente alifáticos, tal como ha sido informado en estudios anteriores de este grupo de investigación.<sup>(34)</sup>

En las Figuras 10 y 11 se muestra la estructura del dímero del PC®88A, y el complejo Metal-Extractante, respectivamente.



**Figura 10:** Estructura del dímero del PC®88A



**Figura 11:** Estructura del complejo Zn-PC®88A

PC®88A es un extractante ácido débil que formaría bajo ciertas condiciones de concentración, un complejo, en el cual Zn(II) se encontraría enlazado por uniones covalentes a dos moléculas de él, y a su vez, estaría solvatado por otras dos moléculas del ácido organofosforado, en base a enlaces del tipo puentes de hidrógeno y a la fuerte densidad electrónica de los enlaces P = O.

### 3.1.3 Experimentos de remoción de níquel

En las Tablas 5 y 6 se muestran los resultados correspondientes a la remoción de níquel con los extractantes LIX®860 N-IC y PC®88A.

**Tabla 5:** Extracción de níquel con LIX®860 N-IC

pH	LIX 860 (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,9	3	1	2:1	8	30	0
	3	1	2:1	10	40	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0
5,0	3	1	2:1	8	30	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0
3,9	3	1	2:1	8	30	0
	3	2	3:1	12	45	0
	5	1	2:1	8	30	0
	5	2	3:1	12	45	0
	5	2	2:1	8	30	0

**Tabla 6:** Extracción de níquel con PC®88A

pH	PC 88A (% p/p)	Span 80 (% p/p)	o/w	Tiempo 1 [min]	Tiempo 2 [min]	Extracción (%)
5,0	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	0
3,5	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	0
2,0	2	1	2:1	8	30	0
	5	1	2:1	8	30	0

Claramente en las Tablas 5 y 6 se observa que ni el extractante del tipo  $\beta$ -hidroxioxima, LIX®860 N-IC ni el PC®88A transportan Ni(II) en las condiciones experimentales estudiadas, debido fundamentalmente a que la reacción de extracción mediante complejación entre el ión metálico y el extractante ácido no procede. Algunos autores han reportado la extracción de Ni(II) con este tipo de extractantes, en experimentos de extracción líquido-líquido, sin embargo, los efectos de difusión típicos de la MLE sufrirían resistencia de tipo interfacial que la impedirían.<sup>(3)</sup> Es probable también que las cinéticas de extracción y retroextracción sean muy lentas, no observándose transporte apreciable del metal.

En general, la concentración de extractante necesaria para realizar la extracción de cualquier metal debe ser aquella que permita la complejación de todos los iones presentes en la solución de alimentación, que difundan a través de la membrana y finalmente, ser retroextraídos en la fase acuosa interna. Sin embargo, se debe tener presente que un aumento en la concentración de extractante produce un aumento en la

viscosidad de la membrana lo que conlleva a una menor velocidad de difusión de las especies, lo que se traduce en una resistencia al fenómeno de transferencia de masa, transformando a esta etapa probablemente, en la fase determinante desde el punto de vista cinético de la reacción de extracción.

### 3.2 Efecto “swelling” y extracción de iones metálicos

En esta etapa del estudio se estudiaron las distintas variables que inciden principalmente sobre el efecto “swelling” (hinchamiento), de la fase acuosa interna por variación del volumen, utilizando para ello los extractantes propuestos. Además se estableció como influyen estas variables en la extracción de los distintos metales a través de las membranas líquidas emulsificadas, información que es fundamental para poder diseñar un sistema de tratamiento para estos metales.

Es importante mencionar que se utilizaron dos soluciones diferentes de alimentación para estudiar el efecto “swelling”, una para los experimentos con LIX®860 N-IC y PC® 88A y otra para los experimentos con LIX®54, esto debido principalmente a las condiciones experimentales de cada extractante.

El porcentaje de “swelling” se determinó utilizando la siguiente expresión:

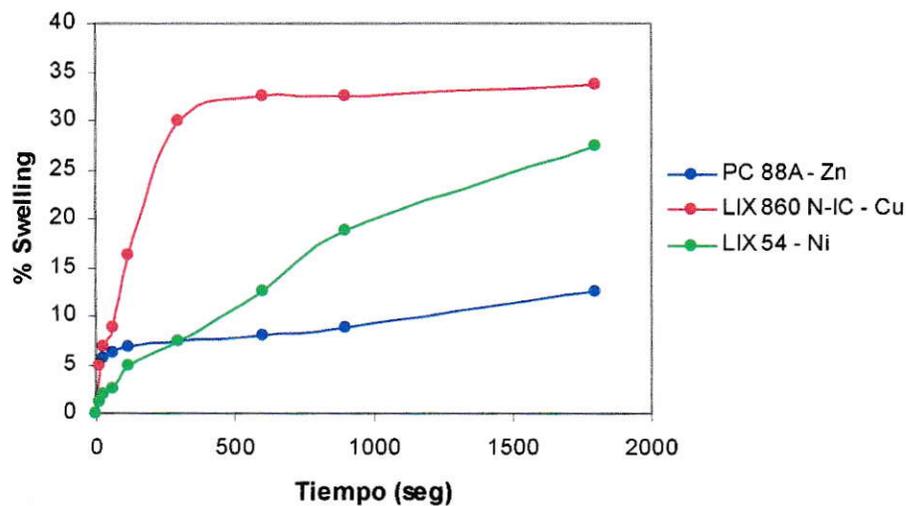
$$\text{Porcentaje de swelling} = \left( \frac{V_i - V_f}{V_i} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Donde,  $V_i$  representa el volumen inicial de la fase acuosa externa de alimentación y  $V_f$  representa el volumen final de la fase acuosa externa de alimentación.

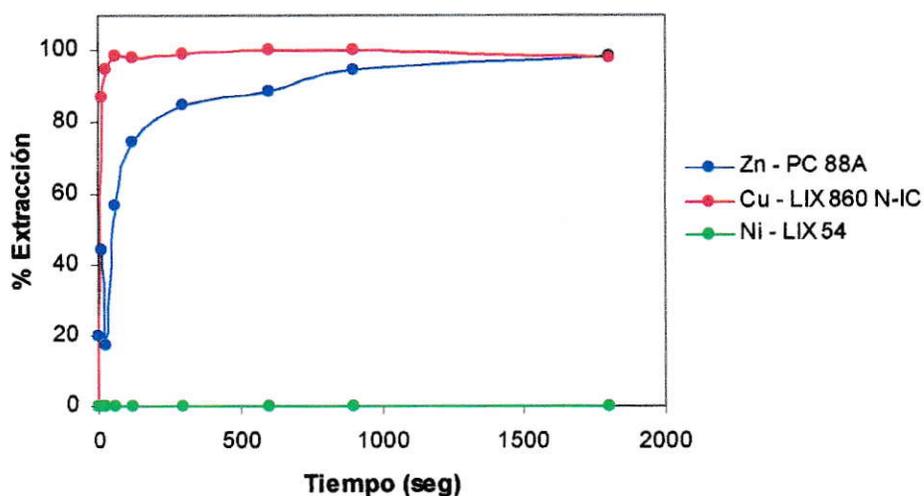
A continuación, se muestran los resultados obtenidos del efecto “swelling” y la extracción de los iones metálicos para cada una de las variables estudiadas.

### 3.2.1 Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión

Los resultados obtenidos de la influencia del tiempo de agitación utilizando los extractantes LIX®860 N-IC, PC®88A y LIX®54 sobre el porcentaje de “swelling” y la extracción de cada metal se presentan en las Figuras 12 y 13, respectivamente.



**Figura 12:** Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 13:** Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales

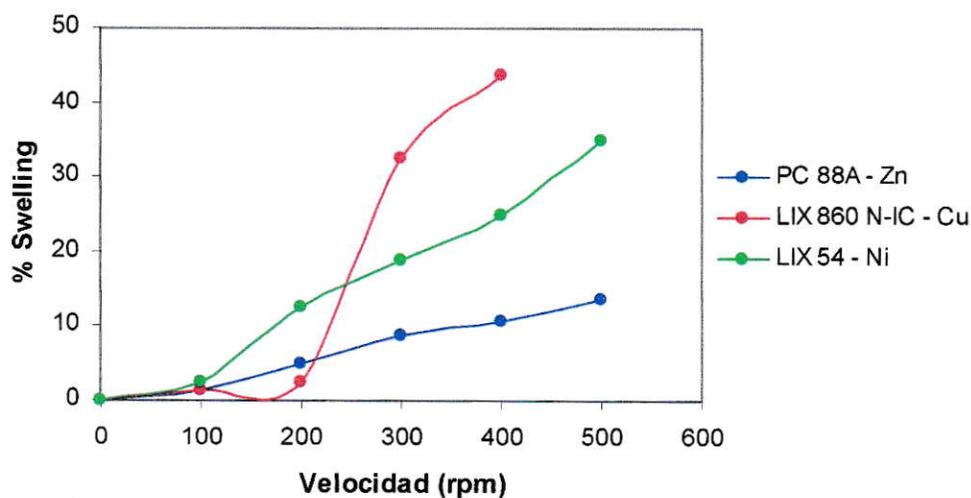
De la Figura 12 se observa que a mayor tiempo de agitación de la doble emulsión mayor es el efecto “*swelling*”, siendo mayor el efecto al usar LIX®860 N-IC en la extracción de Cu(II). El efecto fue menor al intentar extraer Zn(II) con PC®88A, no siendo superior al 10% por sobre los 300 segundos de agitación.

En la Figura 13 se muestra la influencia del tiempo de agitación sobre la extracción de cada metal con su respectivo extractante. Un aumento en el tiempo de agitación de la doble emulsión produce un aumento en la extracción del metal, lo que es explicable al permitirles a las especies reaccionar y difundir. Es decir, los iones metálicos al estar más tiempo en contacto con los extractantes y a su vez los complejos orgánicos con las soluciones de “*stripping*”, se benefician las reacciones de extracción y retroextracción y la difusión de las especies a través de la membrana, al generarse un gran número de

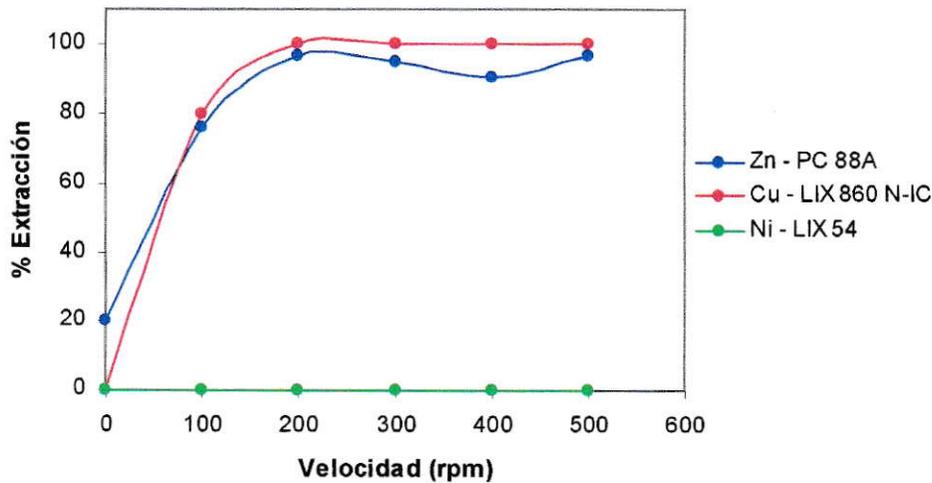
ciclos de transporte del metal. Se observa en la Figura 13 que no hubo transporte de Ni(II) con LIX®54.

