



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química.

Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia.

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE QUÍMICO

Juan Patricio Canales Vera

“Estudio de remoción y/o recuperación de cobre y cinc desde soluciones acuosas ácidas mediante microencapsulación de extractantes no específicos mediante polimerización radicalaria *in situ*”.

DIRECTORES DE TESIS

Prof. Ms. Ing. Fernando Valenzuela L.

Prof. Jaime Sapag-Hagar

PROFESOR PATROCINANTE

Prof. Dr. Carlos Basualto F.

2008

*Dedicado a mis padres, Juan y Patricia
por su incondicional confianza y apoyo.*

Agradecimientos

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

A las personas que integran el grupo del laboratorio Profesor Jaime Sapag, Profesor Carlos Basualto, mis compañeros Claudio Araneda, Felipe Pozo y de forma especial a Eduardo Ibañez por su permanente cooperación.

A todo mi grupo familiar, especialmente a mis hermanos Ignacio, Gino y Giovanna, por su preocupación y apoyo durante todo el proceso de mis estudios superiores.

A quienes son mis amigos y compañeros, por su tremendo apoyo emocional en todo momento, Fabían Vargas, Octavio Farias, Victor Hugo Cisternas, Constanza Carrillo y Bárbara Palomino.

De manera especial a los docentes de la Universidad de Chile con quienes me forjé como persona, estudiante y profesional en todos estos años.

Agradecemos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a este estudio a través del proyecto N° 1070608.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1 REACTIVOS Y MATERIALES.....	6
3.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE LAS MICROCÁPSULAS.....	9
3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN METALÚRGICA DE CU Y ZN SOBRE LAS MICROCÁPSULAS.....	10
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
4.1 ADSORCIÓN DE CU Y ZN MEDIANTE MICROENCAPSULACIÓN DEL EXTRACTANTE PC 88-A.....	11
4.1.1 Síntesis de microcápsulas con el extractante alquil fosfónico.....	11
4.1.2 Caracterización de microcápsulas St-DVB sintetizadas.....	15
4.1.3 Extracción de cobre y cinc a partir de soluciones ácidas.....	21
4.1.4 Cinética de extracción de cobre y cinc.....	26
4.2 ADSORCIÓN DE LOS METALES MEDIANTE OTROS EXTRACTANTES MICROENCAPSULADOS.....	35
4.2.1 Síntesis de las microcápsulas.....	35
4.2.2 Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas contenedoras de TOPO y TBP.....	37
4.2.3 Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas con D2EHPA y Aliquat 336.....	42
5. CONCLUSIONES.....	49
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

RESUMEN

En esta Memoria de Título se estudió la recuperación de cobre y cinc desde soluciones acuosas ácidas que simulan drenajes ácidos de mina y aguas residuales industriales, mediante la metodología de microencapsulación de extractantes no específicos. Las microcápsulas se prepararon mediante polimerización *in situ* en suspensión vía radicales libres, empleando en la conformación de la matriz polimérica una proporción de divinilbenceno-estireno previamente establecida. Se inmovilizó en ellas distintos tipos de extractantes incluyendo los compuestos de tipo ácido-fosforados PC-88A y D2EHPA, el compuesto quelante LIX 84-I, los extractantes básicos intercambiadores de aniones Aliquat 336, Alamine 336 y TOA y los compuestos neutros solvatantes TOPO y TBP. El estudio se dividió en dos partes:

1) Microencapsulación del extractante PC-88A, cuya síntesis resultó ser sencilla y de alta eficiencia, aumentando el rendimiento a medida que se incrementa el contenido de extractante. Se observó además que al aumentar la velocidad de agitación en el reactor se reducía el tamaño de las microesferas obtenidas. La determinación del extractante encapsulado fue efectuada por titulación potenciométrica y la caracterización física de las microesferas se realizó, entre otras metodologías, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Resultados de pruebas de adsorción metalúrgica en soluciones ácidas indicaron una mejor extracción de cinc respecto a cobre, tanto en sus aspectos de equilibrio como cinéticos. Se constató que el proceso de quimiosorción de Cu y Zn con estas microcápsulas se rige por un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

2) Microencapsulación de otros extractantes: la producción de microesferas resultó ser de alta eficiencia para el extractantes ácido D2EHPA, los de solvatación TOPO y TBP y la sal de amonio cuaternaria Aliquat 336. Se obtuvieron menores rendimientos con los compuestos básicos Alamine 336 y TOA y no se lograron microesferas con el extractante quelante LIX 84-I. Se observó una muy buena adsorción de Zn con las microcápsulas sintetizadas con D2EHPA, en cambio la de ambos metales con los compuestos solvatantes TOPO y TBP resultó ser de baja eficiencia. También se obtuvo una alta extracción de Zn(II) con Aliquat 336 desde una solución acuosa de alta concentración de cloruro al predominar en ella las especies aniónicas extraíbles $ZnCl_4^{2-}$.

Como conclusión global se puede indicar que la metodología de microencapsulación de extractantes es muy promisoría, atractiva y de gran potencial en hidrometalurgia.

STUDY OF REMOVAL AND RECOVERY OF COPPER AND ZINC FROM ACID AQUEOUS SOLUTIONS BY USING MICROENCAPSULATION OF NON-SPECIFIC EXTRACTANTS BY *IN SITU* RADICAL POLYMERIZATION

It is studied the recovery of copper and zinc from acid aqueous solutions that simulate acidic mine drainage and industrial residual waters, by a non-specific extractants microencapsulation method. The microcapsules (MCs) were prepared by *in situ* free-radical polymerization. The polymeric matrix was conformed by a divinylbenzene-styrene structure selected from a former study. It were immobilized in the microcapsules several types of extractants including the acid alkyl-phosphorous compounds PC-88A and D2EHPA, the chelating extractant LIX 84-I, the anion-exchanger basic compounds Aliquat 336, Alamine 336 and TOA and the solvating neutral compounds TOPO and TBP. The study was divided in two sections:

1) Microencapsulation of the extractant PC-88A, whose synthesis resulted to be simple and highly efficient being observed that the yield of microcapsules increased as the content of extractant did it. It was also observed that the size of MCs was reduced as the stirring speed during the synthesis was augmented. The determination of the extractant retained in the MCs was carried out by a potentiometric method and the physical characterization of the microspheres was accomplished, among other methodologies, by scanning electron microscopy (SEM). Metallurgical adsorption tests carried out in acid solutions indicate a better extraction of Zn(II) with respect to Cu(II), as much as in their equilibrium and kinetics aspects. It was verified that the chemisorption process of both metals onto the MCs is governed by a pseudo-second-order kinetics model.

2) Microencapsulation of other extractants: The production of microspheres presented a high performance for the extractants D2EHPA, TOPO, TBP and the quaternary ammonium salt Aliquat 336. It was obtained lower yields when using the basic compounds Alamine 336 and TOA and it were not achieved microcapsules with the compound LIX 84-I. It was observed a good adsorption of zinc with MCs with D2EHPA, but the extraction of both metals (Cu and Zn) using TOPO and TBP was low. It was also accomplished a high extraction of Zn(II) with microspheres with Aliquat 336 from an high chloride content-aqueous solution due probably to the existence in it of extractable $ZnCl_4^{2-}$ anionic species of this metal.

As a global conclusion, it can be noted that this methodology of microencapsulation of extractants is highly promising and attractive, presenting a huge potential in hydrometallurgy.

1. INTRODUCCIÓN

Últimamente, la preocupación medio ambiental ha tomado roles bastante importantes en las distintas políticas implementadas a nivel nacional e internacional, en particular en lo relacionado con el manejo de residuos o desechos líquidos industriales, en particular aquellos originados en la actividad química y minera. Esta área de la economía nacional presenta tres grandes problemas: a) la acumulación de sólidos sedimentables en los cuerpos de agua receptores, b) la generación de drenajes ácidos de mina generados en forma natural alrededor de depósitos de distintos sulfuros de metales y la acción de ciertas bacterias que transforman estos sulfuros en ácido sulfúrico y que generan ion férrico, agente altamente oxidante y c) la presencia de una gran variedad de metales pesados en las aguas de descarte de sus procesos denominadas comúnmente como RILes. De hecho, es de gran necesidad desarrollar sistemas que permitan por un lado recuperar estos metales pesados cuando presentan un valor económico o bien removerlos cuando se constituyen en especies tóxicas y peligrosas.

Estas soluciones de descarte, se obtienen a partir de los distintos procesos desarrollados en la industria química y minera como son las etapas de lixiviación química en procesos de obtención de metales como cobre y cinc, en procesos de flotación, extracción por solventes entre otros. Lo anterior presenta una importancia mucho mayor si se observa el gran desarrollo industrial y minero que ha alcanzado nuestro país en las últimas décadas dada la gran cantidad de yacimientos de distintos tipos de metales que hoy son explotados, los cuales constituyen importantes fuentes de crecimiento y con ello, adicionalmente, de contaminación ¹⁻⁴).

Entre los métodos más utilizados para remover o recuperar estos metales desde este tipo de soluciones, desde hace ya bastante tiempo es posible mencionar la extracción por solventes (SX) ⁵⁻⁷), el uso de resinas de intercambio iónico (IX) ^{8,9}) y de membranas líquidas emulsificadas (MLE) ¹⁰⁻¹²). Alternativamente a estos métodos, a partir de fines de la década de los noventa, se ha venido desarrollando la metodología de **microencapsulación de extractantes no-específicos**, una técnica que presenta varias ventajas comparativas en relación a las tecnologías anteriormente mencionadas, dentro de las cuales se pueden mencionar la de presentar estas microsferas una alta área interfacial, una alta selectividad

otorgada por los extractantes encapsulados, un uso mínimo de solventes orgánicos normalmente caros y tóxicos, y presentar una fácil separación desde las soluciones con las cuales se contactan para extraer los iones metálicos, entre otras. Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas de alta porosidad que contienen en su interior un extractante que actúan como un adsorbente granular, el cual puede ser de distintos tipos y por tanto presenta la posibilidad de extraer metales en las distintas formas en que puede encontrarse en un residuo industrial ¹³⁻¹⁶.

Las MCs se sintetizan mediante polimerización en suspensión vía radicales libres de uno o más monómeros vinílicos a una temperatura adecuada, en el caso particular de las empleadas en esta memoria, corresponden a estireno y divinilbenceno utilizando peróxido de benzoílo como iniciador de polimerización. El o los monómeros se disuelven junto con el extractante en un solvente orgánico lo que constituye la fase dispersa y se contacta mediante agitación mecánica con la fase continua^{17,18}. De esta forma se obtienen microesferas que contienen en su interior el extractante a utilizar, cuyo tamaño depende entre otros factores de la velocidad de agitación con que se realiza la síntesis de ellas.

Dentro de los componentes que influyen directamente en la formación de las MCs que se sintetizaron en este estudio, se encuentra el monómero entrecruzante divinilbenceno, el cual permite introducir un determinado grado de reticulación, dependiendo de la concentración inicial de éste, produciendo polímeros con estructura de una red tridimensional porosa, cuya naturaleza entrega la posibilidad de obtener microesferas con una mejor capacidad para la difusión de las especies participantes a través de ella. Asimismo, el uso de monómeros con mayor carácter hidrofílico como el estireno permite cierto grado de hinchamiento de las MC y su mojabilidad, lo que involucra la facilitación en la adsorción de los iones metálicos desde soluciones acuosas.

El extractante debe ser un compuesto químico similar a los usados como reactivos SX, escogidos en forma selectiva o colectiva para uno o más metales, de acuerdo a las isotermas de extracción ^{19,20}. Es por esto que las MCs se deben poner en contacto con la solución que contiene el metal de interés con el fin de microencapsular el metal o los metales deseados y así separarlo de la solución inicial. Se deben tomar en cuenta los mecanismos de adsorción del metal en la MC, además de efectos difusivos del metal en la película acuosa en la capa límite con la pared de la MC y la difusión intraparticular del

complejo formado en la superficie de la MC en el interior de ella. También se debe considerar en el mecanismo global de adsorción de metales en las MCs, la reacción química de formación del complejo en la interfase líquido/superficie de la MC, pudiendo afectar y llegar a constituirse cualquiera de ellas en la etapa determinante desde el punto de vista cinético del proceso global. Los extractantes se unen al metal mediante formación de compuestos de coordinación, formación de sales o bien formando pares iónicos, extrayéndolos así de la solución diluida que los contiene. La etapa final consiste en la retroextracción del metal de la microcápsula, mediante desorción de las MC por contacto de ellas con una solución de retroextracción la cual constituye la fase acuosa aceptora de los metales en la cual se van concentrando. A su vez en esta etapa se libera la microcápsula del o de los metales, dejando así la MC preparada para un nuevo ciclo de extracción ^{21,22}.

En la Figura 1 se puede observar el esquema del proceso propuesto de extracción de un metal que está formando, en este caso a manera de ejemplo, una especie catiónica, con un extractante ácido, donde se plantea un **“fenómeno de transporte de masa con reacción química”** el cual consta de 5 etapas de las cuales las primeras tres serán abordadas en esta memoria como parte de la primera fase del proyecto:

1. Difusión de los iones metálicos desde la solución acuosa de alimentación hacia la superficie externa de las MCs debido a un gradiente de concentración.
2. Formación del complejo metal-extractante por reacción del metal en la superficie de la MC con la molécula extractante retenida en la MC en una etapa de adsorción con reacción química.
3. Difusión del complejo metal-extractante hacia el interior de la MC.
4. Ruptura del complejo metal-extractante en la estructura porosa de la MC por contacto con la solución de retroextracción en una etapa de desorción con reacción química.
5. Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa de retroextracción o *stripping* en la MC debido a un gradiente de concentración.

En el caso de la elección del extractante a encapsular, la decisión depende del tipo de especie que el ion metálico esté formando en solución acuosa y de la funcionalidad del extractante, de este modo:

- a) Si el metal está formando especies catiónicas en solución, se deberá escoger para su encapsulación un extractante ácido, con el cual sufrirá reacciones de intercambio catiónico.

b) Si está formando especies aniónicas en solución, se deberá escoger un extractante básico con el cual sufrirá reacciones de intercambio aniónico, por formación de pares iónicos.

c) Si el metal está formando especies neutras en solución, la molécula extractante a escoger deberá actuar mediante solvatación, extrayendo simultáneamente catión y anión.