### 3.2.2 Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión

Los resultados obtenidos de la influencia de la velocidad de agitación utilizando los extractantes LIX®860 N-IC, PC®88A y LIX®54 sobre el porcentaje de “swelling” y la extracción de cada metal se presentan en las Figuras 14 y 15, respectivamente.



**Figura 14:** Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 15:** Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales

De la Figura 14 se observa que a mayor velocidad de agitación de la doble emulsión mayor es el porcentaje de “swelling”, alcanzando niveles cercanos al 40%, valor extremadamente alto.

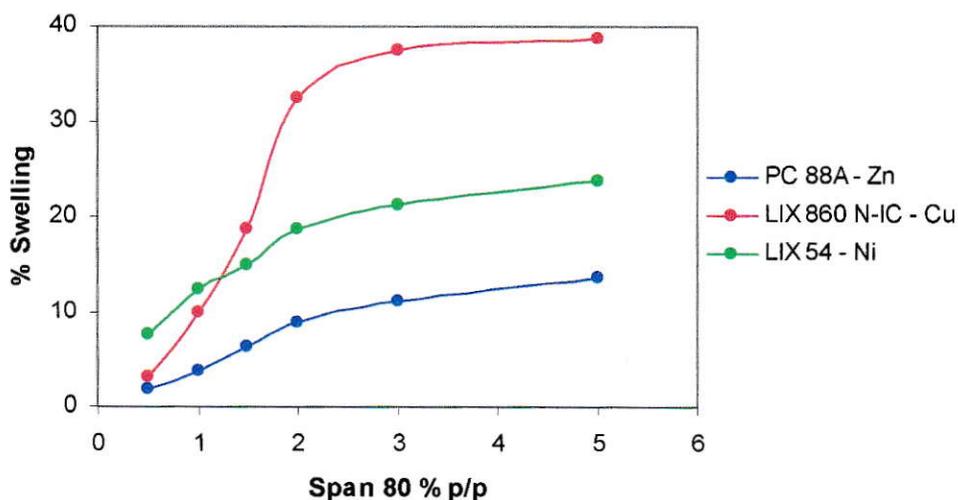
Respecto al porcentaje de extracción (Figura 15), al aumentar la velocidad de agitación del sistema w/o/w por sobre cierto valor mínimo (200 rpm) se obtienen mayores porcentajes de extracción de cobre y zinc. Sin embargo, no se observa transporte de Ni(II).

Al aumentar la velocidad de agitación de la doble emulsión se generan tamaños de glóbulos de emulsión más pequeños, aumentando el área interfacial para la reacción extractante/metal, lo que permite incrementar los sitios de reacción. De esta manera, más moléculas reaccionarían simultáneamente y aumentaría el transporte de cada metal. Es

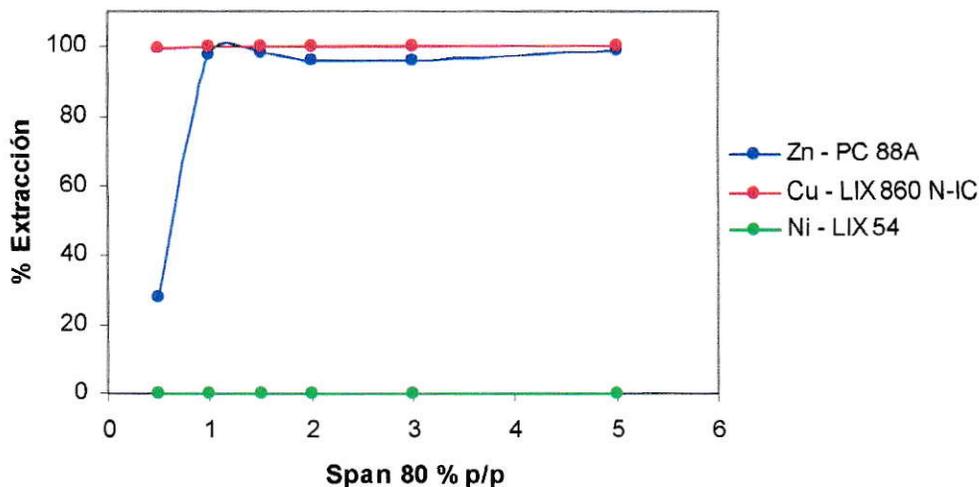
sabido, que a menor tamaño de glóbulo le toma más tiempo a una gota desplazarse verticalmente para coalescer y finalmente romperse. Sin embargo, existe un límite máximo en el que a velocidades demasiado altas de agitación, se produciría ruptura de los glóbulos, tornando a la emulsión primaria inestable.

### 3.2.3 Efecto de la concentración de Span®80

Los resultados obtenidos de la influencia de la concentración de Span®80 en la fase orgánica utilizando los extractantes LIX®860 N-IC, PC®88A y LIX®54 sobre el porcentaje de “swelling” y la extracción de cada metal se presentan en las Figuras 16 y 17, respectivamente.



**Figura 16:** Efecto de la concentración de Span®80 sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 17:** Efecto de la concentración de Span®80 sobre la extracción de los diferentes metales

El comportamiento de los extractantes PC®88A y LIX®54 respecto al efecto “swelling” es muy similar, ya que, a medida que aumenta la concentración de tensoactivo en la fase orgánica aumenta el efecto “swelling” del sistema w/o/w.

Se confirman los menores valores de hinchamiento de la emulsión, al utilizar el extractante alquilfosforado en el transporte de Zn(II).

Para el caso del LIX®860 N-IC el porcentaje de “swelling” aumenta considerablemente con el aumento de la concentración de Span®80, pero tiende a ser constante después de una concentración de 2% p/p de tensoactivo.

Se desprende de todos estos resultados, que para inhibir el efecto “swelling”, se debe limitar el contenido del tensoactivo en la MLE, valores no superiores al 1% son suficientes para estabilizar la emulsión y lograr altos grados de extracción de Zn y Cu.

Respecto al efecto sobre el porcentaje de extracción de los metales (Figura 17), se observa que por sobre cierto valor (1% p/p) de una mayor concentración de tensoactivo la extracción de cobre y zinc es prácticamente cuantitativa. Al estabilizar los glóbulos de emulsión o/w dentro de la solución de alimentación, se permite que las especies zinc, extractante y agente de retroextracción, permanezcan más tiempo en contacto en la interfase para que la extracción del metal ocurra con mayor eficiencia. Sin embargo, un exceso de tensoactivo afectaría la reacción de extracción del metal, debido a la competencia entre las moléculas de extractante y surfactante por los sitios disponibles en la interfase. Por la presencia de más moléculas de surfactante en ella, se disminuye la probabilidad de que los sitios activos de adsorción sean ocupados por moléculas de extractante y que, finalmente, se lleve a cabo la reacción de complejación.

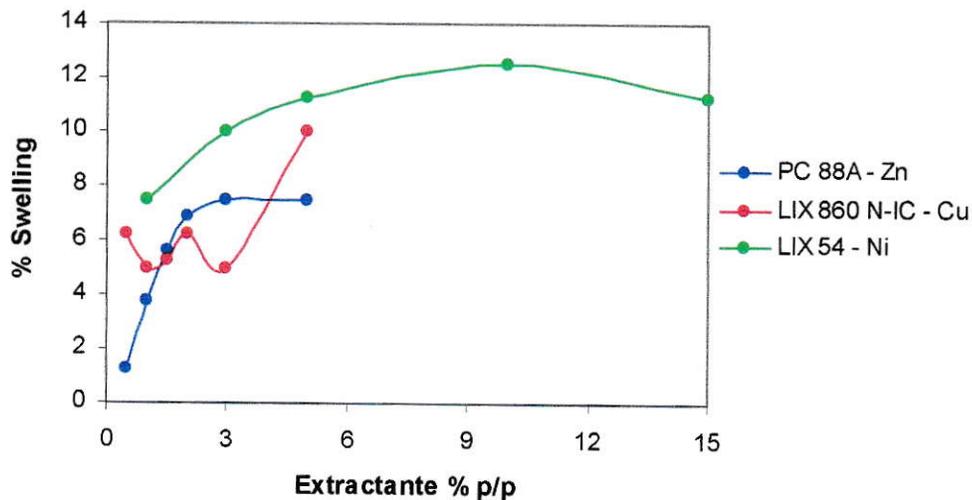
Según antecedentes bibliográficos, <sup>(8-13)</sup> la velocidad de permeación de los metales mediante la técnica de MLE es fuertemente disminuída a altas concentraciones de surfactante. En efecto, las concentraciones de Span®80 empleadas en esta investigación estabilizaron eficientemente la membrana, permitiendo recuperar las fases acuosas internas y orgánica, y el metal en cuestión.