Esta Memoria es parte del primer año de desarrollo del Proyecto FONDECYT N° 1060708, en el cual se plantea, como objetivo general, diseñar e implementar un proceso continuo, a escalas de laboratorio y semipiloto, que permita tratar soluciones acuosas diluidas residuales de las actividades industriales y mineras del país, de forma de poder recuperar o remover en forma eficiente sus contenidos de metales pesados, mediante un sistema de extracción y adsorción basado en la novedosa tecnología de microencapsulación de extractantes. Como parte de esta primera etapa del proyecto, se realizaron pruebas de síntesis de MCs con distintos extractantes a fin de obtener una variada gama de posibilidades con las cuales poder extraer metales de interés desde soluciones de descarte, además de realizar pruebas hidrometalúrgicas utilizando soluciones sintéticas de cobre y cinc, que simulan soluciones reales.

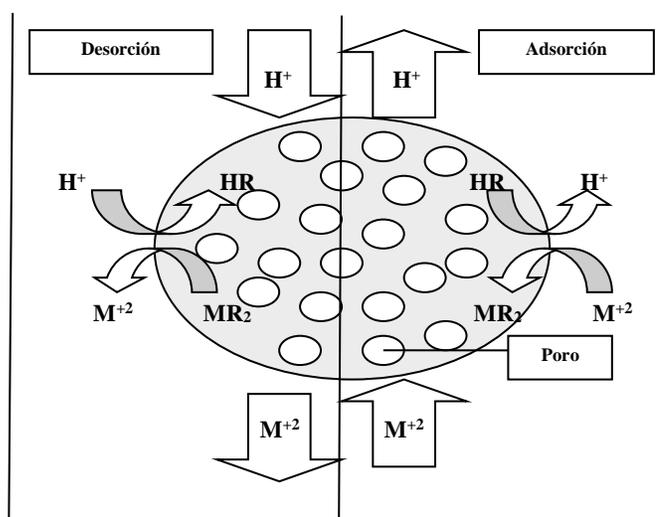


Figura 1: Adsorción y Desorción de un ion metálico M^{2+} , con un extractante ácido HR en una columna que opera por Microencapsulación de Extractantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Estudiar el tratamiento de una solución acuosa ácida que simula una solución residual de una planta de lixiviación de minerales de cobre, mediante un sistema de extracción y adsorción de los iones metálicos Cu(II) y Zn(II) que contiene, basado en la metodología de microencapsulación de extractantes no específicos.

2.2. Objetivos Específicos

- 1.** Preparar MCs mediante el método químico usando los monómeros estireno y/o divinilbenceno, buscando encapsular distintas moléculas extractantes de los tipos ácidos, básicos y neutros.
- 2.** Caracterizar física y morfológicamente las MCs obtenidas.
- 3.** Determinar la cantidad de extractante adsorbido en las MCs.
- 4.** Realizar pruebas preliminares de adsorción metalúrgica en las MCs empleando soluciones sintéticas de laboratorio que simulan las soluciones reales a tratar.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y Materiales

Durante este estudio se probó microencapsular diferentes extractantes. Dos de ellos (PC-88A y D2EHPA) corresponden a compuestos ácidos del tipo alquilfosfóricos y LIX 84-I a un extractante ácido del tipo oxímico. Se empleó también el compuesto Aliquat 336 el cual corresponde a una sal de amonio cuaternario y las aminas de alto peso molecular tri-octilamina (TOA) y Alamine 336. Finalmente, se realizaron pruebas de microencapsulación de los compuestos solvatantes TOPO y TBP. A continuación se indican los nombres y estructuras de cada uno de ellos.

a) Extractantes utilizados:

- **PC-88A**

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

Formula empírica: $C_{16}H_{35}O_3P$.

Peso molecular: 306,4 g/mol

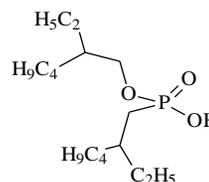


Figura 2: Estructura del extractante PC-88A.

- **D2EHPA**

Nomenclatura química: ácido di-(2-etilhexil)-fosfónico.

Formula empírica: $C_{16}H_{35}O_4P$.

Peso molecular: 322,4 g/mol.

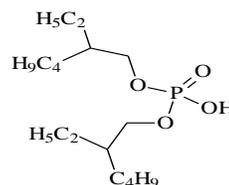


Figura 3: Estructura del extractante D2EHPA.

- **Aliquat 336**

Nomenclatura química: cloruros de tri-octil/decil-metil amonio.

Peso molecular promedio: 435,5 g/mol

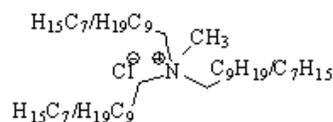


Figura 4: Estructura del extractante ALIQUAT 336.

- **TOPO**

Nomenclatura química: óxido de trioctil fosfina.

Formula empírica: C₂₄H₅₁OP

Peso molecular: 386,4 g/mol

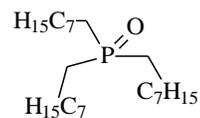


Figura 5: Estructura del extractante TOPO.

- **TBP**

Nomenclatura química: fosfato de tributilo.

Formula empírica: C₁₂H₂₇O₄P

Peso molecular: 266,4 g/mol

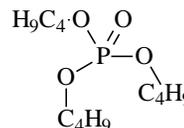


Figura 6: Estructura del extractante TBP.

- **LIX 84-I**

Nomenclatura química: 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima.

Formula empírica: C₁₇H₂₇O₂N

Peso molecular: 227 g/mol

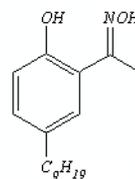


Figura 7: Estructura del extractante LIX 84-I

- **TOA**

Nomenclatura química: trioctilamina.

Formula empírica: C₂₄H₅₁N

Peso molecular: 353 g/mol

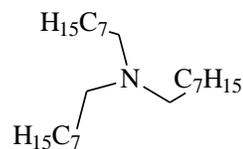


Figura 8: Estructura del extractante TOA.

- **Alamine 336**

Nomenclatura química: trioctildecilamina.

Peso molecular promedio: 392 g/mol

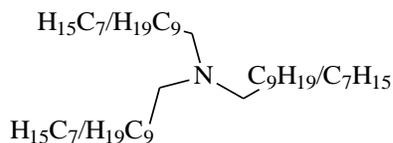


Figura 9: Estructura del extractante Alamine 336.

b) Reactivos orgánicos de síntesis de MCs:

Como monómeros para la conformación de la matriz polimérica se emplearon los compuestos estireno (St) y divinilbenceno (DVB), ambos compuestos de grado reactivo. Se utilizó como iniciador de la reacción de polimerización el compuesto peróxido de benzoílo empleando además tolueno como diluyente de la mezcla. En la Figura 10 se presentan las respectivas estructuras químicas.

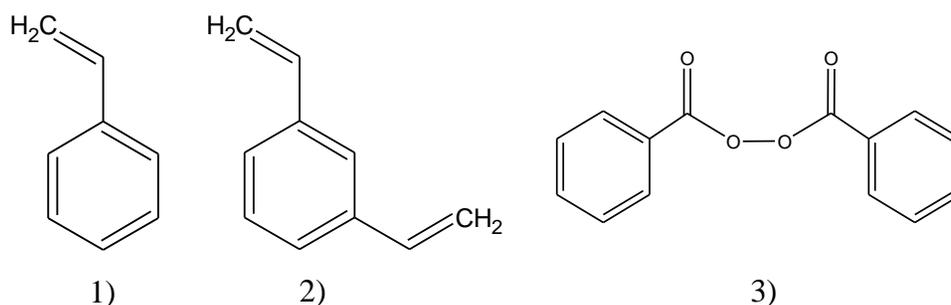


Figura 10: Estructura de los compuestos 1) Estireno, 2) Divinilbenceno y 3) Peróxido de benzoílo.

c) Soluciones acuosas contenedoras de los iones metálicos a extraer:

- **Solución de cobre:** Fue preparada con $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que presenta un peso molecular de 249,68 g/mol y con $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuyo peso molecular es de 170,48 g/mol. Su pH fue ajustado a 4 con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, dependiendo de la sal utilizada.
- **Solución de cinc:** Fue preparada con $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que presenta un peso molecular de 287,55 g/mol y con ZnCl_2 cuyo peso molecular es de 136,28 g/mol. Su pH fue ajustado a 4 con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, dependiendo de la sal utilizada.
- **Soluciones de patrones estándares:** También se empleó durante los experimentos diferentes reactivos estándares, entre ellos los utilizados en la metodología de análisis de los metales Cu y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica, correspondiendo a reactivos Titrisol Merck de 1000 mg de cada metal. También se utilizaron patrones de pH Merck para la determinación de la acidez de las diferentes soluciones acuosas del estudio.

d) Procedimiento de síntesis de las microcápsulas de Estireno-Divinilbenceno

Las microcápsulas se prepararon mediante polimerización *in situ* en suspensión vía radicales libres en un reactor de 500 cm³ dotado de tres bocas. Primeramente se disolvió el reactivo dispersante goma arábica en agua destilada utilizando agitación magnética (500 min⁻¹) y temperatura, constituyéndose así la fase continua. Posteriormente esta fase se purgó con N₂ a través de una boca lateral a fin de eliminar el oxígeno existente dentro del reactor hasta alcanzar una temperatura adecuada para la síntesis variable entre 70 y 75°C. En las otras bocas se dispusieron un refrigerante a reflujo y un termómetro para control de temperatura.

A continuación se agregó la fase orgánica compuesta por los monómeros en las proporciones adecuadas y necesarias, tolueno, el iniciador y el extractante. El sistema se agitó durante 3 horas, tiempo en el que la polimerización se completa. Finalmente la mezcla se dejó enfriar y se separó por filtración al vacío. Finalmente las microcápsulas fueron lavadas con agua destilada tres veces y se dejaron secar a temperatura ambiente ^{17,18}.

3.2. Caracterización química y morfológica de las microcápsulas

En primer término se procedió a determinar el contenido de los extractantes en las microesferas. Con dicho propósito, se contactaron en un matraz Erlenmeyer de 100 cm³ 1,0 g de cada tipo de microcápsulas y 50 cm³ de metanol durante 7 días. Luego de este tiempo, la solución alcohólica resultante contenedora de los extractantes se filtró y se dividió en porciones de 10 cm³ cada una, para proceder a continuación a determinar el contenido de los extractantes.

En particular los compuestos ácidos se valoraron mediante titulación potenciométrica con una solución 0,05M de NaOH. En el caso de la determinación del contenido de los extractantes básicos se titularon por argentometría con una solución 0,1023M de AgNO₃ empleando como indicador dicromato de sodio²³.

En el caso de los extractantes solvatantes TOPO y TBP se determinó mediante espectrofotometría de absorción UV en un equipo UNICAM UV-3 ²⁴.

Por otra parte los distintos tipos de microcápsulas fueron caracterizadas morfológicamente a través de la toma de imágenes mediante microscopía electrónica de

barrido (SEM) con un equipo JEOL, JSM 6380LV, siguiendo un procedimiento habitual el cual incluye un recubrimiento previo con oro de las microcápsulas antes de su análisis con el fin de evitar o minimizar eventuales efectos de carga de sus superficies.

Además se analizó la distribución de tamaños de las microesferas empleando para estos efectos un microscopio Zeiss Axiostar Plus acoplado a una cámara fotográfica digital Nikon Coolpix 4500 y el programa computacional ImageJ. Otras muestras fueron analizadas mediante un equipo Malvern Ins. Mastersizer 2000.

3.3. Experimentos de adsorción metalúrgica de Cu y Zn sobre microcápsulas.

Las diferentes pruebas de adsorción de cobre y cinc desde las soluciones que los contienen sobre los diferentes tipos de microcápsulas sintetizados se realizaron en un agitador de tipo orbital Polyscience que opera en *batch*.

En cada experimento se contactaron 0,2 g de microcápsulas con 25 cm³ de las respectivas soluciones acuosas de los metales en estudio a 30°C y durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Posteriormente y con el propósito de determinar el contenido de los iones metálicos se procedió a separar mediante filtración las microcápsulas cargadas con los metales de las soluciones acuosas residuales denominadas comúnmente refino.

La concentración de los metales en estas soluciones se efectuó mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110. Por balance de material, se determinó también la cantidad de metal complejoado por el extractante y que quedaba retenido en la microesfera. La determinación de la acidez de las soluciones acuosas utilizadas en este parte del estudio se realizó con un medidor de pH OAKTON, provisto de un electrodo de vidrio Ag/AgCl con control de temperatura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para una mejor comprensión, los resultados experimentales en esta memoria han sido divididos de la siguiente forma:

- Adsorción de Cu y Zn mediante microcápsulas que contienen PC-88A como extractante.
- Adsorción de los metales mediante otros extractantes microencapsulados.

4.1. Adsorción de Cu y Zn mediante microencapsulación del extractante PC-88A

4.1.1. Síntesis de microcápsulas con el extractante alquilfosfónico.

Para sintetizar microesferas utilizando PC-88A como extractante, de acuerdo a resultados de etapas previas de este estudio, se empleó en la conformación de la matriz polimérica una composición de monómeros de 33,3 % de estireno y 66,7 % de divinilbenceno, variando como parámetro la cantidad de extractante utilizado en la síntesis. De esta forma se buscaba observar el efecto que tiene el contenido de este compuesto sobre el rendimiento de preparación de las microesferas y sobre la capacidad extractiva de ellas. El extractante alquilfosfónico debe quedar retenido en el interior de las microcápsulas convirtiéndose en el compuesto químicamente activo en el proceso de adsorción de los metales a extraer, afectando un mayor contenido de él en forma positiva la posibilidad de complejar el ion metálico presente en la solución acuosa de alimentación.

El rendimiento de síntesis (RS) se determinó a través de la expresión indicada en la ecuación (1) donde M_R corresponde a la masa resultado de la polimerización y M_I es la suma de todos los componentes iniciales empleados en la preparación de las MCs, vale decir la suma de las masas del iniciador, de los monómeros y del extractante.

$$RS = [M_R/M_I]*100 \quad [\%] \quad (1)$$

En la Tabla 1 se presentan las cantidades teóricas a utilizar en la síntesis de las microesferas y por otro lado en la Tabla 2 se muestran las cantidades experimentales realmente utilizadas y medidas tanto para la fase continua como para la fase dispersa, indicando para cada una de ellas el código con el cual serán reconocidas de aquí en

adelante. En la Tabla 3 es posible observar los resultados efectivos medidos de la síntesis una vez finalizada.

Tabla 1: Valores teóricos a emplear en la síntesis de MCs con PC 88-A como extractante.

Fase Acuosa [g]		Fase Orgánica [g]				
Agua	Goma Arábica	Peroxido de Benzoilo	Estireno	Divinilbenceno	PC-88A	Tolueno
250	5,4	1,0800	0,80	4,8	Varía	8,64

Tabla 2: Valores experimentales efectivos usados en la síntesis de MCs, variando la cantidad de PC 88-A.

Fase Acuosa [g]		Fase Orgánica [g]					Código
Agua	Goma Arábica	Peroxido de Benzoilo	Estireno	Divinilbenceno	PC-88A	Tolueno	
250,25	5,4	1,0868	0,84	4,81	0,00	8,64	MC PC-0
250,52	5,39	1,0869	0,82	4,84	0,60	8,64	MC PC-0,60
250,06	5,39	1,0830	0,88	4,82	1,46	8,68	MC PC-1,44
250,33	5,38	1,0878	0,84	4,82	2,40	8,74	MC PC-2,40
250,35	5,38	1,0800	0,82	4,82	2,88	8,65	MC PC-2,88
250,36	5,4	1,0837	0,85	4,86	4,36	8,72	MC PC-4,32
250,48	5,39	1,0826	0,82	4,81	5,77	8,64	MC PC-5,76

Tabla 3: Rendimiento de producción de MCs con PC 88-A como extractante.

Código	Masa Teórica	Masa Obtenida	Rendimiento (%)
MC PC-0	6,74	5,85	86,80
MC PC-0,60	7,35	5,73	77,96
MC PC-1,44	8,24	5,68	68,93
MC PC-2,40	9,15	7,68	84,02
MC PC-2,88	9,60	8,17	85,10
MC PC-4,32	11,15	7,97	71,48
MC PC-5,76	12,48	8,85	70,91

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos y relativos a la producción de MCs en función de la masa de extractante empleada en el estudio. En la Figura 12 se observan los porcentajes de MCs obtenidas, empleando como base de cálculo las masas totales de sustancias orgánicas que participan en la síntesis y que quedan incorporadas en las microesferas. Es claro que una mayor cantidad de extractante produce una mayor cosecha de MCs, sin embargo se observó un mayor porcentaje de microcápsulas obtenidas cuando se utilizaron cantidades medias de extractante, hecho relacionado probablemente

por un lado con la necesidad de disponer en el medio de reacción de un mínimo de extractante que ayude a consolidar las microcápsulas obtenidas, evitando sin embargo con usar un exceso de él que pueda afectar la viscosidad de la fase dispersa.

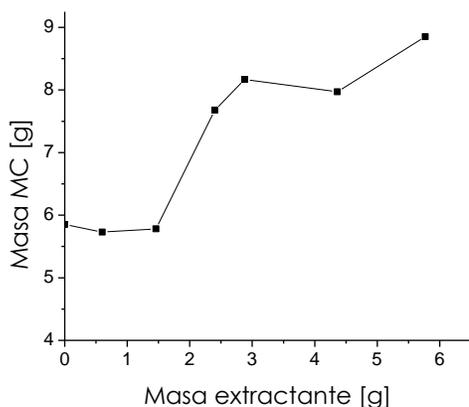


Figure 11: Producción de MCs [g] en función de la masa del extractante PC 88-A utilizada.

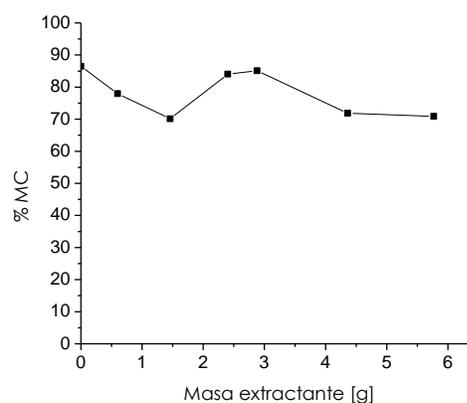


Figura 12: Rendimiento de síntesis de MCs en función de la masa del extractante PC 88-A utilizada.

En general el procedimiento de microencapsulación del extractante resultó ser muy sencillo y de alta eficiencia, hecho que corrobora los resultados alcanzados en etapas anteriores de este estudio en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, en particular en lo relativo a la composición empleada de monómeros 33,3% St-66,7 % DVB. Una mayor proporción de estireno redundaría en una pérdida de él o de poliestireno durante la reacción de polimerización dado que este monómero y su polímero son solubles en parte en el solvente orgánico necesario de emplear en el proceso. Por otra parte, divinilbenceno resulta ser un gran entrecruzante asegurando la formación de una matriz polimérica suficientemente hidrofóbica que retiene los extractantes en su estructura.

A partir de la información recabada hasta este punto del desarrollo de esta Memoria, nos pareció importante estudiar la influencia de la variable relativa a la velocidad de agitación empleada en la síntesis de las microcápsulas. Esta parte del trabajo se realizó con las microcápsulas obtenidas en la parte inicial de este estudio referido a la preparación y uso de microesferas en base al extractante alquilfosfónico PC-88A incluida la determinación de la proporción más adecuada de monómeros y cantidad de extractante.

En términos experimentales, se procedió a sintetizar microcápsulas de acuerdo a la misma forma señalada en la sección 3.2. , pero variando la velocidades de agitación en un rango entre 250 y 1000 min^{-1} . En la Tabla 4 se muestran las cantidades de cada reactivo utilizado en la síntesis y en la Tabla 5 los resultados para cada una de las experiencias en términos de rendimiento de producción de microcápsulas. En dichas tablas se ha empleado la siguiente terminología:

MC-250: microcápsulas sintetizadas a 250 min^{-1}

MC-500: microcápsulas sintetizadas a 500 min^{-1}

MC-750: microcápsulas sintetizadas a 750 min^{-1}

MC-1000: microcápsulas sintetizadas a 1000 min^{-1}

Tabla 4: Reactivos utilizados para síntesis de MCs con PC 88-A como extractante, variando la velocidad de agitación.

Fase Acuosa	MC-250	MC-500	MC-750	MC-1000
Agua [g]	250	250	250	250
Goma[g]	5,41	5,4	5,4	5,41
Fase Orgánica				
Tolueno[g]	8,64	8,64	8,63	8,64
Peróxido[g]	1,08	1,08	1,08	1,08
DVB[g]	4,81	4,8	4,79	4,8
St[g]	0,8	0,81	0,8	0,8
PC 88-A	2,88	2,89	2,88	2,89

Tabla 5: Rendimientos de síntesis de MCs con PC 88-A como extractante, variando la velocidad de agitación

	Masa[g]	Rendimiento[%]
MC-250*	8,89	90,9
MC-500	8,01	83,8
MC-750	6,72	70,3
MC-1000	7,15	74,8

* Para esta velocidad de agitación no hay producción de microcápsulas, sino que una aglomeración polimérica. Debido a esto no se utiliza para ninguna experiencia posterior.

Estos resultados están indicando que al menos en el rango estudiado, no existe un efecto claro ni positivo ni negativo de aumentar la velocidad de agitación en la síntesis sobre la producción de microcápsulas, sin embargo en todos los casos los valores de rendimiento son bastante altos. Es claro que esta variable presenta un efecto sobre el tamaño medio de las microcápsulas obtenidas, lográndose microesferas de menos tamaño al

prepararlas con una mayor velocidad de agitación. Resultados en este sentido se siguen obteniendo al momento de preparar esta Memoria, además de los mostrados en la siguiente sección. Es claro también que el método químico de síntesis de MCs permite justamente definir el tamaño de las esferas en función de la velocidad de agitación de la mezcla de reactivos participantes, constituyéndose en una ventaja respecto al método físico que se basa en el uso de polímeros ya estructurados y en la evaporación del solvente empleado desde él. Tampoco el método de preparar MCs por coacervación permite controlar el tamaño de partículas.

4.1.2. Caracterización de microcápsulas St-DVB sintetizadas

Para caracterizar las microcápsulas sintetizadas se procedió a realizar este estudio tanto desde el punto de vista químico como morfológico.

En cuanto a la caracterización química, esta se realizó mediante la determinación de la cantidad de extractante encapsulado en cada uno de los tipos de microcápsulas mediante curvas de titulación potenciométrica de acuerdo a lo expresado en el punto 3.3. de esta Memoria. De este modo se obtuvieron los resultados que a continuación se presentan. En la Figura 13 se muestran las curvas de titulación en función de la cantidad de solución de NaOH empleada en la valoración del extractante ácido. En la Tabla 6 se muestra el volumen gastado de base en cada valoración y la correspondiente cantidad porcentual de extractante encapsulado en cada una de las microesferas.

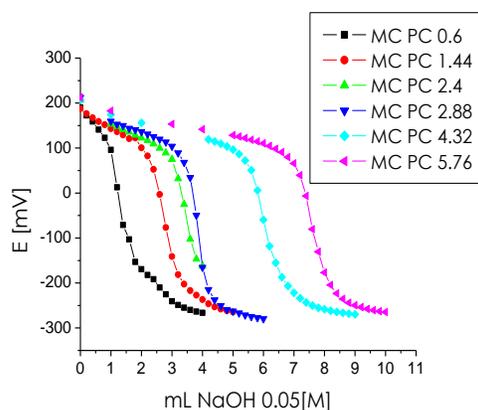


Figura 13: Titulaciones potenciométricas de las MCs sintetizadas variando la cantidad de extractante PC 88-A.

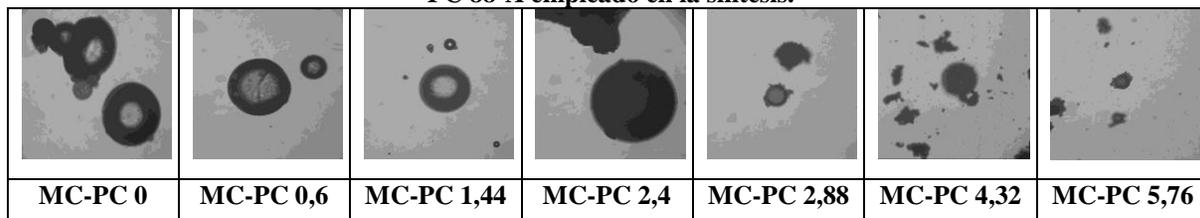
Tabla 6: Datos obtenidos a partir de la curva de titulación potenciométrica del extractante ácido encapsulado.

Microcápsula	mL NaOH 0,05M gastado	Extractante retenido(%)
MC PC0,6	1,2	87,67
MC PC 1,44	2,8	83,33
MC PC 2,4	3,4	69,36
MC PC 2,88	3,8	82,46
MC PC 4,32	6,0	86,00
MC PC 5,76	7,6	89,17

Es claro que a medida que se aumenta la cantidad de extractante ácido empleada en la síntesis de las microcápsulas, se requerirá una mayor cantidad de solución de NaOH, no obstante se observa que la cantidad de extractante microencapsulado tiende a un valor relativamente constante. Esto está indicando que la cantidad de extractante utilizado en la síntesis no influye necesariamente en la cantidad del compuesto alquilfosfónico retenido al interior de las microesferas. Es decir, es probable pensar que para cada una de las matrices poliméricas que los contienen, se alcanzaría un grado de saturación de los extractantes en ellas.

Para efectuar la caracterización morfológica se procedió a tomar fotografías de las distintas MC con un Microscopio Carl Zeiss y una máquina fotográfica digital Nikon. A partir de esta información se pudo determinar tanto la forma como la distribución de tamaños de las esferas. En particular, para determinar la forma se tomaron fotografías con un aumento de 40x, imágenes que se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Imágenes de MCs sintetizadas con distinta cantidad de extractante PC 88-A empleado en la síntesis.



Se puede observar que en todos los casos se obtienen microesferas, las cuales sin embargo van variando tanto en tamaño como en la homogeneidad entre ellas. Así por ejemplo, se aprecia que para MC sintetizadas a partir de concentraciones bajas de extractante se obtienen microesferas grandes en tamaño y además uniformes. En cambio, a

medida que se aumenta la concentración del extractante para la síntesis de las MC, se obtuvieron microesferas mas pequeñas y menos uniformes, esto es, se observan no solo microesferas, sino también otras unidades más pequeñas, que carecen de forma y uniformidad. Aparentemente, un exceso de extractante a emplear en su preparación podría causar algún grado de saturación de moléculas de PC-88A en el medio de reacción, el cual podría obstruir la síntesis de ellas o bien ocluir los poros de las MCs que se van formando, constituyéndose en fracciones de microesferas o aglomeración de material en su superficie.

Respecto al estudio de la distribución de tamaños de cada una de las MCs sintetizadas, se realizó mediante la toma de fotografías con un aumento de 10x y mediante el programa computacional ImageJ. Algunos de los resultados obtenidos se presentan a continuación a manera de ejemplos en las Figuras 14-21 para las MC que se indican. Posteriores resultados de las pruebas de adsorción metalúrgicas se correlacionan con la información obtenida en este punto.