Se debe tener en cuenta que aún cuando, se busca encontrar un sistema de estabilidad adecuada que permita la formación de la MLE, altas concentraciones de tensoactivo afectan la reacción de retroextracción del metal, debido a que el tensoactivo, al igual que el extractante, se sitúa en la interfase en donde se produce la reacción de retroextracción. Por esto, es fundamental encontrar una óptima concentración de tensoactivo de manera

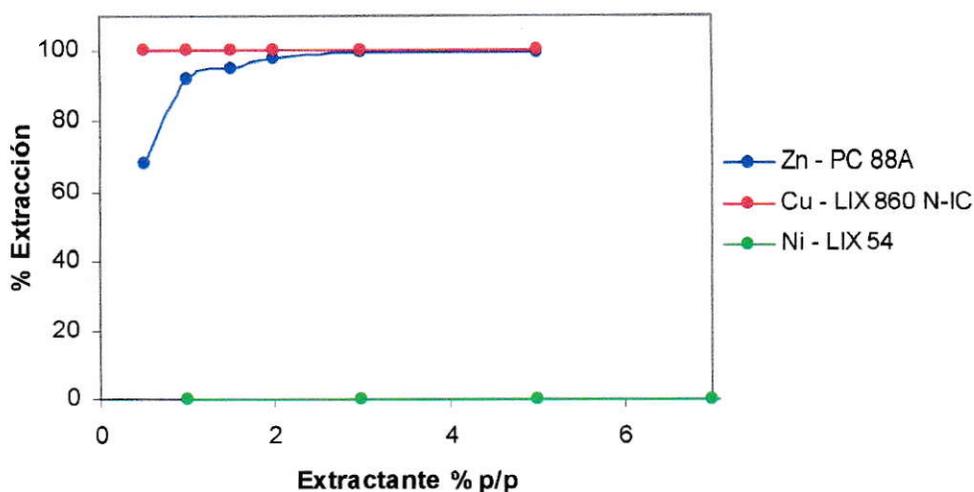
tal que cumpla su función de bajar la tensión interfacial, permitiendo la reacción de extractante/metal y la ruptura de la emulsión una vez finalizado el proceso. <sup>(29)</sup>

### 3.2.4 Efecto de la concentración de extractante

Los resultados obtenidos de la influencia de la concentración de extractante (LIX®860 N-IC, PC®88A y LIX®54) en la fase orgánica sobre el porcentaje de “swelling” y la extracción de cada metal se presentan en las Figuras 18 y 19, respectivamente.



**Figura 18:** Efecto de la concentración de extractante sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 19:** Efecto de la concentración de extractante sobre la extracción de los diferentes metales

En general, se observa que a menor concentración de extractante usado, el efecto “*swelling*” se reduce en forma significativa, lo que indica que estos reactivos, al igual que una concentración alta del surfactante, favorecen la inestabilidad de la emulsión. Sin embargo, una mayor concentración del reactivo extractante no afecta el transporte de los metales.

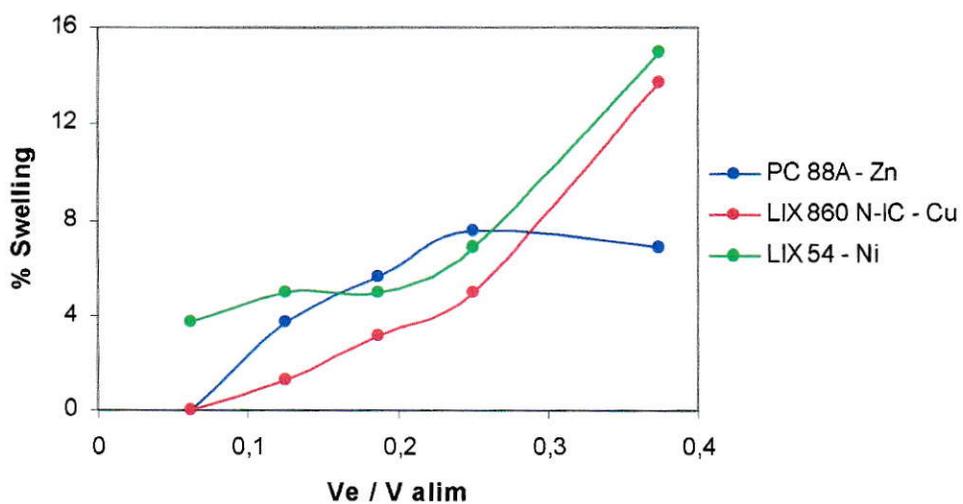
De la Figura 19 se observa claramente que al aumentar la concentración del extractante se mantiene una alta extracción de los metales (cobre y zinc), debido sin duda a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de extractante en la interfase disponibles para complejar los iones. Bajo estas condiciones, la reacción de extracción se realiza en un tiempo adecuado, dado que un exceso de extractante hace que no sea determinante la ruptura del complejo orgánico para que ocurra la reacción de extracción. Se debe

considerar que un aumento en la concentración de extractante aumenta la viscosidad de la fase membrana, lo que conlleva a una menor velocidad de difusión de las especies. Por lo tanto, para lograr que todos los complejos difundan a través de la membrana hacia la Interfase BC (Figura 4) y llevar a cabo la retroextracción del metal, es necesario aumentar el tiempo de extracción cuanto mayor es la concentración del extractante.

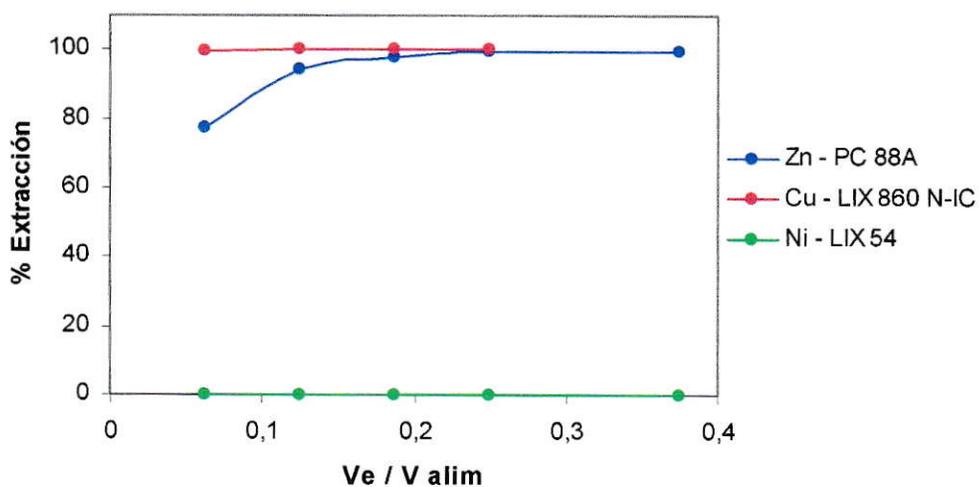
Es claro que el efecto “*swelling*” se potencia con el aumento de todas las variables estudiadas: la concentración de extractante, el contenido de tensoactivo, y el tiempo y velocidad de agitación de la doble emulsión, lo que hace recomendable mantener estas variables en los niveles mínimos que permitan una buena extracción de los metales mediante transporte difusivo en la MLE.

### 3.2.5 Efecto del volumen de la emulsión primaria

Los resultados obtenidos de la influencia de la cantidad de emulsión primaria sobre el porcentaje de “*swelling*” y la extracción de cada metal para LIX®860 N-IC, PC®88A y LIX®54 se presentan en las Figuras 20 y 21, respectivamente.



**Figura 20:** Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 21:** Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales

Es importante destacar que en el eje de las abcisas se representa un cociente entre el volumen de emulsión primaria y el volumen de solución de alimentación (80 mL).

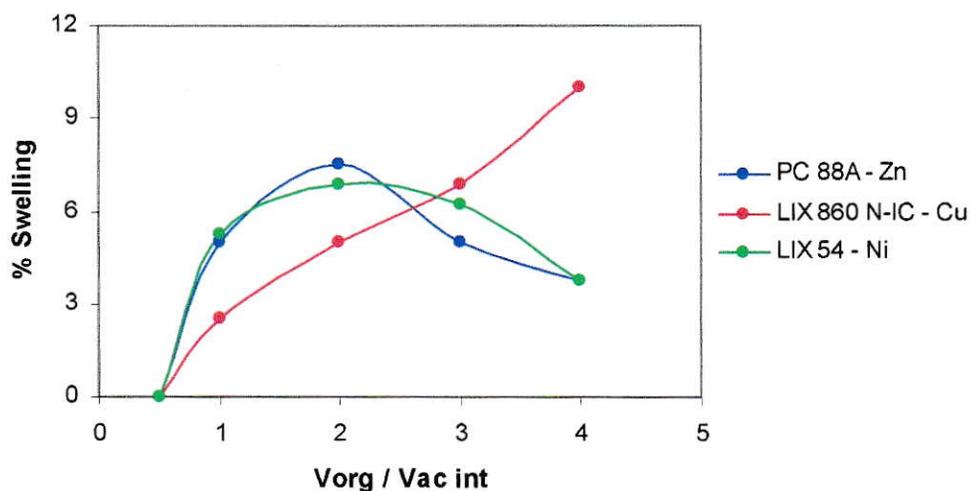
Respecto a la influencia de la relación volumen de emulsión/volumen de alimentación sobre el efecto “*swelling*”, se observa un comportamiento muy similar en todos los sistemas estudiados, aumentando el efecto “*swelling*” a mayor volumen de emulsión.

Sin embargo, los valores son significativamente más pequeños incluso para el caso del transporte de Cu(II) con LIX®860 N-IC, limitándose a valores de alrededor del 5%, incluso para razones de volúmenes de 0,2.

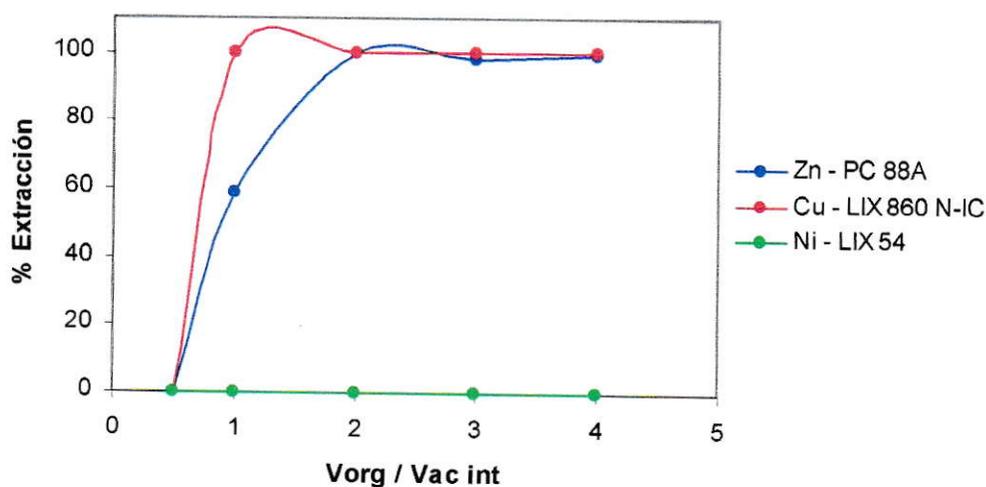
En la Figura 21 se observa claramente que al aumentar la cantidad de emulsión primaria aumenta la extracción de los metales cobre y zinc, debido a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de extractante en la fase orgánica. Para el caso de LIX®860 N-IC independiente de la cantidad de emulsión primaria que se utiliza la extracción de cobre es máxima, en cambio, la extracción de zinc con PC®88A requiere de una determinada cantidad de emulsión para que sea máxima la extracción, valores coherentes con los balances de masa para cada una de las especies en solución y las capacidades de carga de los extractantes.