- **MC PC 0**

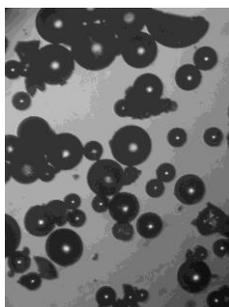


Figura 14: Fotografía de MCs sintetizadas sin extractante

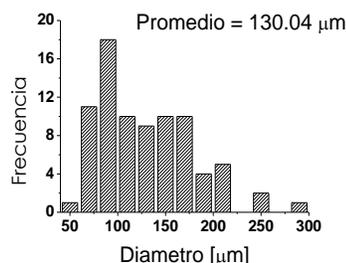


Figura 15: Distribución de tamaño para MCs sintetizadas sin extractante

- **MC PC 1,44**

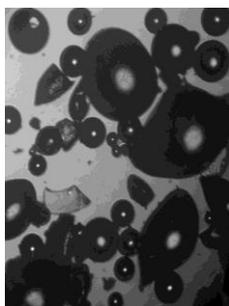


Figura 16: Fotografía de MCs sintetizadas con 1,44g de extractante

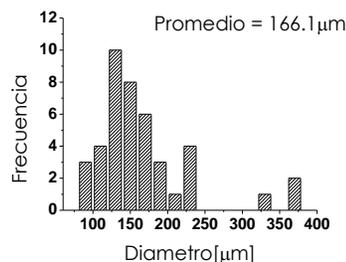


Figura 17: Distribución de tamaño para MCs sintetizadas con 1,44g de extractante

- **MC PC 2,88**

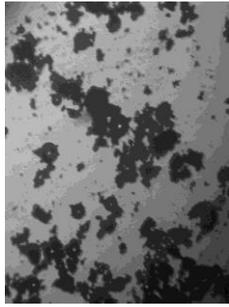


Figura 18: Fotografía de MCs sintetizadas con 2,88g de extractante

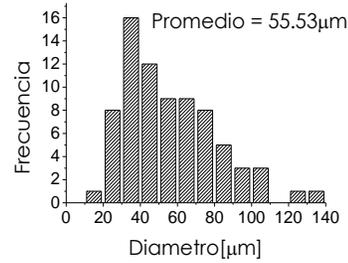


Figura 19: Distribución de tamaño para MCs sintetizadas con 2,88g de extractante

- **MC PC 5,76**

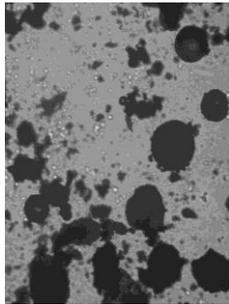


Figura 20: Fotografía de MCs sintetizadas con 5,76g de extractante

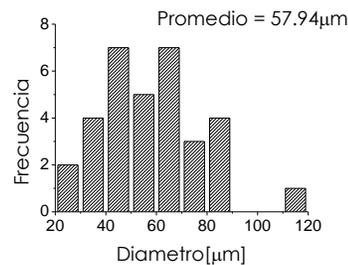


Figura 21 Distribución de tamaño para MCs sintetizadas con 5,76g de extractante

Se observa en general una distribución normal de tamaños en función de la masa de extractante empleada en la síntesis, resultando tamaños medio mayores al emplear una menor cantidad de extractante y viceversa. De acuerdo a los resultados obtenidos en los posteriores experimentos de extracción, fue posible correlacionar dichos resultados con este estudio de la distribución de tamaños. Resultó claro que la extractabilidad de las MCs hacia los metales presentes en las soluciones acuosas que los contienen, esta directamente relacionada con el tamaño de la microesfera empleada. A medida que la MC es de menor tamaño su superficie de contacto se incrementa beneficiando la eficiencia de extracción del metal. El mecanismo de adsorción de los metales en la superficie de las MCs transcurriría mediante un proceso de transferencia de masa con reacción química (quimiosorción) donde la formación del complejo metal-extractante sucede justamente en la superficie de ellas.

También se procedió a realizar la caracterización química y morfológica de las microcápsulas obtenidas en los experimentos en que se varió la velocidad de agitación durante la síntesis. Al respecto, se procedió a realizar dos tipos de análisis. El primero de ellos se refirió a determinar la cantidad de extractante encapsulado en la matriz polimérica mediante el método de titulación potenciométrica con NaOH. El propósito fue poder observar si la velocidad de agitación empleada en la síntesis pudiese afectar la retención del extractante en la microesfera. En la Figura 22 y la Tabla 8 se exponen los resultados obtenidos concluyéndose que al menos en el rango estudiado, no se apreciaron diferencias notables obteniéndose en los tres casos porcentajes de retención del compuesto alquilfosfónico cercanos al 80% confirmando que esta variable sólo afectaría el tamaño de microcápsula obtenida.

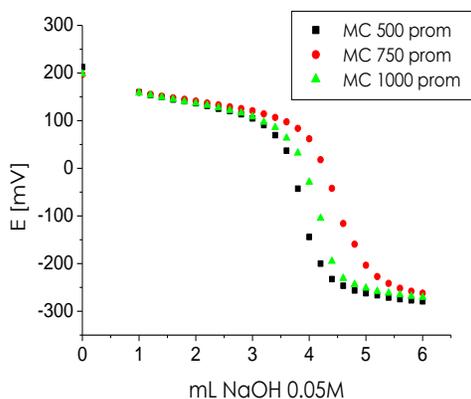


Figura 22: Gasto de NaOH en la titulación potenciométrica del extractante ácido PC 88-A vs velocidad de agitación en la síntesis.

Tabla 8: % de retención de extractante PC 88-A vs velocidad de agitación en la síntesis.

Microcápsula	mL NaOH 0,05M gastado	Extractante retenido(%)
MC 500	3,8	80,85
MC 750	4,4	78,54
MC 1000	4,2	79,77

En lo correspondiente a la caracterización morfológica se procedió a tomar fotografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el equipo JEOL, JSM 6380LV, siguiendo el procedimiento habitual.

Las imágenes obtenidas se presentan en las Figuras 23 y 24, observándose claramente que la velocidad de agitación es un factor incidente en el tamaño de partícula obtenido, obteniéndose a mayor velocidad de agitación durante la síntesis microcápsulas de menor diámetro, con el consiguiente aumento de la superficie de contacto de ellas.

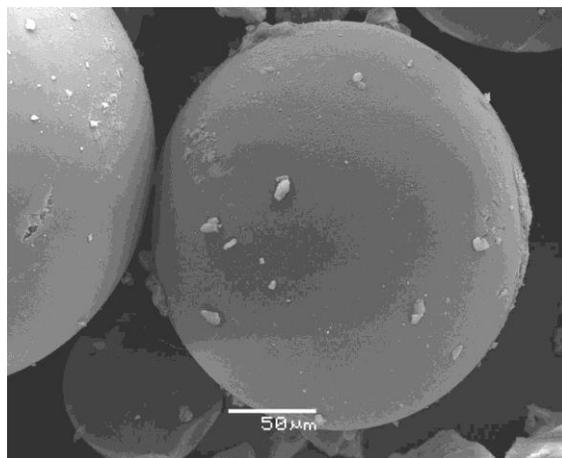


Figura 23: Imagen obtenida mediante SEM de MC 500.

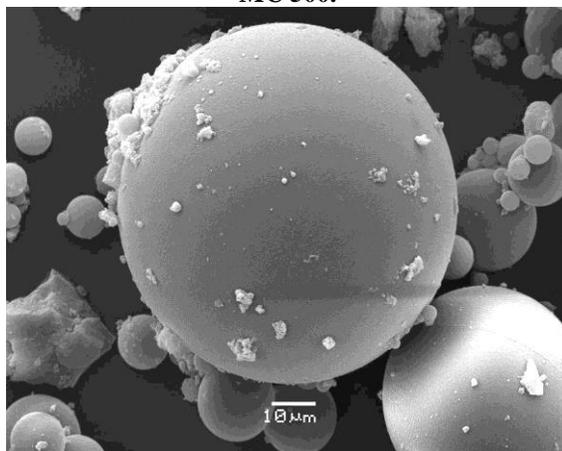


Figura 24: Imagen obtenida mediante SEM de MC 1000.

4.1.3. Extracción de cobre y cinc a partir de soluciones acuosas ácidas

A fin de observar las capacidades extractivas referidas a la adsorción metalúrgica que presentan los distintos tipos de MCs preparadas, se procedió a realizar variadas pruebas de extracción de cobre y cinc. Con este fin se utilizaron dos soluciones de alimentación para cada metal, cuyas concentraciones iniciales fueron de 102,5 y 187,8 mg/L en el caso del cobre y de 151,75 y 312,0 mg/L para el cinc. En cada experiencia se contactaron 0,2 g

de MC con 25 mL de solución de dadora del metal en el agitador orbital *en batch* durante 24 horas, obteniéndose al cabo de ese tiempo, microcápsulas cargadas con los iones metálicos de interés y la correspondiente solución refino (solución acuosa de alimentación empobrecida en el metal).

El progreso en el proceso de transporte de los metales hacia el interior de las MCs se determinó a través del cálculo del grado de extracción de los metales, expresado en la desaparición de ellos desde la fase acuosa inicial (alimentación) que los contiene. Con tal propósito, se procedió a determinar las concentraciones de Cu(II) y Zn(II) en la fase acuosa inicial de alimentación y en las muestras del refino que se van obteniendo.

De esta forma, el porcentaje de extracción del metal, E (%), desde la solución que lo contiene se calcula empleando la siguiente expresión:

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

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

A continuación se muestran los valores obtenidos en los diferentes experimentos:

a) Extracción de cobre

En la Tabla 9 se indican los valores correspondientes a la extracción de Cu(II) con el extractante organofosforado, para cada una de las microcápsulas probadas. Los resultados se expresan en moles de cobre adsorbido por mol de extractante retenido en la microcápsula.

Tabla 9: Cantidad de moles de metal extraído por mol de extractante ácido encapsulado.

	Alimentación 102,5 mg/L	Alimentación 187,8mg/L
Microcápsulas	$\frac{\text{molesCu}^{+2}}{\text{mol PC-88A}}$	$\frac{\text{molesCu}^{+2}}{\text{mol PC-88A}}$
MC PC 0,6	2,20E-02	0
MC PC 1,44	1,03E-01	7,95E-02
MC PC 2,4	9,90E-02	8,19E-02
MC PC 2,88	1,18E-01	1,30E-01
MC PC 4,32	5,43E-02	6,05E-02

En las Figuras N° 25 a la 28 se presentan los principales resultados obtenidos en esta parte del estudio, en base a ambas soluciones de este metal. Los resultados se expresan tanto en [moles de Cu(II) adsorbido/mol de extractante] como en % de metal removido de la solución acuosa.

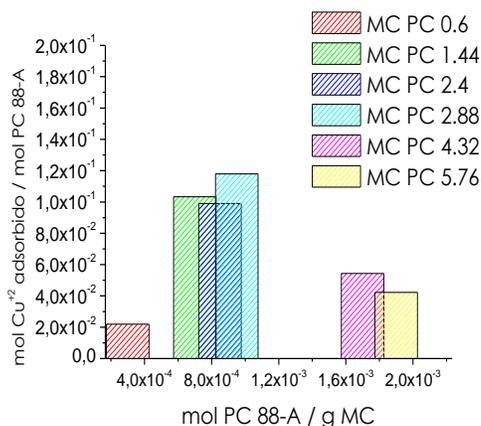


Figura 25: Extracción de cobre utilizando alimentación de concentración de 102,5 mg/L

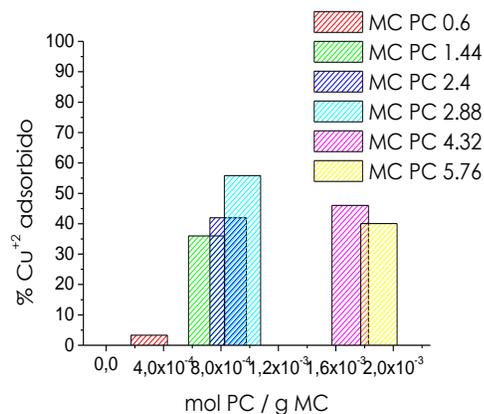


Figura 26: % de extracción de cobre utilizando alimentación de concentración de 102,5 mg/L

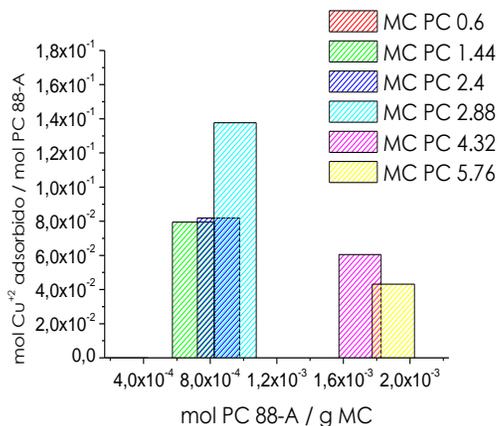


Figura 27: Extracción de cobre utilizando alimentación de concentración de 187,8 mg/L

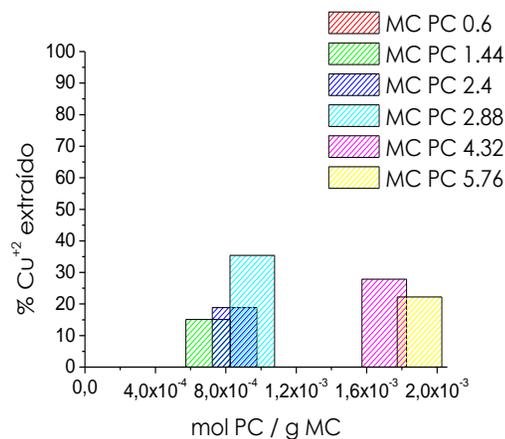


Figura 28: % de extracción de cobre utilizando alimentación de concentración de 187,8 mg/L

Se observa un grado de extracción del metal regular y variable según el tipo de MC empleada, lo cual es coherente con el comportamiento de este extractante hacia Cu(II) en soluciones ácidas.

b) Extracción de cinc

En las Figuras N° 29 a la 32 se presentan los principales resultados obtenidos en la adsorción de este metal con las diferentes microcápsulas y empleando dos soluciones de distinta concentración inicial. También en este caso los resultados se expresan tanto en [moles de Zn(II) adsorbido/mol de extractante] como en % de metal removido de la solución acuosa que lo contiene.

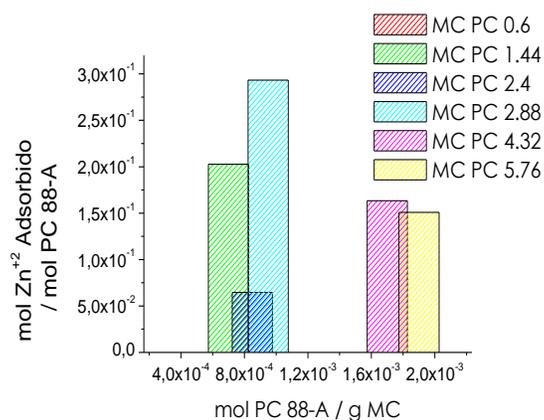


Figura 29: Extracción de cinc utilizando alimentación de concentración de 151,75 mg/L

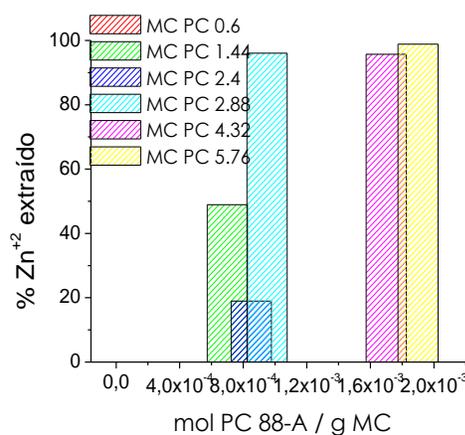


Figura 30: % de extracción de cinc utilizando alimentación de concentración de 151,75 mg/L

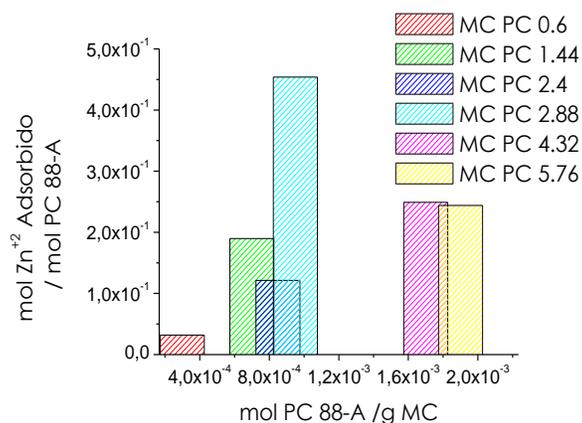


Figura 31: Extracción de cinc utilizando alimentación de concentración de 312,0 mg/L

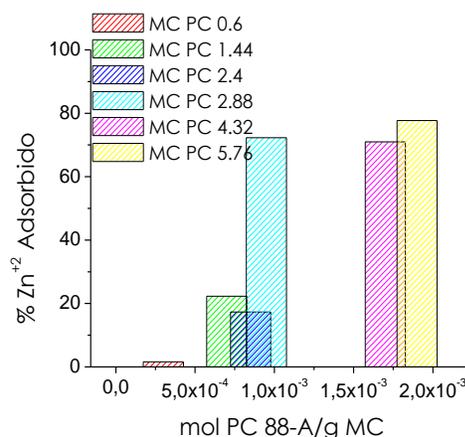


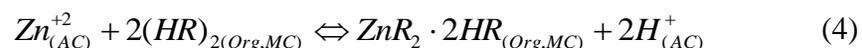
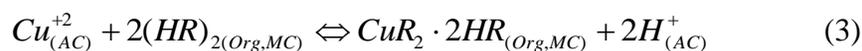
Figura 32: % de extracción de cinc utilizando alimentación de concentración de 312,0 mg/L

Es claro que la extractabilidad hacia cinc por el compuesto alquilfosfónico es muy superior a la observada hacia cobre, lográndose tanto una mayor adsorción del metal por

mol de PC-88A encapsulado, como medido en términos de % de extracción. Este resultado es coherente con la mejor selectividad observada para este extractante ácido hacia Zn(II) respecto a Cu(II) bajo estas condiciones de acidez en las soluciones acuosas que los contienen, en experimentos efectuados mediante la metodología de extracción líquido-líquido, resultados explicados por la mayor estabilidad del complejo Zn(II)-PC-88A que la apreciada para el del cobre. Se observa también que la extracción del metal es afectada por la reacción química que rige el proceso, pues para ambos metales, a mayor concentración de ellos en las soluciones acuosas de alimentación, se logra un menor % de remoción de ellos, convirtiéndose el extractante contenido en la microesfera en el reactivo limitante.

También se puede observar que para ambos metales las MCs de mejor rendimiento metalúrgico fueron aquellas sintetizadas con 2,88 g del extractante ácido, tanto en % de metal extraído como más significativamente en términos de los moles del metal adsorbidos por mol de extractante encapsulado, es decir en base a un valor normalizado de la actividad química del compuesto alquilfosfónico.

La extracción de iones metálicos desde soluciones acuosas por el extractante orgánico fosforado está regida por una reacción química de intercambio de cationes. PC-88A es un compuesto orgánico del tipo ácido débil que posee un hidrógeno ácido en su estructura asociado a un grupo hidroxilo enlazado al átomo de fósforo, tal como se observa en la Figura 2. Es este ion-hidrógeno es el que es intercambiado por los cationes de los metales divalentes, de acuerdo a las reacciones químicas de extracción que a continuación se presentan.



donde (ac) y (org) denotan fase acuosa y fase orgánica respectivamente, y HR y (HR)₂ representan a la molécula extractante y su correspondiente dímero. En estudios anteriores de este grupo de investigación en hidrometalurgia, se ha comprobado mediante métodos de osmometría que el compuesto alquilfosfónico presenta un número promedio de coordinación de 2,0 por lo que se encuentre siempre dimerizado al estar disuelto en diluyentes orgánicos ²⁵).

En las ecuaciones 3 y 4, $ZnR_2 \cdot 2HR$ y $CuR_2 \cdot 2HR$ representan las estructuras de los complejos metal/extractante formados durante la reacción de adsorción del metal con el extractante. Es claro que en ambos casos los metales, dado su estado de oxidación divalente requieren de 2 moléculas de extractante para enlazarse y precisan de dos moléculas adicionales que actúan solvatando la estructura del complejo, tal como se observa en la Figura 33 en la cual se presenta la estructura del complejo formado en el caso del cinc.

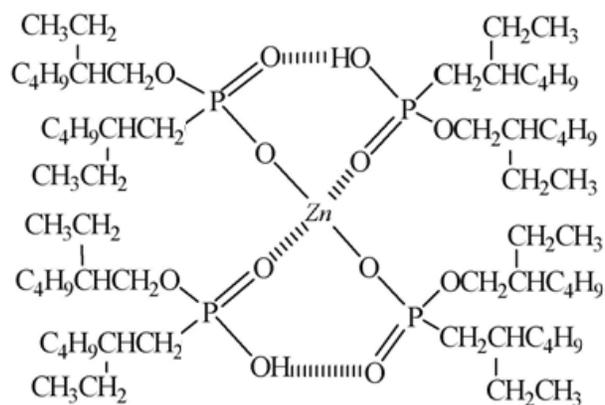


Figura 33: Complejo PC-88A/ Zn

4.1.4. Cinética de extracción de cobre y cinc

Asociado a los resultados obtenidos en la sección anterior, se procedió a realizar experimentos de extracción a distintos tiempos con el propósito de analizar en primera aproximación el comportamiento de la cinética de extracción para las microcápsulas que presentaron mejores condiciones tanto para la síntesis de ellas como para la extracción de los iones metálicos. De esta forma se puede aproximar al estudio de la efectiva viabilidad de este método de remoción de metales desde soluciones acuosas mediante el uso de este tipo de MCs, el cual requiere no sólo una buena producción de ellas y una alta tasa de retención de los extractantes en su estructura, sino también precisa que las extracciones ocurran bastante rápidas de forma de poder lograr una alta capacidad de extractiva de las microesferas. Con este propósito se efectuaron experiencias de adsorción metalúrgica de las MCs en las cuales se tomaron muestras de los refinados resultantes en función del tiempo de proceso en un rango variable entre 1 minuto y 24 horas, tiempo este último claramente que resulta en exceso pero que se fijó sólo para asegurar alcanzar el equilibrio de extracción. Dentro de dicho rango se encuentra un punto llamado equilibrio de extracción que es el

momento en que la MC no extraerá mayor cantidad de metal no importando cuanto tiempo transcurra.

En todas estas experiencias se utilizó una solución de alimentación cuyo contenido de cobre fue de 98,15 mg/L y con un pH 4,05. En el caso de los experimentos de adsorción de Zn(II) se utilizó una solución de alimentación de este metal cuya concentración fue de 114,17 mg/L en una solución acuosa inicial de pH 4,00.

a) Cinética de extracción de cobre

En la Tabla 10 se muestran los valores obtenidos para la cinética de extracción de este metal así como la variación del pH de equilibrio en el transcurso del tiempo. Los resultados para las Figuras 33 y 34 se expresan tanto en [moles de Cu(II) adsorbido/mol de extractante] como en % de metal removido de la solución acuosa.

Tabla 10: Datos de cinética de extracción de Cu(II) con la MC PC-2,88

Tiempo[min]	Cu adsorbido[mg/L]	mol Cu ads/mol PC-88A	% Cu adsorbido	pH
1	51,70	0,107	48,70	3,78
5	33,50	0,069	30,16	3,86
10	51,15	0,106	48,14	3,76
20	55,95	0,116	53,03	3,80
30	55,85	0,116	52,93	3,75
120	56,00	0,116	53,08	3,79
240	56,75	0,118	53,85	3,71
1080	53,05	0,110	50,08	3,72
1440	56,30	0,117	53,39	3,69

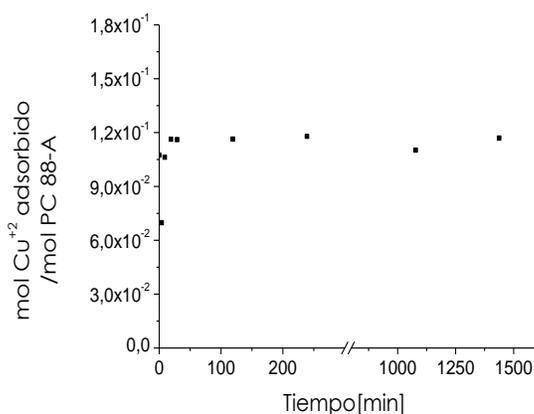


Figura 34: Estudio de cinética de extracción de Cu(II) en medio H₂SO₄ a pH 4,05 con microcápsulas MC PC-2,88.

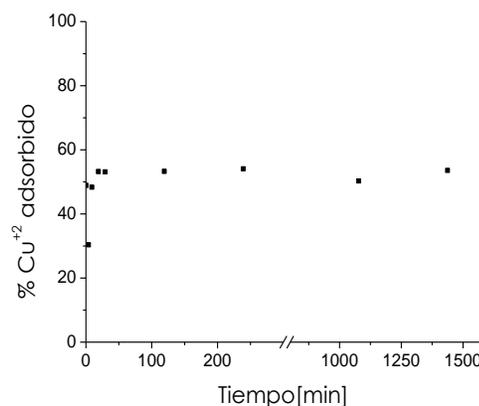


Figura 35: % de extracción de Cu(II) en medio H₂SO₄ a pH 4,05 con microcápsulas MC PC-2,88.

De las figuras anteriores, se desprende que se alcanza el equilibrio de extracción en los primeros minutos de proceso y una remoción máxima observada para este metal superior

al 50% el cual corresponde a una adsorción de 7,6 g del metal/mol de extractante lo que refleja la excelente adsorbilidad de esta MC en cuya estructura se encuentra retenido el compuesto alquifosfónico.

b) Cinética de extracción de cinc

En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos en los experimentos de cinética de extracción de este metal y la correspondiente variación del pH en el transcurso del tiempo. Al igual que en el caso anterior, los resultados de las Figuras 36 y 37 se expresan tanto en [moles de Zn(II) adsorbido/mol de extractante] como en % de metal removido de la solución acuosa.

Tabla 11: Datos de cinética de extracción de Zn(II) con la MC PC-2,88

Tiempo[min]	Zn adsorbido[mg/L]	mol Zn ads/mol PC-88A	% Zn adsorbido	pH
1	102,56	0,206	89,83	3,29
5	112,14	0,226	98,22	3,25
10	112,98	0,227	98,96	3,21
20	113,32	0,228	99,26	3,27
30	113,09	0,228	99,05	3,28
60	113,13	0,228	99,09	3,28
120	113,15	0,228	99,11	3,22
240	112,91	0,227	98,90	3,20
1080	113,25	0,228	99,19	3,29
1440	113,96	0,229	99,82	3,29

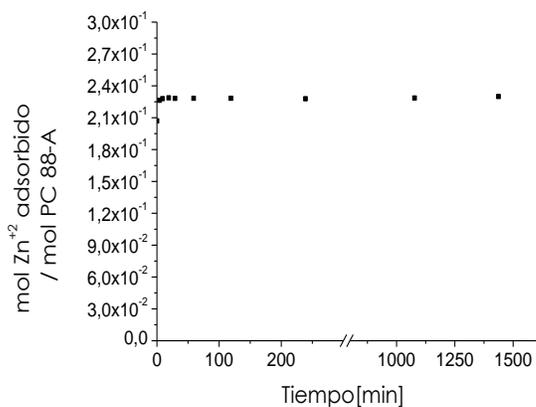


Figura 36: Cinética de extracción de Zn (II) en medio H₂SO₄ a pH 4,00 con microcápsulas MC PC 2,88.