### 3.2.6 Efecto de la relación volumen fase orgánica/volumen fase acuosa interna

Los resultados sobre el efecto “*swelling*” y el transporte de cada metal se presentan en las Figuras 22 y 23, respectivamente.



**Figura 22:** Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac\ int}$ ) sobre el porcentaje de “*swelling*” para los distintos tipos de extractantes



**Figura 23:** Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac\ int}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales

Respecto a la influencia de la relación de volúmenes entre la fase orgánica y la fase acuosa interna sobre el efecto “*swelling*” (Figura 22), se puede apreciar un comportamiento general, en el sentido que los porcentajes de “*swelling*” tienden a converger en un rango entre el 3 y el 6 %, valores razonablemente bajos, incluso para razones  $V_{org}/V_{ac\ interno}$  sobre 3,0. Normalmente, la razón ideal es 1:1  $V_{org}/V_{ac\ interno}$ , la cual asegura un volumen de fase orgánica suficiente para el transporte del metal e igualmente un volumen de fase acuosa interna que permita su colección y concentración, respecto al volumen de fase acuosa de alimentación.

De la Figura 23 se observa claramente que al aumentar la relación volumen fase orgánica/volumen fase acuosa interna aumenta la extracción de los metales cobre y zinc,

debido a la existencia de una mayor cantidad de moléculas de extractante en la fase orgánica.

En resumen, tanto el efecto “*swelling*” como la extracción de los diferentes metales depende de muchas variables, pero uno de los aspectos más importantes es el tiempo de contacto de las fases internas y externa en la MLE.<sup>(35-40)</sup> Cuanto mayor es el tiempo de contacto entre ambas fases mayor es el “*swelling*”. Esto se generaría debido a la presión osmótica entre las fases acuosas externas e internas, es por esto que a mayor diferencia en las actividades entre las fases acuosas aumenta la permeación de fase externa a través de la membrana.

Sin embargo, el efecto “*swelling*” depende también de varios otros factores, incluyendo el tiempo y la velocidad de agitación de la doble emulsión, concentración de extractante y tensoactivo en la fase orgánica, entre otros. Por lo tanto, para minimizar este efecto en las membranas líquidas se deben utilizar las condiciones apropiadas de cada una de las variables que inciden directamente en este fenómeno. Es así como, a bajos tiempos de agitación de la doble emulsión, bajas concentraciones tanto de tensoactivo como de extractante disminuye considerablemente el efecto “*swelling*”. Esto es muy relevante a la hora de proponer un sistema de tratamiento en base a membranas líquidas emulsificadas, dado que, teniendo controladas las variables antes mencionadas, se consiguen mejores porcentajes de extracción de cada uno de los iones metálicos y membrana estabilizada química e hidrodinámicamente.

### 3.3 Ruptura de la emulsión

Como ya se mencionó, en MLE se denomina “ruptura de la emulsión” (“*breakdown*”) a la contracción de volumen de la fase acuosa interna, fenómeno complejo que debe ser controlado.

Por lo que se diseñaron una serie de experimentos en los cuales se adicionó una cierta concentración de níquel en la fase acuosa interna (solución de “*stripping*”) como trazador de ruptura de la emulsión. En estos experimentos se utilizaron dos tipos de extractantes, los cuales no extraen níquel de acuerdo a resultados anteriores. La eventual presencia de níquel en la fase acuosa externa se debería por tanto, sólo a fenómenos de ruptura de la emulsión y/o efectos osmóticos y no a su transporte acoplado con los extractantes transportadores.

Para cuantificar el grado de ruptura de la emulsión se define el parámetro  $\alpha$  de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{V_{ac\ ext} \cdot C_{Ni\ ac\ ext}}{V_{ac\ int} \cdot C_{Ni\ ac\ int}} \quad (8)$$

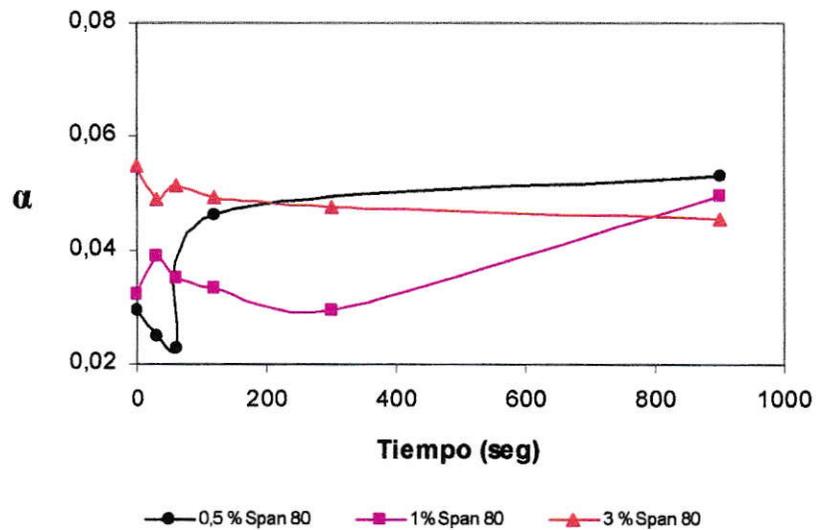
donde  $\alpha$  representa la razón entre los moles del trazador encontrados en la fase acuosa externa y los moles remanentes de él en la fase acuosa interna.

A su vez se define una constante de ruptura de la emulsión,  $K_R$  definida de acuerdo a la siguiente expresión: <sup>(41)</sup>

$$K_R = - \left[ \frac{\text{Ln}(1 - \alpha)}{t} \right] \quad (9)$$

donde  $t$  representa el tiempo de agitación de la doble emulsión.

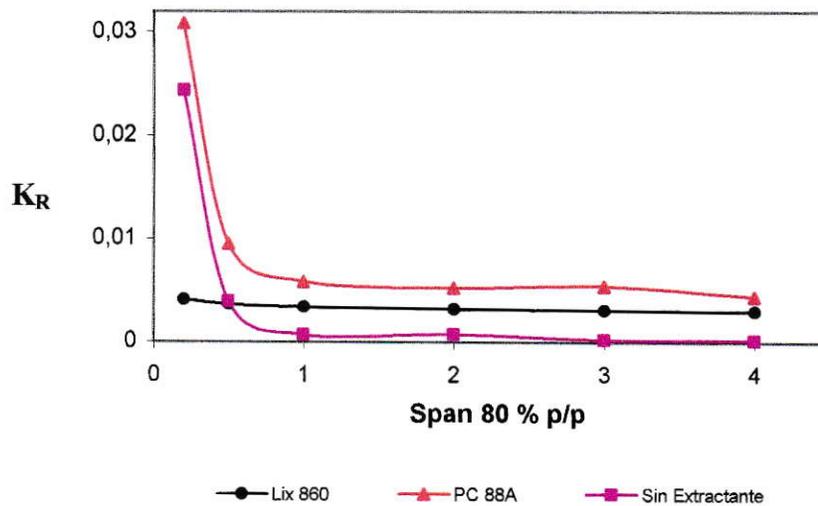
En las Figuras 24 y 25 se presentan los resultados correspondientes a los experimentos de ruptura de la emulsión antes mencionados.



**Figura 24:** Influencia del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre  $\alpha$  a distintas concentraciones de Span®80

En la Figura 24 se presentan los resultados de experimentos realizados con diferentes concentraciones del tensoactivo, graficándose la variación de  $\alpha$  en el tiempo. Se observa en todos los casos valores de  $\alpha$  variables en un rango entre 0,02 y 0,06. Estos valores son bastante bajos, los que son indicativos de la estabilidad de la primera emulsión. No se observa una correlación clara entre los valores obtenidos de  $\alpha$  y la concentración del tensoactivo en la MLE.

En estos experimentos se observó un eficiente transporte de cobre, incluso después de algunos minutos de proceso y para las distintas concentraciones de tensoactivos utilizadas.



**Figura 25:** Influencia de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura obtenida a  $t = 15$  minutos.

En la Figura 25 se presenta el efecto de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura de la emulsión en experimentos realizados con níquel como trazador y empleando como extractantes LIX®860 N-IC para cobre y PC®88A para zinc. Se incluye también valores de  $K_R$  para experimentos realizados sin transportador.

De la Figura 25 se observa que en todos los casos, independiente del tipo de extractante, a medida que aumenta la concentración de Span®80 el valor de  $K_R$  disminuye y tiende a ser constante, valor que se puede relacionar con la concentración crítica micelar del surfactante en la fase orgánica.

Este resultado es esperado pues la presencia del tensoactivo en la membrana líquida es para estabilizarla. Sin embargo, otros experimentos nos indican que no es conveniente aumentar en forma indiscriminada el contenido del tensoactivo en la membrana líquida, dado que aumentaría la resistencia interfacial.

Los experimentos realizados con el extractante PC®88A fueron los que presentaron un mayor efecto de ruptura de emulsión.

De la Figura 25 se observa también que el menor grado de ruptura se obtiene en experimentos sin extractante, lo que confirma que este tipo de compuestos afectaría la estabilidad de la membrana al competir con el surfactante respecto a su actividad interfacial.

En los experimentos anteriores se observó un eficiente transporte tanto de cobre como de zinc. Es importante mencionar que en la extracción de cobre se utilizó LIX®860 N-IC y en la extracción de zinc PC®88A. Se desprende que para el caso de la extracción de cobre con LIX®860 N-IC, la concentración Span®80 no influye, ya que en todos los casos los valores son cercanos al 100% de extracción. Para el caso de zinc con PC®88A sobre un 1% p/p de Span®80 la extracción es muy buena.

### 3.4 Remoción de níquel por Extracción por Solventes (SX)

Como se mencionó anteriormente (Capítulo 2), para los experimentos de remoción de níquel se utilizó como extractante la  $\beta$ -dicetona LIX®54, cuya estructura se presenta en la Figura 26, donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos alquilos de alto peso molecular en que predominan los grupos con 9 y 12 átomos de carbono.