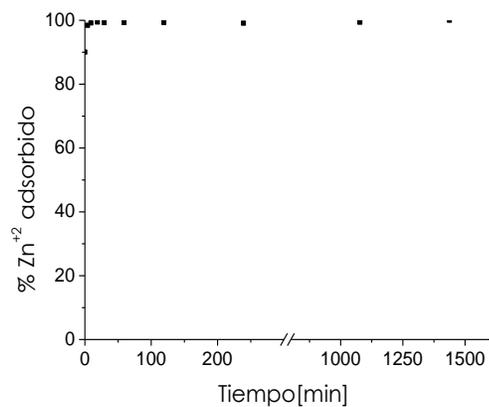


Figura 37: % de extracción de Zn (II) en medio H₂SO₄ a pH 4,00 con microcápsulas MC PC 2,88.

Se observa en estos resultados que la extracción de este ion metálico es incluso más rápida que para el caso de la extracción de cobre y se aprecia además en la Figura 37 que la extractabilidad del compuesto fosfónico encapsulado en la MC es claramente superior para cinc, lográndose alcanzar valores prácticamente cuantitativos.

El tiempo en alcanzar el equilibrio de extracción resultó ser aproximadamente la mitad del tiempo necesario para el caso de la extracción de cobre lo cual estaría confirmando la mayor selectividad del PC-88A hacia este metal respecto al cobre. Esto quiere decir que en ausencia de Zn(II), las microcápsulas con extractante PC-88A extraerían Cu(II), pero en presencia de ambos metales, estas MCs serían selectivas para Zn(II). Esto dice relación con las condiciones óptimas para formar complejos estables metal/extractante las que son superiores para el caso del Zn(II).

Se efectuó también el mismo análisis cinético con las microcápsulas obtenidas en síntesis realizadas a diferente velocidad de agitación. Considerando los resultados anteriores, se procedió a efectuar una serie de experimentos de adsorción metalúrgica de cobre y cinc.

Con tal propósito se prepararon las siguientes soluciones sintéticas de estos metales:

- Solución de CuSO₄: 97,8mg/L, pH = 4,02
- Solución de ZnSO₄: 105,5mg/L, pH = 4,01

Se realizó para cada una de las microcápsulas una serie de experimentos de cinética de extracción variando los tiempos de contacto entre las MCs y estas soluciones, entre 1 y 240 minutos, a fin de medir el período necesario para alcanzar el equilibrio de extracción así como también para analizar el comportamiento que tiene las microesferas antes de alcanzar este punto.

En las Figuras 38 y 39 se presentan los resultados correspondientes a las adsorciones metalúrgicas para Cu(II) con los tres tipos de microcápsulas utilizadas.

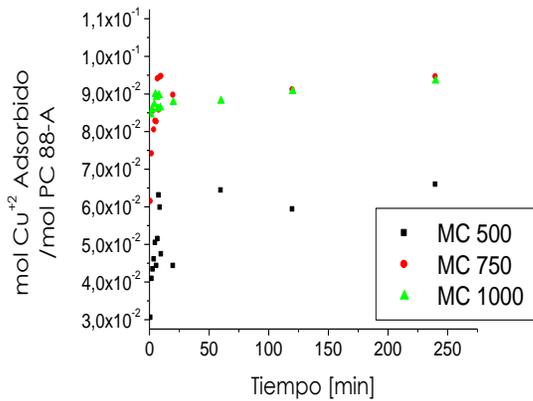


Figura 38: Cinética de extracción de Cu (II) en medio ácido, utilizando MCs sintetizadas variando velocidad de agitación.

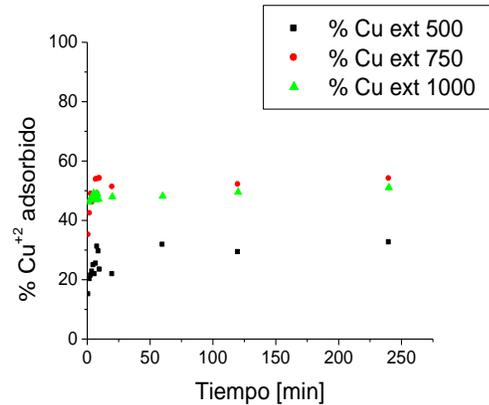


Figura 39: % de extracción de Cu (II) en medio ácido, utilizando MCs sintetizadas variando velocidad de agitación.

De las figuras se desprende claramente que se obtuvo una mayor extracción del metal empleando las microcápsulas obtenidas a una velocidad de agitación de 750 min^{-1} y de 1000 min^{-1} . Aparentemente el menor tamaño de estas matrices poliméricas beneficiaría la extractabilidad del metal, expresada en términos de [mol Cu adsorbidos/mol de extractante inmovilizado] o en % de metal removido de la solución acuosa de alimentación que lo contiene. Este último valor es proporcionalmente dependiente de los moles de metal retenido en la MC, pudiendo llegar a constituirse en algunas condiciones experimentales el extractante en el reactivo limitante, al requerirse 4 moles de PC-88A por cada ión-gramo de metal a remover, de acuerdo a la reacción propuesta en la Ecuación 3. Es decir, para una determinada cantidad de metal a remover, se debe disponer de una molaridad de extractante suficiente, estimada como resultado del producto de [moles de extractantes retenidos/gramo de MC] x [masa de MC].

Se pudo observar además que el tiempo para alcanzar el equilibrio fue en general bastante rápido para todas las MCs, hecho coherente con la alta cinética de extracción que presentan las moléculas extractantes comerciales de extendido uso en metalurgia extractiva como es el caso del reactivo alquilfosfónico utilizado en esta parte del estudio.

Respecto a la adsorción de cinc, en las Figuras 40 y 41 se pueden observar los resultados logrados. En este caso, no se observan claras diferencias en la adsorción del metal al emplear los tres tipos de MCs, resultando todas ser muy eficientes obteniéndose

siempre altos grados de extracción por sobre el 90% y alcanzando el equilibrio de extracción a tiempos similares cercanos a los 10 minutos.

Estos diferentes resultados observados respecto de Cu(II) son también coherentes con los explicados anteriormente, relativos a la comprobada mayor actividad extractiva del compuesto fosfónico hacia Zn(II) respecto de cobre, tal como ha sido informada en estudios anteriores de este grupo de investigación ²⁵).

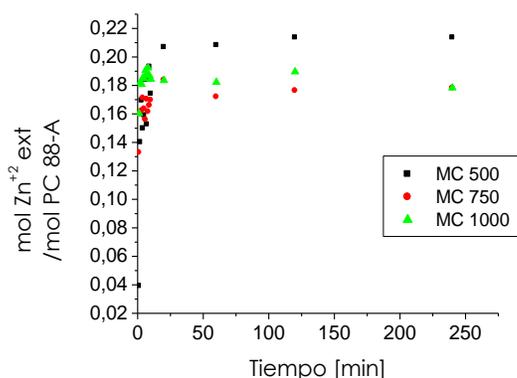


Figura 40: Cinética de extracción de Zn (II) en medio ácido, utilizando MCs sintetizadas variando velocidad de agitación.

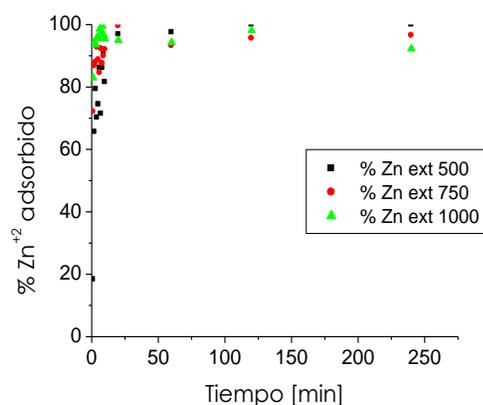


Figura 41: % de extracción de Zn (II) en medio ácido, utilizando MCs sintetizadas variando velocidad de agitación.

c) Estudio cinético de los resultados de adsorción

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cinética de extracción es posible realizar un estudio cuantitativo en base al empleo de modelos cinéticos. Las constantes de velocidad pueden ser calculadas usando modelos cinéticos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden. En general, los modelos de pseudo-primer orden serían aplicables sólo a bajas concentraciones superficiales de la especie adsorbida sobre la superficie de la microcápsula ^{26,27}), en cambio los modelos de cinética de pseudo-segundo orden ajustarían mejor los valores experimentales en el caso de altas concentraciones del adsorbato en la superficie y estarían además más basados en la capacidad de adsorción de los adsorbentes (en nuestro estudio las microcápsulas) más que en la concentración del sorbato en la solución acuosa ^{28,29}). Sin embargo, por desconocer a priori el comportamiento de adsorción de las microesferas, planteamos la posibilidad que ambos tipos de modelos cinéticos pudiesen interpretar nuestros datos experimentales.

La expresión para un modelo de pseudo-primer orden puede ser expresada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} \cdot t \quad (5)$$

donde q_e y q_t son la cantidad de metal adsorbido[mg/g] en el equilibrio y al tiempo t respectivamente y K_1 es la constante de velocidad de equilibrio de pseudo primer orden[min^{-1}]. Un gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t entrega los datos que confirmarían la aplicabilidad de este método para la extracción con estas microcápsulas y el respectivo extractante.

La ecuación que da cuenta de la velocidad de adsorción para un modelo de pseudo-segundo orden puede ser expresada a través de la siguiente expresión:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

donde K_2 corresponde a la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden[g/mg min] y q_t y q_e representan también lo indicado para el modelo de primer orden.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los modelos presentados tanto para Cu(II) como Zn(II).

Tabla 12: Constantes cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para la adsorción de Cu(II) y Zn(II), con MC PC 2,88.

Ion metálico	Cinética de pseudo primer orden				Cinética de pseudo segundo orden			
	K_1 [min^{-1}]	q_e (teórico)	q_e (experimental)	R^2	K_2 [g/mg min]	q_e (teórico)	q_e (experimental)	R^2
Cu(II)	0,1617	2,0880	6,9938	0,9918	0,99556	6,89579	6,99375	0,9988
Zn(II)	0,0157	0,4231	13,9849	0,8838	14,92707	14,011	13,98486	0,9998

A partir de los datos obtenidos con los modelos cinéticos presentados en la Tabla 12, se puede observar que efectivamente el modelo cinético de pseudo-segundo orden ajustó mejor los valores experimentalmente obtenidos que el modelo de pseudo-primer orden. En efecto, los valores de q_e teóricos obtenidos a través de este modelo difieren considerablemente de los valores experimentales observados. En cambio, se aprecia en la Tabla 12 un ajuste bastante bueno para los mismos valores pero estimados por el modelo de pseudo-segundo orden. Más aún, de la propia tabla se observa que los coeficientes de correlación R^2 obtenidos para este modelo son en todos los casos muy buenos, hecho que no se produce con el modelo de primer orden, en particular para la adsorción de Zn(II). Por

lo tanto, podríamos indicar claramente que la adsorción química de Cu(II) y de Zn(II) con el extractante alquilfosfónico encapsulado en las microesferas poliméricas estaría regida desde un punto de vista cinético por un modelo de pseudo-segundo orden, lo cual es coherente con el hecho que de acuerdo a la forma de sintetizar las MCs, una vez evaporado el solvente orgánico (tolueno), el extractante queda prácticamente concentrado al estado puro en el seno de la reacción de polimerización, lo que valida lo anteriormente establecido respecto a la aplicabilidad de este modelo para altas concentraciones del adsorbente en la superficie de la MC. En la Figura 42 se presentan los valores de adsorción de ambos metales ordenados según la ecuación 6 propia del modelo cinético de pseudo-segundo orden. Es claro que para ambos metales el modelo ajusta bien los valores experimentales siendo posible obtener de él, los valores de todas las constantes propias de este mecanismo.

De la Tabla 12 se observa también la mejor adsorción de Zn(II) con respecto a la de Cu(II) tanto al comparar los valores cinéticos (K_2) como los de equilibrio (q_e y q_t).

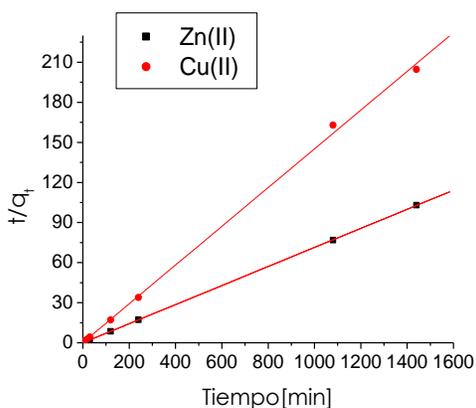


Figura 42: Cinética de pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) con MC PC 2,88.

La misma relación se obtuvo en los experimentos cinéticos efectuados con las microcápsulas preparadas a diferentes velocidades de agitación de las fases continuas y dispersas durante la síntesis. Los resultados se presentan en las Figuras 43 y 44 y los valores de las constantes logradas en la Tabla 13. Es claro que también en estos casos se puede observar que la adsorción de los metales de interés para este estudio está regida por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, esto de acuerdo a los valores de R^2 obtenidos. Se puede ver que para ambos metales el valor de la constante de velocidad es mayor para aquellas esferas sintetizadas a la mayor velocidad tomada en el presente estudio, lo que

implica que con ese tipo de MCs se alcanza la saturación de estas en un período menor de tiempo, pero no involucra necesariamente una mayor capacidad de extracción y sólo

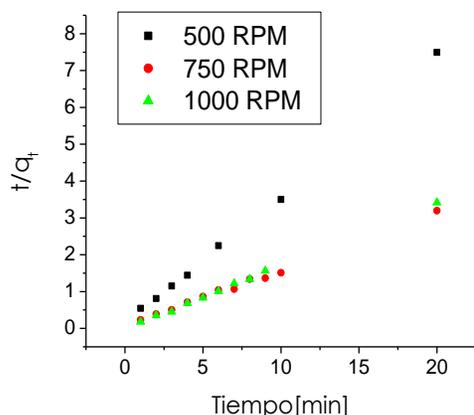


Figura 43: Cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de Cu(II) en MCs con PC-88A como extractante y distintas velocidades de agitación.

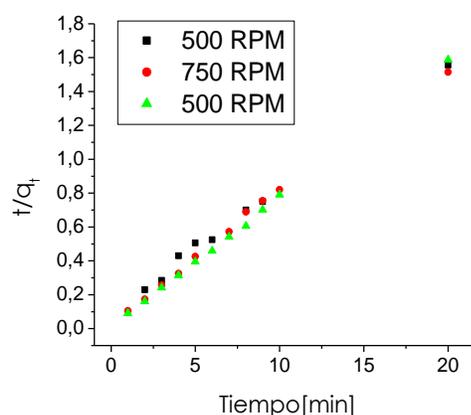


Figura 44: Cinética de pseudo-segundo orden para la adsorción de Zn(II) en MCs con PC-88A como extractante y distintas velocidades de agitación.

Tabla 13: Constantes cinéticas de pseudo primer y pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II) y Zn(II) para microcápsulas sintetizadas variando la velocidad de agitación, con PC 88-A como extractante.

Ion metálico	Velocidad de agitación [RPM]	Cinética de pseudo primer orden				Cinética de pseudo segundo orden			
		K_1 [min ⁻¹]	$q_{e(\text{teórico})}$	$q_{e(\text{experimental})}$	R^2	K_2 [g/mg min]	$q_{e(\text{teórico})}$	$q_{e(\text{experimental})}$	R^2
Cu(II)	500	0,3882	0,8544	3,8000	0,7816	8,4426	2,7243	3,8000	0,9976
	750	0,4424	2,1887	5,9687	0,9489	2,5092	6,5013	5,9687	0,9952
	1000	0,1150	0,1589	5,8187	0,7951	15,9636	5,8299	5,8187	0,9992
Zn(II)	500	0,1762	6,7770	12,8477	0,5886	0,7066	13,7069	12,8477	0,9958
	750	0,2572	6,9272	12,1979	0,5546	1,7201	13,2734	12,1979	0,9962
	1000	0,1972	6,6758	12,5962	0,5846	34,6553	12,6753	12,5962	0,9992

representaría una disminución en el tiempo en que ese punto es alcanzado. Además se puede observar que los valores correspondientes a las capacidades de extracción máximas coinciden casi perfectamente para ese tipo de microcápsulas, esto considerando también el valor del R^2 correspondiente. En la Tabla 13 queda de nuevo de manifiesto que el modelo de primer orden sencillamente no ajusta los resultados experimentales observados confirmando lo establecido anteriormente.

4.2. Adsorción de los metales mediante otros extractantes microencapsulados

4.2.1. Síntesis de las microcápsulas

Constituía un objetivo de esta Memoria poder estudiar la microencapsulación de diferentes extractantes en las matrices poliméricas propuestas. A partir del conocimiento que se tiene en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad, la actividad química de las diferentes moléculas extractantes depende no sólo de su propia funcionalidad (extractantes ácidos, básicos, solvatantes, etc) sino también de la composición de la solución acuosa que contiene los metales, incluido su acidez (pH), la concentración misma de los metales en ella, el tipo de contra-ion presente en solución y su contenido.

Todas estas variables afectan entre otras características la especiación de los iones metálicos en solución, generándose eventualmente especies aniónicas, catiónicas, neutras, monoméricas o polimerizadas en diferente grado, lo que obliga a que para la extracción o remoción de algún metal pesado desde cualquier matriz acuosa, la correcta elección de la molécula extractante deba ser muy cuidadosa.

Con este propósito se dispuso en este estudio intentar microencapsular otros extractantes en las microesferas, midiendo no sólo la eficiencia de síntesis, sino también el grado de retención de los extractantes en las matrices poliméricas, y de sobremanera su capacidad de adsorción de diferentes metales.

En todos estos experimentos se empleó una matriz polimérica constituida por 33,3% St y 66,7% DVB. Los extractantes utilizados fueron: LIX 84-I (2-hidroxi-5-nonil-acetofenona-oxima), Aliquat 336 (sal de amonio cuaternario), los compuestos básicos intercambiadores de aniones TOA (tri-octil amina) y Alamine 336 y los compuestos solvatantes TBP (fosfato de tributilo) y TOPO (óxido de tri-octil fosfina).

A continuación se presentan los resultados alcanzados con cada uno de ellos, quedando claro que el comportamiento durante la síntesis o en las pruebas metalúrgicas fue muy variable, lo que confirma la influencia de la estructura química de ellos sobre el proceso de encapsulación. En la Tabla 14 se presentan para cada caso las composiciones tanto de las fases acuosas como de las fases orgánicas durante el proceso de síntesis. Las fases acuosas fueron siempre las mismas y en la constitución de las fases orgánicas sólo se cambió el extractante empleado.

Tabla 14: Datos experimentales de MCs sintetizadas con distintos extractantes

Tipo	Fase Acuosa [g]		Fase Orgánica [g]				
	Agua	Goma Arábica	Peroxido de Benzoilo	Estireno	Divinilbenceno	Extractante	Tolueno
LIX 84-I	250,49	5	1,0830	0,80	4,8	2,93	8,64
Aliquat 336	250,75	5	1,0870	0,81	4,81	2,88	8,63
TBP	250,5	4,96	1,0810	0,81	4,81	2,90	8,66
TOPO	250,86	5	1,0867	0,80	4,84	2,90	8,67
TOA	250,05	5,4	1,0824	0,80	4,84	2,88	8,64
Alamine 336	250,35	5,41	1,0828	0,85	4,82	2,90	8,67

A continuación en la Tabla 15 se presentan los resultados de cada una de la síntesis de las microcápsulas. Se observa en ella que no se obtuvieron MCs al emplear el reactivo LIX 84-I, bajos rendimientos en el caso de los extractantes amínicos y mejores rendimientos para la sal de amonio cuaternario y los reactivos solvatantes.

Tabla 15: Rendimiento de producción de microcápsulas, sintetizadas con distintos extractantes.

Extractante	Masa Teórica	Masa Obtenida	Rendimiento (%)
LIX 84-I	9,61	0,00	0,00
Aliquat 336	9,59	6,80	70,90
TBP	9,60	7,61	79,27
TOPO	9,63	7,25	75,28
TOA	9,60	1,57	16,35
Alamine 336	9,65	3,34	34,61

La nula encapsulación del extractante LIX 84-I se debe probablemente a su estructura, la cual sufrirían una pérdida de una molécula de agua por calentamiento a 70°C durante la síntesis de las microesferas, debido a la presencia de los dos grupos hidroxílicos vecinales (OH⁻), el fenólico y el hidroxímico. A su vez esta deshidratación conduciría a la formación de una fase gomosa, imposible de dispersar y por tanto de microencapsular adecuadamente. Llama la atención la débil retención de las aminas TOA y Alamine 336, lo cual podría explicarse por el hecho de constituirse estos compuestos típicamente formadores de pares iónicos mediante un catión y un anión bastante voluminoso, y que

probablemente requerirían de una estructura porosa en la matriz polimérica de diferentes características. Este punto se está estudiando en otro estudio posterior a esta Memoria. La retención de los reactivos solvatantes TOPO y TBP aparecen como razonables al igual que el de la sal de amonio cuaternario, lo que motivó a efectuar experimentos de adsorción metalúrgicas con ellos.

4.2.2. Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas contenedoras de TOPO y TBP.

En las Figuras 45 y 46 se observan imágenes SEM de la producción de microcápsulas con TOPO y con TBP. Se observa que estas presentan una clara forma esférica y una superficie relativamente lisa. Se observan también fragmentos de microesferas y un exceso de material sobre la microesfera debido probablemente a síntesis incompleta y/o a un exceso de material que participa en la preparación.

Estos experimentos se realizaron empleando soluciones acuosas sintéticas preparadas en laboratorio cuyas concentraciones se variaron en los siguientes rangos: entre 44,72 y 94,35 mg/L para Cu(II) y entre 54,42 y 107,83 mg/L para Zn(II).



Figura 45: Imagen obtenida mediante SEM de a una MC sintetizada con TOPO como extractante.

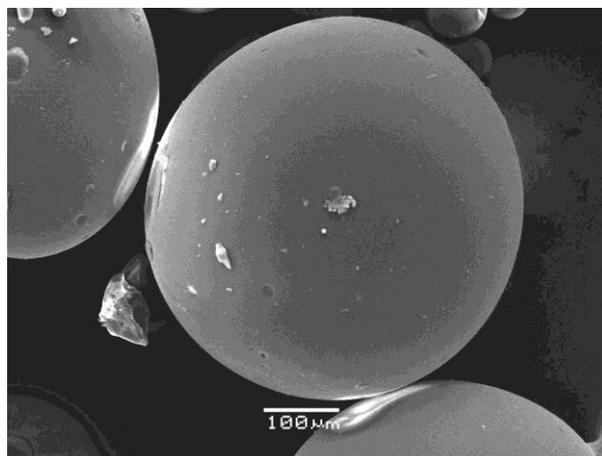


Figura 46: Imagen obtenida mediante SEM de a una MC sintetizada con TBP como extractante.

En la Tabla 16 y 17 se presentan las condiciones de síntesis y los rendimientos de adsorción de los metales estudiados con ambos compuestos extractantes.

Tabla 16: Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas con TOPO como extractante.

Tipo	Masa MC [mg]	pH inicial	pH equilibrio	Metal extraído[ppm]	Rendimiento de extracción (%)
MC TOPO Cu 50	200,3	4,66	4,28	4,73	10,57
MC TOPO Cu 100	200,4	4,47	4,28	13,25	14,04
MC TOPO Zn 50	200,4	4,64	4,45	4,92	9,04
MC TOPO Zn 100	200,1	4,41	4,38	3,83	3,55

Tabla 17: Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas con TBP como extractante.

Tipo	Masa MC [mg]	pH inicial	pH equilibrio	Metal extraído[ppm]	Rendimiento de extracción (%)
MC TBP Cu 50	200,0	4,66	4,29	7,83	17,50
MC TBP Cu 100	200,3	4,47	4,31	17,10	18,12
MC TBP Zn 50	200,4	4,64	4,31	12,33	22,66
MC TBP Zn 100	200,2	4,41	4,12	27,00	25,04

Se observa en ambas Tablas que la extracción de ambos metales fue baja, con un leve descenso del pH de equilibrio respecto al pH inicial. Estos resultados serían coherentes con el hecho que estos extractantes solvatantes extraen simultáneamente catión y anión, es decir especies neutras. Tanto cobre como cinc se encontrarían en las soluciones acuosas empleadas en esta etapa del estudio formando básicamente especies catiónicas y monoméricas, dado el pH y su concentración en ellas. TOPO y TBP presentan en sus estructuras químicas grupos alquilo y alcóxidos unidos a dobles enlaces P=O dotados de

una alta densidad electrónica, sitios de solvatación mediante formación de enlaces covalentes coordinados. Estas microcápsulas están siendo empleadas en el estudio de adsorción de otros metales que si presentan la formación de especies neutras en soluciones acuosas.

El grado a la cual la adsorción del metal ocurre y las relaciones de equilibrio resultantes del proceso pueden ser correlacionadas de acuerdo a la relación empírica de Freundlich y a una teórica derivada de la ecuación de Langmuir. A continuación se presentan los resultados preliminares del estudio de las isothermas de equilibrio adsorción de Cu(II) y Zn(II) con estas microcápsulas de acuerdo a estos modelos. Con este propósito, después de cada experimento se procedió a medir los porcentajes de adsorción de cada metal en las MCs y a partir de las concentraciones de ellos en equilibrio se construyeron las respectivas isothermas de adsorción.

El conocido modelo de Langmuir, basado en el equilibrio entre la retención (condensación) y la liberación (evaporación) de las moléculas adsorbidas y que considera una sola capa molecular de especies adsorbidas, utiliza la siguiente expresión:

$$q = \frac{q_{\max} \times b \times C_{eq}}{1 + b \times C_{eq}} \quad (7)$$

en la cual las diferentes variables quedan definidas de acuerdo a lo siguiente: q representa a concentración de metal adsorbido expresado en [mmol /g MC], b corresponde al coeficiente de afinidad expresado en [L/mmol] constante que en la práctica aumenta con el aumento del tamaño molecular de la especie a adsorber, q_{\max} denota la máxima capacidad de adsorción de la monocapa [mmol / g MC] es decir representa la cantidad de metal a adsorber para formar una monocapa completa sobre la superficie de la MC y C_{eq} la concentración del metal en el equilibrio medida en [mmol / L]. La ecuación (7) puede reescribirse en forma linealizada obteniéndose la siguiente relación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \times b \times C_{eq}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (8)$$

En nuestro caso este modelo sería aplicable por contener las soluciones acuosas tratadas un solo metal en ella. Sin embargo, la mayor parte de las soluciones acuosas

residuales de origen industrial o minero contienen más de una sustancia factible de ser adsorbidas, lo que impide la aplicación directa de este modelo^{30,31}).

Por otra parte, para la mayor parte de aplicaciones prácticas de procesos de adsorción las isotermas de Freundlich normalmente proveen una correlación satisfactoria. Este modelo de Freundlich representa también la adsorción del sorbato sobre la superficie de la microcápsula, quedando definido por la siguiente ecuación:

$$q = k_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

en la cual q representa la concentración de metal adsorbido medido en [mmol /g MC], k_F corresponde al coeficiente de Freundlich expresado en [mmol^{1-1/n} g⁻¹ L^{1/n}], n representa el coeficiente exponencial de Freundlich [-] y C_{eq} denota la concentración del metal en el equilibrio. k_F y n son constantes que dependen de la temperatura, del adsorbente empleado y de la sustancia a adsorber. A partir de la ecuación (9) es posible obtener una forma lineal de ella desde la cual se pueden determinar las constantes del proceso de adsorción^{32,33}, según,

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10)$$

En las Figuras 47 y 48 se presentan las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich obtenidas durante la extracción de ambos metales empleando microcápsulas cargadas con el extractante TBP.