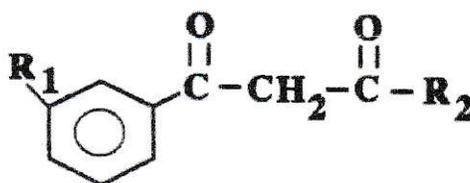
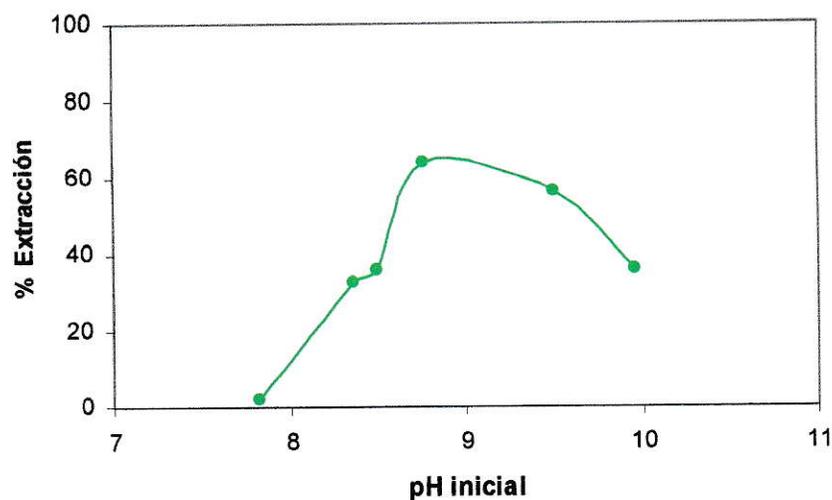


Figura 26: Estructura LIX®54

Los resultados del estudio de diferentes variables sobre el efecto de remoción de níquel se muestran a continuación.

#### 3.4.1 Efecto del pH de la solución de alimentación

En la Figura 27 se presentan los resultados de extracción de níquel con LIX®54 en un rango de pH variable entre 7,5–10.



**Figura 27:** Isoterma de extracción de níquel con LIX®54

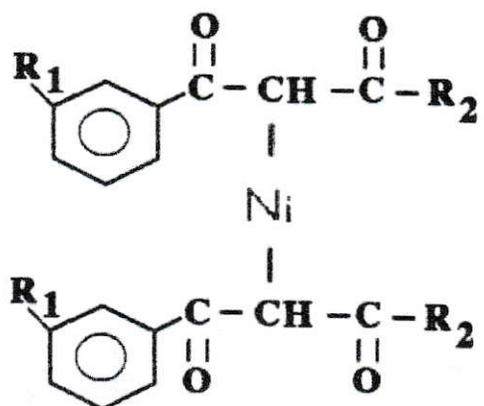
De la Figura 27 se observa que la extracción de níquel aumenta a medida que aumenta el pH, alcanzando un máximo a pH 8,8, donde la extracción de níquel alcanzó un valor cercano al 64,12%. A valores de pH mayores la extracción de níquel comienza a disminuir, debido probablemente a que ocurriría una competencia entre los complejos Ni-LIX®54 y  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , favoreciéndose esta última especie ampliamente soluble en fase acuosa. <sup>(24)</sup>

La reacción de este metal con LIX®54 quedaría representada por la siguiente ecuación:



En ella HR representa la molécula extractante, y “ac” y “org” denotan fases acuosas y orgánicas, respectivamente.

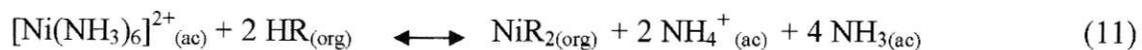
A continuación en la Figura 28 se muestra el complejo Ni-LIX®54.



**Figura 28:** Estructura del complejo Ni-LIX®54

En estos experimentos se observó que en todos los casos el pH de los refinados resultantes disminuía en forma importante, es decir, el pH de equilibrio resultaba ser inferior al pH inicial de la alimentación.

A su vez, la extracción de níquel desde soluciones acuosas amoniacales usando este extractante puede describirse por el siguiente tipo de ecuaciones:



Ambas ecuaciones muestran que, tras la extracción, ocurre un aumento en la concentración de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$  en la fase acuosa, debido a la liberación de  $\text{NH}_3$  enlazado a los iones metálicos, lo que llevaría a un aumento en el pH. Sin embargo, en la práctica sucedió lo contrario, lo que se explicaría por la eventual extracción de  $\text{NH}_3$  hacia la fase orgánica. <sup>(42)</sup>

### 3.4.2 Efecto de la concentración de sulfato de amonio en la alimentación

Considerando el resultado anterior (extracción de níquel cercana al 64%) y en base a referencias bibliográficas <sup>(24)</sup> se procedió a realizar experimentos de extracción de níquel con este extractante variando la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (sulfato de amonio) en la alimentación.

En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 7:** Influencia de la concentración de sulfato de amonio en la extracción de níquel

pH inicial	$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ mol/L	% Extracción Ni
5,3	0,1	0
5,2	0,3	0
5,2	0,5	0
5,2	0,7	0
5,2	1,0	0

En la Tabla 7 se observa claramente que independiente de la concentración de sulfato de amonio presente en la solución de alimentación, no hay extracción de níquel. Los valores de pH mostrados en la Tabla 7 son valores iniciales, es decir, los que tenían las soluciones al momento de prepararlas.

Hay que recordar que las soluciones de alimentación preparadas en la sección anterior (3.4.1) se hicieron a partir de una concentración de sulfato de amonio de 0,3 mol/L y luego se ajustaron los pH con una solución de amoníaco al 25%. De esta manera se obtuvo un alto porcentaje de extracción de níquel a pH 8,8 y 0,3 mol/L de sulfato de amonio.

Los resultados obtenidos cuando se varió la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se indican a continuación:

Al utilizar una concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de 0,05 mol/L y ajustando la solución con hidróxido de amonio del 25% a pH 8,8 el porcentaje de extracción de níquel superó el 94%. Cuando se utilizó una solución 0,1 mol/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , y llevarlo al pH indicado mediante adición de  $\text{NH}_3$  el porcentaje de extracción fue de 88,74%.

Estos resultados indican que la extracción de níquel con la  $\beta$ -dicetona es altamente dependiente de la concentración inicial de sulfato de amonio y de la concentración de amoníaco libre en la solución acuosa.

### 3.4.3 Efecto de la concentración de cobre y zinc en la alimentación

En la Tabla 8 se presentan los resultados correspondientes a la influencia del tipo de alimentación sobre la extracción de níquel. Estos experimentos fueron realizados a un pH inicial de 8,8, observándose que la extracción de níquel en todos los casos es superior al 90%. Los análisis de los contenidos de cobre y zinc en el refino de extracción indican que se produce también la remoción de estos metales en forma prácticamente cuantitativa, mediante su extracción con LIX®54. En estudios anteriores de este grupo de trabajo se ha estudiado la extracción de cobre con la  $\beta$ -dicetona, siendo también cuantitativa en estas condiciones experimentales.

**Tabla 8:** Influencia del tipo de alimentación sobre la extracción de níquel

Soluciones	% Extracción Ni
Cu/Ni/Zn	92,70
Ni/Cu	95,61
Ni/Zn	95,59

### 3.5 Comentario General

Como comentario general del uso de MLE podemos indicar lo siguiente:

Para obtener altos porcentajes de extracción de iones metálicos mediante MLE es necesario aumentar la concentración de extractante en la fase orgánica, sin embargo, existe un límite en el cual la viscosidad de la solución orgánica aumenta tanto, que dificulta la difusión molecular de las especies participantes.

Una excesiva cantidad de extractante aumenta la viscosidad absoluta de la membrana líquida, que genera una baja velocidad de difusión de las especies afectando la transferencia de masa del proceso.

A su vez altas velocidades de agitación de la doble emulsión producen un aumento del área interfacial de la reacción metal/extractante, aumentando los sitios de reacción, y de esta manera mejorando la extracción de los iones metálicos presentes en la solución de alimentación.

La concentración del agente tensoactivo no afectó significativamente el porcentaje de extracción para cada uno de los iones, pero es importante destacar que el sistema MLE es inestable, dado que las gotas dispersas coalescen y se rompe la emulsión, se requiere emplear una sustancia que las mantenga dispersas. Con este propósito se utiliza un agente tensoactivo, que baja la tensión interfacial del sistema, produce tamaños de gotas más pequeños y permite que la emulsión permanezca estable.<sup>(36)</sup>

Se sabe que el extractante presenta actividad interfacial debido a que en su estructura posee una cadena hidrocarbonada y una cabeza polar, al igual que el tensoactivo, lo que provoca que esta molécula también contribuya a la estabilización de la emulsión

primaria, <sup>(39)</sup> haciendo necesaria una menor cantidad de tensoactivo para la estabilización del sistema.

La transferencia del metal en la MLE ocurre debido a un intercambio entre los iones metálicos y protones en sentidos contrarios a través de la membrana líquida, lo que produce una disminución en el pH de la fase externa a medida que ocurre la extracción, hasta un punto de equilibrio en el que no ocurre más transferencia del metal, punto que se alcanza cuando el pH de la solución de alimentación iguala al de la fase de “*stripping*”, provocando que el metal permanezca en la membrana sin ser retroextraído.

Podemos finalmente indicar, a partir de los resultados obtenidos en este estudio, que la tecnología de membranas líquidas emulsificadas es una alternativa promisoría para utilizarla en la remoción de iones metálicos contaminantes de aguas residuales industriales y mineras. Tanto desde un punto de vista técnico como económico, al posibilitar la extracción y transporte de los metales en forma muy eficiente y con un volumen mucho menor de extractante al utilizarlo en plantas SX en base a mezcladores–decantadores. Esto dado que ocurre simultáneamente a ambos lados de la membrana, las etapas de extracción y retroextracción (“*stripping*”).

En la sección siguiente se presenta un diseño de un proceso completo para el tratamiento de este tipo de aguas, cuya etapa fundamental de remoción de metales pesados es la MLE.

## CAPÍTULO 4 DISEÑO DE UN PROCESO DE TRATAMIENTO

El sistema de tratamiento propuesto en este estudio para remover iones metálicos desde soluciones ácidas industriales se basa en la tecnología de membranas líquidas emulsificadas (MLE).

En el capítulo 1 y 2 se han señalado las principales características, además de su funcionamiento, en este capítulo se busca aplicar el concepto de esta técnica de extracción y recuperación.

En la Tabla 9 se muestra el contenido inicial de contaminantes presentes en un agua residual proveniente de una industria metal-mecánica nacional a tratar:

**Tabla 9:** Contenido promedio de contaminantes presentes en un agua residual proveniente de la industria metal-mecánica

Contaminante	Contenido	Unidad
Cobre	60	mg/L
Zinc	70	mg/L
Níquel	50	mg/L
pH	6,0	pH

El diseño de tratamiento propuesto para tratar la solución antes descrita consta de tres etapas realizadas en función de la remoción y recuperación de los iones metálicos.

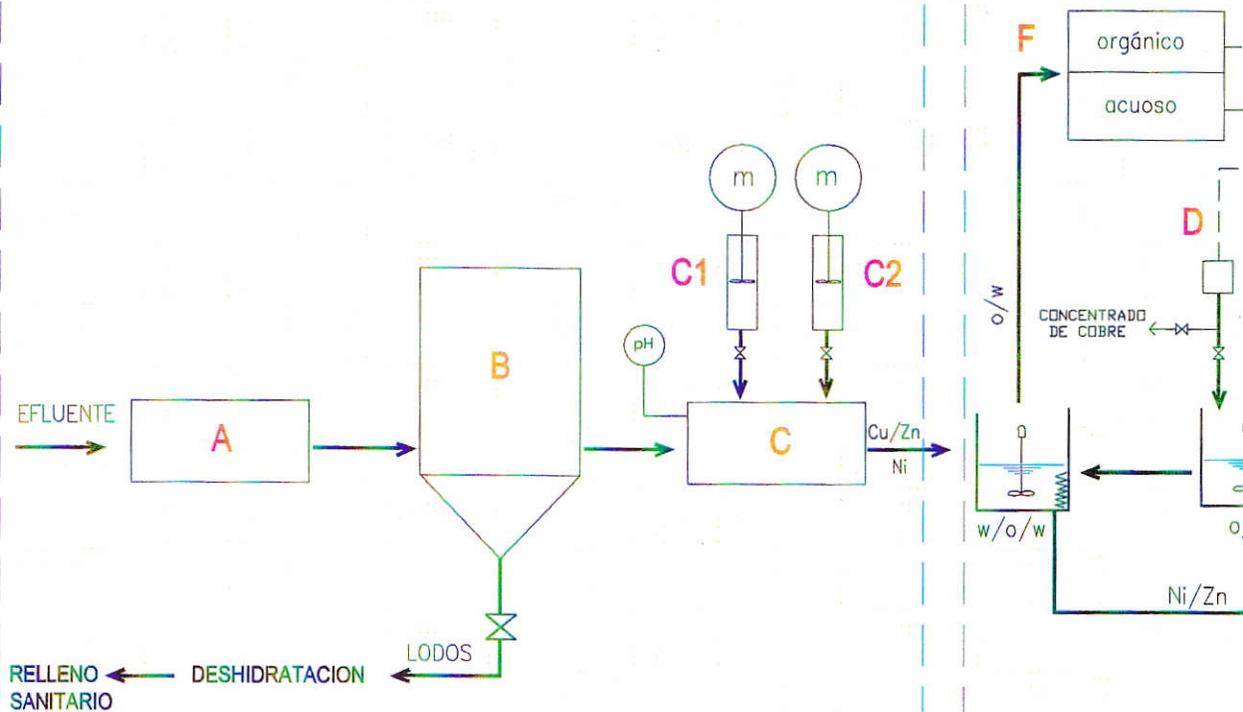
La primera etapa tiene por objetivo la ecualización de los flujos y la eliminación de los sólidos suspendidos sedimentables, obteniendo de esta manera un control en la variación de las concentraciones y caudales. Además en esta etapa se busca ajustar el pH de la solución, ya que es un factor fundamental en la etapa de extracción.

La segunda etapa, constituida por los sistemas de membranas líquidas emulsificadas, tanto para remover cobre como zinc, tiene como objetivo la extracción y recuperación de los iones mencionados.

La tercera etapa está constituida por un sistema de extracción por solventes, que tiene por finalidad remover y recuperar níquel de la solución de alimentación. De esta manera se obtiene un agua residual que cumple con la normativa ambiental vigente respecto a descargas de residuos líquidos industriales a sistemas de alcantarillados.

En la Figura 29 se puede observar cada una de las etapas involucradas en el diseño del proceso de tratamiento.

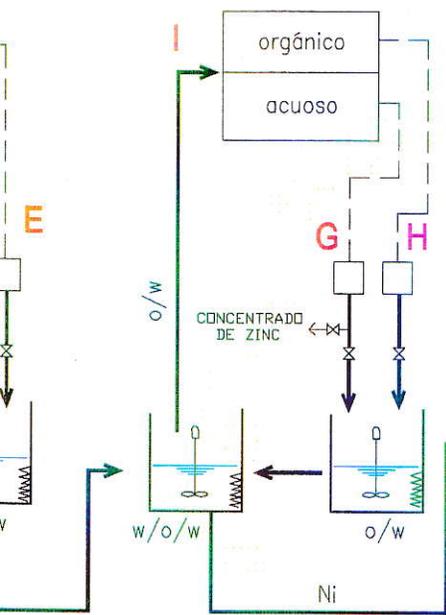
# ETAPA 1



## SIMBOLOGÍA

- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>A</b> : ECUALIZADOR              | <b>I</b> : CENTRIFUGACIÓN                |
| <b>B</b> : SEDIMENTADOR             | <b>J</b> : REGULADOR DE pH               |
| <b>C</b> : REGULADOR DE pH          | <b>J1</b> : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| <b>C1</b> : $\text{H}_2\text{SO}_4$ | <b>J2</b> : $\text{NH}_4\text{OH}$       |
| <b>C2</b> : $\text{NaOH}$           | <b>K</b> : SOLUCIÓN ORGÁNICA             |
| <b>D</b> : SOLUCIÓN DE STRIPPING    | <b>L</b> : SOLVENTE CARGADO              |
| <b>E</b> : SOLUCIÓN ORGÁNICA        | <b>M</b> : SOLUCIÓN DE LIMPIEZA          |
| <b>F</b> : CENTRIFUGACIÓN           | <b>N</b> : SOLVENTE CARGADO LIMPIO       |
| <b>G</b> : SOLUCIÓN DE STRIPPING    | <b>O</b> : SOLUCIÓN DE STRIPPING         |
| <b>H</b> : SOLUCIÓN ORGÁNICA        | <b>(m)</b> : MOTOR                       |

## ETAPA 2



## ETAPA 3

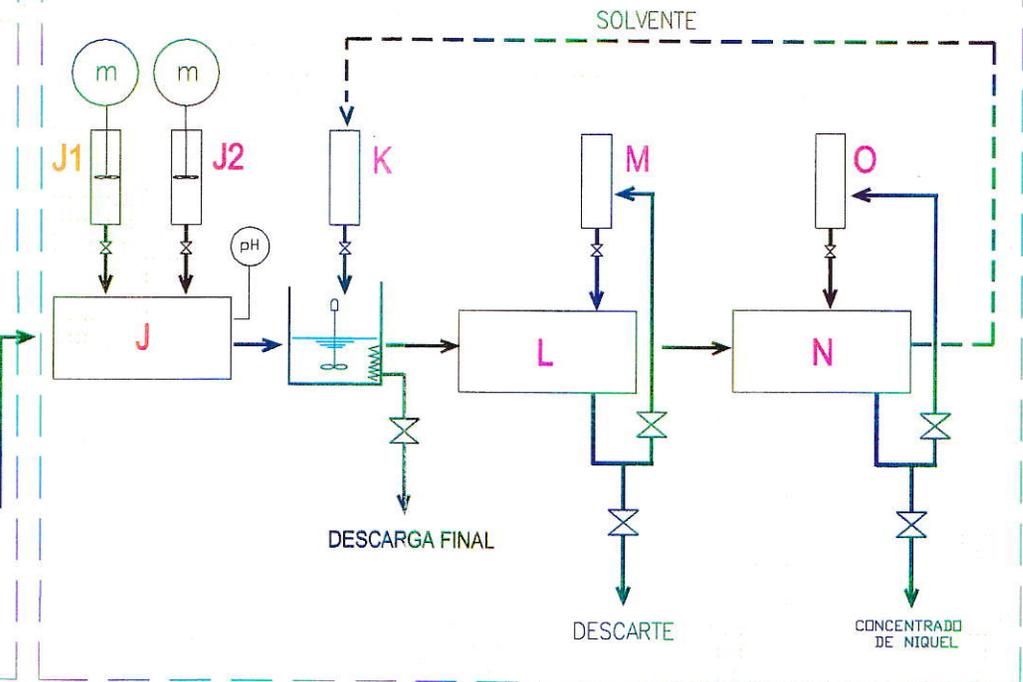


Figura 29: Diagrama de flujo diseño de tratamiento propuesto

Como se mencionó anteriormente el proceso de tratamiento consta de tres etapas, las que se detallan a continuación.

#### **4.1 Etapa 1: Tratamiento Primario**

El objetivo del tratamiento primario es uniformar flujos y la eliminación de sólidos suspendidos, consta de los siguientes procesos:

1. Ecuación
2. Sedimentación
3. Regulador de pH

La ecuación consta de un estanque con un sistema de agitación mecánica (para evitar sedimentación), en donde se uniforman los flujos y tipos de contaminantes. Además se minimizan las fluctuaciones del flujo y tipo de agua residual evitando una posible sedimentación. <sup>(43)</sup> La dimensión del ecualizador debe ser 2,5 veces más que el volumen a tratar de agua en un día.

A través de la ecuación es posible permitir una alimentación continua a etapas subsecuentes y entregar concentraciones uniformes de contaminantes.

A este estanque llegan todas las descargas de aguas residuales generadas por la industria metal-mecánica. Luego estas aguas son bombeadas hacia un sedimentador que tiene por principal finalidad la eliminación de los sólidos suspendidos.

El lodo generado en esta etapa se dispone en rellenos sanitarios previa deshidratación para disminuir su volumen.

Dado que la solución de salida del sedimentador presenta un valor de pH promedio de 6,0 es necesario regular este valor de modo que nos ubiquemos en un rango donde los distintos extractantes presentan una alta selectividad respecto a cada uno de los iones metálicos, es decir, alrededor de pH 5,0.

Esto se logra adicionando a la solución una especie capaz de disminuir el pH, considerándose adiciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), a través de una bomba dosificadora.

#### **4.2 Etapa 2: Remoción de cobre y zinc mediante Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)**

Esta etapa tiene por objetivo la remoción de cobre y zinc utilizando membranas líquidas emulsificadas.

El funcionamiento de esta tecnología de remoción de iones metálicos fue desarrollado en capítulos anteriores, y la proposición experimental se basa en los resultados de las pruebas experimentales indicadas.

La solución a tratar proveniente de la etapa de regulación de pH entra al sistema de membranas líquidas emulsificadas para contactarse con la primera emulsión previamente formada, para de esta manera producirse la extracción de cobre.

Las condiciones necesarias recomendadas para lograr una eficiente remoción de cobre son las siguientes:

En la preparación de la primera emulsión se emplea una fase orgánica compuesta por un 3% p/p de LIX®860 N-IC y un 1% p/p de Span®80 en kerosén. Esta fase orgánica se debe someter a 8 minutos de agitación con 250 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Una vez formada la primera emulsión se contacta con el agua residual que contiene cobre, níquel y zinc (ver Tabla 9), de manera de formar la doble emulsión. Después de 15 minutos de agitación se obtiene el refino empobrecido en cobre.

La emulsión es transportada a una centrífuga de manera de recuperar tanto la fase orgánica como la acuosa, así son ingresadas nuevamente al sistema.

El refino empobrecido en cobre entra nuevamente a un sistema de membranas líquidas emulsificadas, de manera de remover el zinc presente en la solución.

Para remover este metal se procede de la misma forma anterior, pero la diferencia radica en que el extractante utilizado es PC®88A, en concentraciones del 3% p/p, lo que debe permitir remover casi la totalidad del metal en solución.

También se recupera la fase orgánica y acuosa para ser nuevamente ingresada al sistema.

Dependiendo de la concentración de cobre y zinc presente en la fase acuosa de “*stripping*”, finalizada la extracción o producto de varias recirculaciones de la solución de “*stripping*”, se puede obtener un concentrado tanto de cobre como de zinc, el cual no es ingresado nuevamente al sistema, para su recirculación.

### **4.3 Etapa 3: Remoción de níquel mediante Extracción por Solventes (SX)**

Para remover níquel del agua residual proveniente de los procesos de membranas líquidas emulsificadas antes mencionados es necesario regular el pH de la solución a tratar, ya que el extractante utilizado en la remoción de níquel actúa en forma eficiente en medio amoniacal y alrededor de pH 8,8. Por esta razón es que a la solución se le agrega sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) para obtener las condiciones apropiadas de remoción.

Luego que se obtiene el pH indicado, esta solución se pone en contacto con una solución orgánica formada por un 10% p/p del extractante LIX®54 en kerosén. Se someten a 20 minutos de agitación para luego obtener la descarga final, que es evacuada al sistema colector municipal con concentraciones inferiores a la normativa ambiental vigente.

Es importante mencionar que el extractante (solución orgánica) es ingresado nuevamente al sistema, para ser utilizado nuevamente. En el caso de las soluciones acuosas de descarte (Reactor L) y de níquel (Reactor N) obtenidas son recicladas en parte nuevamente al sistema.

En la Tabla 10 se presentan los resultados finales esperados correspondientes al contenido de contaminantes de la solución después del tratamiento, de acuerdo a pruebas exploratorias.

**Tabla 10:** Resultados finales de descontaminación

Contaminante	Contenido	Unidad
Cobre	< 1,0	mg/L
Zinc	0,1	mg/L
Níquel	4,0	mg/L
pH	8,2	pH

Los límites máximos permitidos según el Decreto Supremo 609 para cobre, zinc y níquel son 3, 5 y 4 mg/L, respectivamente. De esta manera, los resultados finales de descontaminación del agua residual a través de un sistema de tratamiento basado en tecnología de membranas líquidas emulsificadas proveniente de la actividad industrial están bajo los límites permitidos.

En este trabajo se estudia un proceso de tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados mediante la metodología de membranas líquidas emulsificadas. De los resultados obtenidos y su correspondiente discusión es posible concluir lo siguiente:

1. Cu(II) fue transportado eficientemente a través de la membrana líquida con el extractante ácido LIX®860 N-IC en un rango de pH de 3,9 a 5,9, requiriendo de un 1% p/p de Span®80 como reactivo tensoactivo para estabilizar la membrana líquida. El extractante transporta este ion mediante formación de complejo de tipo quelatos.
2. Zn(II) fue eficientemente removido del agua residual en un rango de pH entre 3,5 y 5,0 al utilizar el extractante transportador ácido alquifosforado PC®88A. La reacción de extracción nos indica que se requieren 4 moles de extractante por cada átomo-gramo de Zn(II), al requerirse 2 moléculas para enlazarse al metal y otras dos que actúan formando una esfera de solvatación.
3. Respecto a la remoción de Ni(II), no fue posible extraerlo en las condiciones experimentales estudiadas empleando los extractantes LIX®860 N-IC y PC®88A. En una etapa posterior de este seminario fue posible removerlo del agua residual industrial mediante transporte con LIX®54 que corresponde a una  $\beta$ -dicetona.

4. Se estudio con detención el denominado efecto “*swelling*” sobre la extractabilidad de los metales y la estabilidad de la membrana líquida. Este fenómeno corresponde al transporte de agua desde la fase acuosa externa de alimentación a la fase acuosa interna. Los resultados indican que este fenómeno depende de muchas variables entre ellos el tiempo y la velocidad de contacto de la doble emulsión, la concentración del reactivo extractante y del compuesto tensoactivo. En general el efecto “*swelling*” se redujo al disminuir todas estas variables, limitándolo en un rango inferior al 3%. No se observó un efecto negativo en la remoción de cobre, zinc y níquel desde el agua residual industrial debido a este fenómeno, obteniéndose siempre emulsiones estables.
  
5. Se logró remover Ni(II) del agua residual industrial mediante extracción por solventes convencional empleando la  $\beta$ -dicetona LIX®54. La extracción de níquel es máxima alrededor de pH 8,8 siendo beneficiada por la presencia de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y de  $\text{NH}_3$  libre en una determinada concentración. Este extractante sería capaz de remover níquel mediante intercambio catiónico y efectos de solvatación.
  
6. Otro fenómeno importante de estudiar en el comportamiento de las membranas líquidas emulsificadas es el de la eventual ruptura de la emulsión que traería por consecuencia el transporte no deseado de algunas especies desde la fase acuosa interna hacia la fase acuosa externa. Con este propósito se diseñaron una serie de experimentos de membranas líquidas emulsificadas empleando Ni(II) como trazador en la fase acuosa interna. A partir de estos experimentos se determinó el parámetro  $\alpha$

y la constante de ruptura ( $K_R$ ). Esta constante decreció a mayor concentración de tensoactivo usado en la membrana líquida, determinándose que se requiere un contenido mínimo de Span®80 del 0,6-0,7% para minimizar la ruptura de la emulsión, para todos los extractantes utilizados, excepto para el caso de LIX®860 N-IC.

7. Los resultados de este seminario de título confirman lo promisorio del empleo de la membrana líquida emulsificada para remover metales pesados, que suelen contaminar aguas residuales industriales. En particular es atractivo su uso desde soluciones diluidas imposibles de tratar por tecnologías convencionales. La eficiencia del proceso depende proporcionalmente de la concentración de extractante en la fase orgánica, de una mínima concentración de tensoactivo para estabilizarla y un adecuado manejo de los parámetros hidrodinámicos. Considerando que bajo ciertas condiciones la etapa determinante del proceso sería la difusión de las especies en la membrana líquida, se debe evitar conformar fases orgánicas de muy alta viscosidad.
8. Se propone un diseño completo de tratamiento de estas aguas residuales contaminadas, cuya etapa central de remoción de metales pesados está basada en el uso de las membranas líquidas emulsificadas.

## CAPÍTULO 6

## BIBLIOGRAFÍA

1. Decreto 90, Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Superficiales (2000).
2. Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C., Basualto C., "The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenum concentrate", *Minerals Eng.*, **8**, 893-904 (1995).
3. Valenzuela F., Proyecto FONDECYT N° 1011021, investigación propuesta (2001).
4. Valenzuela F., Vega M., Yáñez M., Basualto C., "Application of a mathematical model for copper permeation from a Chilean mine water through a hollow fiber-type supported liquid membrane", *J. Membr. Sci.*, **204**, 385-400 (2002).
5. Sato Y., Kondo K., Nakashio F., "A novel membrane extractor using hollow fibers for separation and enrichment of metal", *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 23-29 (1990).
6. Amer S., "Aplicaciones de la extracción con disolventes a la hidrometalurgia", Parte I, *Rev. Metal. CENIM*, **16**, 291-302 (1980).
7. Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H., Iwamaru K., Fujiwara T., Kumamaru T., "High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes", *Microchem. J.*, **65**, 341-346 (2000).
8. Bouvier A., Marr R., Draxler J., Protsch M., "Advances in liquid membrane permeation for the separation of ions", Institute of Chemical Engineering, Technical University Graz, Austria (1982).
9. Campderrós M., Acosta A., Marchese J., "Selective separation of copper with LIX864 in a hollow fiber module", *Talanta*, **47**, 19-24 (1998).

10. Nakashio F., Kondo K., "Extraction of copper with liquid surfactant membranes", Department of Organic Synthesis, Kyushu University, Fukuoka, Japan (1980).
11. Valenzuela F., Basualto C., Martínez C., Sapag J., Tapia C., "Recuperación de Cu(II) desde aguas de mina en un extractor basado en impregnación de membranas líquidas del tipo fibras huecas", Bol. Soc. Chil. Quím., **42**, 229-235 (1997).
12. Valenzuela F., Basualto C., Sapag J., Tapia C., "Recovery of copper from leaching residual solutions by means of a hollow-fiber membrane extractor", Minerals Eng., **9**, 15-22 (1996).
13. Krieger W., "Stability and transport properties of supported liquid membranes", 3th Symposium of Synthetic Membranes in Science and Technology (1981).
14. Goto M., Kondo K., Nakashio F., "Extraction kinetics of copper with liquid surfactant membranes containing LIX65N and no-ionic surfactant", J. Chem. Eng. Japan, **22**, 71-78 (1989).
15. Goto M., Yamamoto Y., Kondo K., Nakashio F., "Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes", J. Membr. Sci., **57**, 161-174 (1991).
16. Danesi P., Horwitz E., Vandegrift G., Chiarizia R., "Mass transfer rate through liquid membranes interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors", Sep. Sci. Technol., **16**, 201-211 (1981).
17. Valenzuela F., Basualto C., "Extracción por solventes de cobre mediante membranas líquidas", Minerale, **48**, 23-29 (1993).
18. Hirato T., Koyama K., Awakura Y., Majima H., "Concentration of Mo(VI) from aqueous sulfuric acid solution by an emulsion-type liquid membrane process, materials transactions", **31**, 213-218 (1990).

19. Nakashio F., "Recent advances in separation of metals by liquid surfactant membranes", *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 123-133 (1993).
20. <http://ferl.becta.org.uk/features/mle/advanddisadv.htm>
21. Valenzuela F., Salinas C., Basualto C., Sapag J., Tapia C., "Influence of nonionic surfactant compound on coupled transport of copper(II) through a liquid membrane", *J. Chil. Chem. Soc.*, **48**, 79-84 (2003).
22. Basualto C., Marchese J., Valenzuela F., Acosta A., "Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method", *Talanta*, **59**, 999-1007 (2003).
23. Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., Acosta A., "Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane", *Hydrometallurgy*, **72**, 309-317 (2004).
24. Morales C., "Extracción por solventes de Re(VII) con diversos extractantes comerciales desde soluciones acuosas", Memoria de Título, Químico, Universidad de Chile (1991).
25. Alguacil F., Cobo A., "Solvent extraction equilibrium of nickel with LIX54", *Hydrometallurgy*, **48**, 291-299 (1998).
26. Cognis Amines in Mining Chemical Applications, Murdach Mackenzie, Informe Técnico, Cognis Australia (2003).
27. Florence A., Whitehill D., "Some features of breakdown in water-in-oil-in-water multiple emulsions", *J. Colloid Interf. Sci.*, **79**, 243-256 (1981).
28. Frankend J., Cahn R., Li N., "Extraction of copper by liquid membranes", *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 385-402 (1981).

29. Fonseca C., "Extracción y recuperación de ion cobre(II) desde soluciones acuosas ácidas mediante membranas líquidas emulsificadas", Memoria de Título, Químico, Universidad de Chile (2002).
30. Sato Y., Kondo K., Nakashio F., "Extraction kinetics of zinc with 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow-fiber membrane extractor", J. Chem. Eng. Japan, **22**, 686-689 (1989).
31. Nielsen D., Jong B., Stubbs A., "Copper extraction from aqueous solutions with liquid emulsion membranes: a preliminary laboratory study", Report of Investigations 9375. United States Department of the Interior (1991).
32. Henkel Corporation, The chemistry of metals recovery using LIX®, MID Redbook (1997).
33. Handbook of Detergents, Part A: Properties, Editado por Guy Broze, Haifa University-Oranim, Kiryat Tivo, Israel (1999).
34. Nakashio F., Kondo K., Murakami A., Akiyoshi Y., "Extraction equilibria of copper and zinc with alkylphosphonic acid monoester", J. Chem. Eng. Japan, **15**, 274-279 (1982).
35. Chakravarti A., Chowdhury S., Mukherjee D., "Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waters", Colloids and Surfaces A., **166**, 7-25 (2000).
36. Matsumoto M., Ema K., Kondo K., Nakashio F., "Copper extraction with liquid surfactant membrane in Mixco extractor", J. Chem. Eng. Japan, **23**, 402-408 (1990).
37. Levine I., "Fisicoquímica", Mc Graw Hill.

38. Kondo K., Kita K., Kaida I., Irie J., Nakashio F., "Extraction of copper with liquid surfactant membranes containing benzoylacetone", *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, 203-209 (1979).
39. Acosta A., Valenzuela F., Basualto C., Marchese J., Campderrós M., "Transport of Zn(II), Cu(II), and Ni(II) on hollow fibers-type solid supported liquid membranes", *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **43**, 401-409 (1998).
40. Goto M., Kondo K., Nakashio K., "Acceleration effect of anionic surfactants on extraction rate of copper with liquid surfactant membrane containing LIX65N and nonionic surfactant", *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 79-84 (1989).
41. Masahiro G., Matsumoto M., Kondo K., Nakashio F., "Development of new surfactant for liquid surfactant membrane process", *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 157-164 (1987).
42. Berroeta J., "Recuperación del cobre presente en los polvos de Cottrell de la Fundición Caletones. Mediante un proceso hidrometalúrgico amoniacal", Memoria de Título, Químico, Universidad de Chile (1994).
43. Wesley W., *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw Hill, segunda edición, **3**, (1989).

**ANEXO 1: Tablas de resultados efecto “swelling” y extracción de iones metálicos**

**Tabla 1:** (Fig. 12) Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

Tiempo (seg)	% Swelling		
	PC 88A	LIX 860 N-IC	LIX 54
0	0	0	0
15	5,00	5,00	1,25
30	5,63	6,88	1,88
60	6,25	8,75	2,50
120	6,88	16,25	5,00
300	7,50	30,00	7,50
600	8,13	32,50	12,50
900	8,75	32,50	18,75
1800	12,50	33,75	27,50

**Tabla 2:** (Fig. 14) Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

Velocidad (rpm)	% Swelling		
	PC 88A	LIX 860 N-IC	LIX 54
0	0	0	0
100	1,25	1,25	2,50
200	5,00	2,50	12,50
300	8,75	32,50	18,75
400	10,63	43,75	25,00
500	13,75		35,00

**Tabla 3:** (Fig. 16) Efecto de la concentración de Span®80 sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

Span 80 (% p/p)	% Swelling		
	PC 88A	LIX 860 N-IC	LIX 54
0,5	1,88	3,13	7,50
1	3,75	10,00	12,50
1,5	6,25	18,75	15,00
2	8,75	32,50	18,75
3	11,25	37,50	21,25
5	13,75	38,75	23,75

**Tabla 4:** (Fig. 18) Efecto de la concentración de extractante sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

PC 88A (% p/p)	% Swelling	LIX 860 N-IC (% p/p)	% Swelling	LIX 54 (% p/p)	% Swelling
0,5	1,25	0,5	6,25	1	7,50
1	3,75	1	5,00	3	10,00
1,5	5,63	1,5	5,25	5	11,25
2	6,88	2	6,25	10	12,50
3	7,50	3	5,00	15	11,25
5	7,50	5	10,00		

**Tabla 5:** (Fig. 20) Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

$V_e/V_{alim}$	% Swelling		
	PC 88A	LIX 860 N-IC	LIX 54
0,0625	0	0	3,75
0,125	3,75	1,25	5,00
0,1875	5,63	3,13	5,00
0,25	7,50	5,00	6,88
0,375	6,88	13,75	15,00

**Tabla 6:** (Fig. 22) Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac}$ ) sobre el porcentaje de “swelling” para los distintos tipos de extractantes

$V_{org}/V_{ac}$	% Swelling		
	PC 88A	LIX 860 N-IC	LIX 54
0,5	0	0	0
1	5,00	2,50	5,25
2	7,50	5,00	6,88
3	5,00	6,88	6,25
4	3,75	10,00	3,75

**Tabla 7:** (Fig. 13) Efecto del tiempo de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales

Tiempo (seg)	% Extracción		
	Zn-PC 88A	Cu-LIX 860 N-IC	Ni-LIX 54
0	20,08	0	0
15	44,37	87,25	0
30	17,43	95,03	0
60	57,05	98,59	0
120	74,52	98,26	0
300	85,32	99,07	0
600	89,10	100	0
900	94,73	100	0
1800	98,48	98,15	0

**Tabla 8:** (Fig. 15) Efecto de la velocidad de agitación de la doble emulsión sobre la extracción de los diferentes metales

Velocidad (rpm)	% Extracción		
	Zn-PC 88A	Cu-LIX 860 N-IC	Ni-LIX 54
0	20,08	0	0
100	76,36	79,79	0
200	96,44	100	0
300	94,73	100	0
400	90,80	100	0
500	96,70	100	0

**Tabla 9:** (Fig. 17) Efecto de la concentración de Span®80 sobre la extracción de los diferentes metales

Span 80 (% p/p)	% Extracción		
	Zn-PC 88A	Cu-LIX 860 N-IC	Ni-LIX 54
0,5	28,04	99,24	0
1	97,50	100	0
1,5	98,47	100	0
2	95,85	100	0
3	96,08	100	0
5	98,89	100	0

**Tabla 10:** (Fig. 19) Efecto de la concentración de extractante sobre la extracción de los diferentes metales

PC 88A (% p/p)	% Extracción (Zn)	LIX 860 N-IC (% p/p)	% Extracción (Cu)	LIX 54 (% p/p)	% Extracción (Ni)
0,5	67,83	0,5	100	1	0
1	92,01	1	100	3	0
1,5	94,80	1,5	100	5	0
2	97,50	2	100	7	0
3	99,78	3	100	10	0
5	99,51			15	0

**Tabla 11:** (Fig. 21) Efecto de la relación volumen de emulsión primaria ( $V_e$ )/volumen de alimentación ( $V_{alim}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales

$V_e/V_{alim}$	% Extracción		
	Zn-PC 88A	Cu-LIX 860 N-IC	Ni-LIX 54
0,0625	77,30	99,48	0
0,125	94,35	100	0
0,1875	97,97	100	0
0,25	99,77	100	0
0,375	99,78	100	0

**Tabla 12:** (Fig. 23) Efecto de la relación volumen fase orgánica ( $V_{org}$ )/volumen fase acuosa interna ( $V_{ac}$ ) sobre la extracción de los diferentes metales

$V_{org}/V_{ac}$	% Extracción		
	Zn-PC 88A	Cu-LIX 860 N-IC	Ni-LIX 54
0,5	0	0	0
1	58,77	100	0
2	99,70	100	0
3	98,38	100	0
4	99,25	100	0

## ANEXO 2: Tablas de resultados ruptura de la emulsión

**Tabla 1:** (Fig. 24) Influencia del tiempo de agitación sobre  $\alpha$  con un 0,5% p/p de Span®80

Tiempo (seg)	% Ni Transportado	$\alpha$
0	2,94	0,0294
30	2,48	0,0248
60	2,28	0,0228
120	4,63	0,0463
900	5,32	0,0532

**Tabla 2:** (Fig. 24) Influencia del tiempo de agitación sobre  $\alpha$  con un 1% p/p de Span®80

Tiempo (seg)	% Ni Transportado	$\alpha$
0	3,21	0,0321
30	3,89	0,0389
60	3,49	0,0349
120	3,33	0,0333
300	2,93	0,0293
900	4,98	0,0498

**Tabla 3:** (Fig. 24) Influencia del tiempo de agitación sobre  $\alpha$  con un 3% p/p de Span®80

Tiempo (seg)	% Ni Transportado	$\alpha$
0	5,48	0,0548
30	4,88	0,0488
60	5,14	0,0514
120	4,93	0,0493
300	4,76	0,0476
900	4,54	0,0454

**Tabla 4:** (Fig. 25) Influencia de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura obtenida a t = 15 minutos, con un 3% p/p de LIX®860 N-IC

Span 80 (% p/p)	% Ni Transportado	$\alpha$	$K_R$
0,2	5,99	0,0599	0,0041
0,5	5,32	0,0532	0,0036
1	4,98	0,0498	0,0034
2	4,67	0,0467	0,0032
3	4,54	0,0454	0,0031
4	4,41	0,0441	0,0030

**Tabla 5:** (Fig. 25) Influencia de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura obtenida a t = 15 minutos, con un 3% p/p de PC®88A

Span 80 (% p/p)	% Ni Transportado	$\alpha$	$K_R$
0,2	37,01	0,3701	0,0308
0,5	13,28	0,1328	0,0095
1	8,41	0,0841	0,0059
2	7,65	0,0765	0,0053
3	7,84	0,0784	0,0054
4	6,49	0,0649	0,0045

**Tabla 6:** (Fig. 25) Influencia de la concentración de Span®80 sobre la constante de ruptura obtenida a t = 15 minutos, sin extractante

Span 80 (% p/p)	% Ni Transportado	$\alpha$	$K_R$
0,2	30,60	0,3060	0,0244
0,5	5,80	0,0580	0,0040
1	1,09	0,0109	0,0007
2	1,11	0,0111	0,0007
3	0,39	0,0039	0,0003
4	0,31	0,0031	0,0002