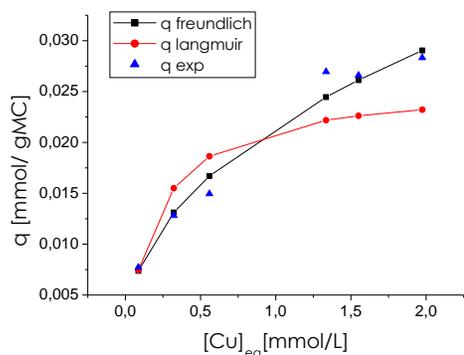


Figura 47: Isotermas de adsorción de Cu(II) a pH 4,0 con MCs con TBP como extractante.

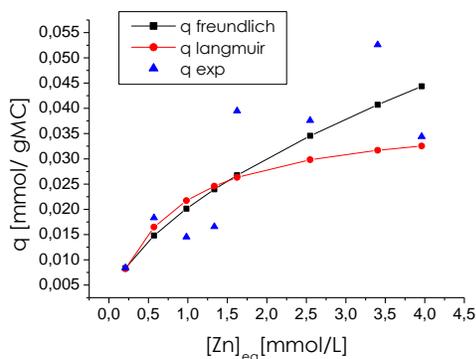


Figura 48: Isotermas de adsorción de Zn a pH 4,0 con MCs con TBP como extractante.

A su vez en la Tabla 18 se presentan los valores de las constantes de adsorción con TBP obtenidas para ambos metales de acuerdo a ambos modelos de equilibrio de adsorción.

Tabla 18: Modelos de equilibrio de adsorción de Cu y Zn con microcápsulas con TBP como extractante.

Modelo de adsorción	Langmuir			Freundlich		
Metal	q_{max} [mmol/gMC]	b [L/mmol]	R^2	K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n	R^2
Cobre	0,0257	4,7161	0,9188	0,0216	2,2814	0,9818
Cinc	0,0389	1,2851	0,8302	0,0203	1,7639	0,7906

Es claro que los valores obtenidos para la adsorción de Cu(II) se ajustan mejor que aquellos logrados para cinc, en particular al emplear el modelo de Langmuir basado en la monocapa de moléculas en la superficie de la microcápsula, lo cual es coherente con lo teórico al tratarse de soluciones que sólo contienen un metal. Sin embargo, tanto los valores de q_{max} como los de K_F resultaron ser superiores para Zn(II) lo que demuestra la mayor afinidad hacia este metal por parte de este extractante solvatante.

En las Figuras 49 y 50 se observan las isotermas de Langmuir y Freundlich obtenidas durante el proceso de quimiosorción de cobre y cinc sobre las microesferas sintetizadas con el compuesto extractante solvatante TOPO. En la Tabla 19 se pueden apreciar los valores de las constantes de equilibrios de adsorción obtenidas mediante ambos modelos.

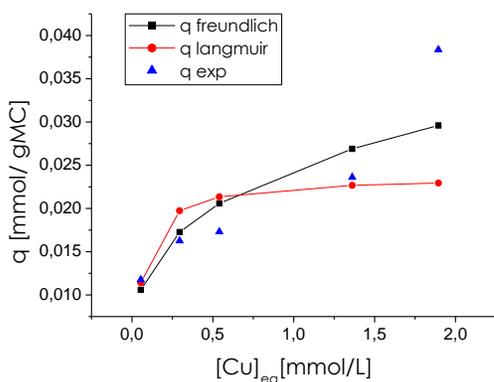


Figura 49: Isotermas de adsorción de Cu a pH 4,0 con MCs con TOPO como extractante.

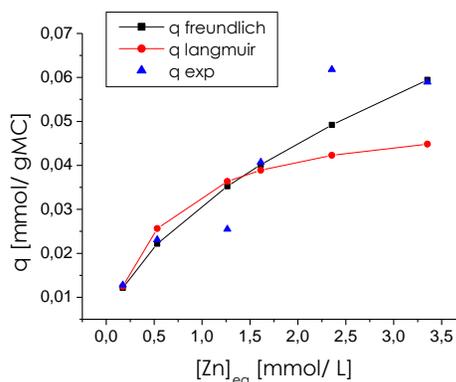


Figura 50: Isotermas de adsorción de Zn a pH 4,0 con MCs con TOPO como extractante.

Tabla 19: Modelos de equilibrio de adsorción de Cu y Zn con microcápsulas con TOPO como extractante.

Modelo de adsorción	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} [mmol/gMC]	b [L/mmol]	R^2	K_F [mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n}]	n	R^2
Cobre	0,0236	17,1869	0,7156	0,0246	3,4548	0,8381
Cinc	0,0522	1,8124	0,9097	0,0311	0,8669	0,9130

Tal como se observa en este caso, ambos modelos sólo explican bien los resultados experimentales obtenidos a bajas concentraciones del metal en el equilibrio, observándose también una mayor adsorbilidad hacia cinc respecto de cobre de este extractante coordinante. Esta parte del estudio incluida en el Proyecto Fondecyt que financió esta Memoria está siendo estudiada con detención durante el segundo año de desarrollo del proyecto

4.2.3. Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas con D2EHPA y Aliquat 336

Todas estas microcápsulas fueron sintetizadas empleando el mismo procedimiento señalado en las secciones anteriores. La matriz polimérica fue constituida en todos los casos por una proporción de monómeros de 50 % de divinilbenceno y 50 % de estireno. En su preparación se utilizaron dos cantidades diferentes de goma arábica como reactivo dispersante (GD), de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

D2EHPA 1%GD: MCs sintetizadas con extractante D2EHPA y 1% de goma dispersante.

D2EHPA 2%GD: MCs sintetizadas con extractante D2EHPA y 2% de goma dispersante.

Aliquat 1%GD: MCs sintetizadas con extractante Aliquat 336 y 1% de goma dispersante.

Aliquat 2%GD: MCs sintetizadas con extractante Aliquat 336 y 2% de goma dispersante.

En la Tabla 20 se indican las condiciones de síntesis para cada microcápsula y los rendimientos de producción para cada una de ellas.

Tabla 20: Reactivos de síntesis de microcápsulas con los extractantes D2EHPA y Aliquat 336.

Fase Acuosa	D2EHPA 1% GD	D2EHPA 2% GD	Aliquat 1% GD	Aliquat 1% GD
Agua [g]	250	250	250	250
Goma[g]	2,70	5,40	2,70	5,41
Fase Orgánica				
Tolueno[g]	8,64	8,64	8,63	8,64
Peróxido[g]	1,08	1,08	1,08	1,08
DVB[g]	4,10	4,11	4,09	4,10
St[g]	1,80	1,81	1,82	1,80
Extractante	2,88	2,89	2,88	2,89
Rendimiento (%)	78,40	83,50	68,50	48,70

La cantidad de extractante ácido se determinó mediante titulación potenciométrica utilizando una solución de NaOH 0,05M y la cantidad de extractante básico se determinó a través de la determinación del ion cloruro mediante argentometría utilizando una solución de AgNO_3 0,1023M y gotas de solución de dicromato de sodio como indicador. Al ser la molaridad de la reacción entre el extractante y el reactivo valorante 1:1 para ambos casos, la cantidad de solución empleada en la titulación corresponde exactamente al total de moles de extractante al interior de la microcápsula.

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a las valoraciones efectuadas mediante titulación potenciométrica para cada una de las diferentes microsferas.

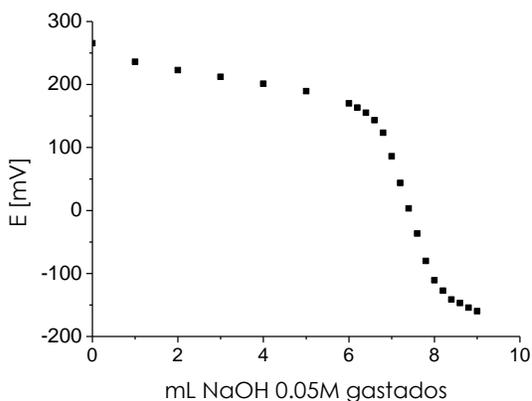


Figura 51: Titulación potenciométrica de D2EHPA 1%GD.

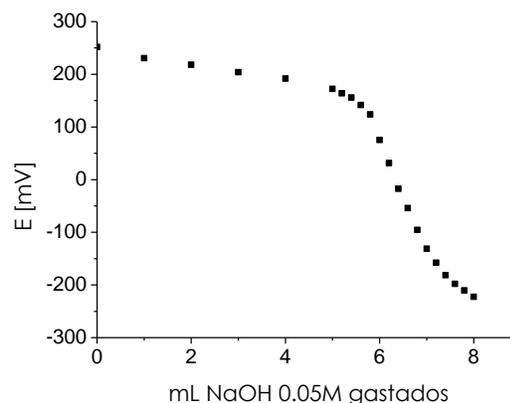


Figura 52: Titulación potenciométrica de D2EHPA 2%GD.

De la Figura 51 se puede calcular en forma gráfica a partir de la derivada de la curva de titulación, que se gastaron 7,6 mL de NaOH 0,05M, de lo cual se obtiene

$$\text{moles D2EHPA} = \frac{7,6\text{mL}}{1\text{gMC}} \cdot \frac{0,05\text{mol}}{1000\text{mL}} \cdot \frac{50\text{mL}}{20\text{mL}} = 9,5 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{moles}}{\text{gMC}} \right] = 2,374 \text{ [g extractante] en}$$

la microesfera, lo que equivale al 82,30% del extractante utilizado inicialmente durante la síntesis.

Análogamente de la Figura 52 y de los valores de la titulación mediante argentometría, se obtienen respectivamente los siguientes valores:

$$\text{D2EHPA 2\%GD} = 7,75 \cdot 10^{-4} \text{ [moles/g MC]} = 2,061 \text{ [g extractante]} = 71,6 \text{ \% rendimiento}$$

$$\text{Aliquat 1\%GD} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ [moles/g MC]} = 0,5278 \text{ [g extractante]} = 18,3 \text{ \% rendimiento}$$

$$\text{Aliquat 2\%GD} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ [moles/g MC]} = 0,375 \text{ [g extractante]} = 13,0 \text{ \% rendimiento}$$

Es claro en base a los resultados obtenidos que la inmovilización del extractante ácido resultó ser muy superior al obtenido para la sal de amonio cuaternario. Este resultado es coherente con los obtenidos anteriormente, pues D2EHPA es un compuesto alquilfosfórico, es decir un di-éster, de estructura muy parecida al PC-88A que corresponde a un mono-éster alquilfosfónico, siendo ambos ácidos débiles de fácil retención en la estructura polimérica empleada en base a DVB y estireno. En este sentido, Aliquat 336 corresponde también a un compuesto básico, intercambiador de aniones que actúa por formación de pares iónicos durante la extracción del metal, y cuya encapsulación resultó ser débil como la de las otras aminas TOA y Alamine 336.

La caracterización morfológica de las microcápsulas sintetizadas con Aliquat 336 se realizó mediante un equipo Malvern Ins. Mastersizer 2000, cuyo resultado se muestra en la Figura 53.

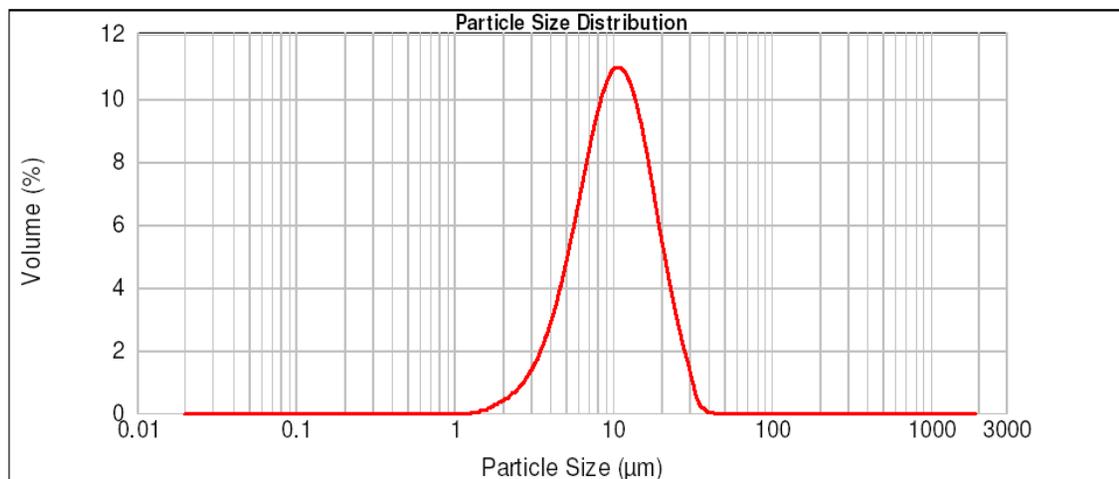


Figura 53: Distribución de tamaños para microcápsulas sintetizadas con Aliquat 336 como extractante con 2% de goma dispersante.

Se observa que el tamaño de partícula promedio es muy bajo, alrededor de $10\mu\text{m}$ lo cual puede ser debido a que al entrar en contacto la fase orgánica con la acuosa inmediatamente la solución se torna de color blanco, turbia y de aspecto lechoso. Esto indica que el proceso de formación de las microcápsulas sería más rápido si se utiliza este tipo de extractante y por este motivo se obtienen microesferas de menor tamaño y con ello una menor retención del extractante.

Los experimentos de quimiosorción de cobre y cinc se realizaron empleando las siguientes soluciones sintéticas preparadas en laboratorio:

- Solución de CuSO_4 con contenido de Cu(II) de $97,8\text{ mg/L}$ y $\text{pH } 4,02$.
- Solución de ZnSO_4 con concentración de Zn(II) de $105,5\text{ mg/L}$ y $\text{pH} = 4,01$.
- Solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con un contenido de Cu(II) de $99,55\text{ mg/L}$ y $\text{pH}=3,99$.
- Solución de ZnCl_2 de concentración de Zn(II) de $100,0\text{ mg/L}$ y $\text{pH}=4,00$.

En las Tablas 21 y 22 se pueden observar los resultados obtenidos de remoción con el extractante D2EHPA de Cu(II) y Zn(II) respectivamente, todas en medio ácido sulfúrico. Es claro que la extracción de cinc es prácticamente cuantitativa en cambio la de cobre es sólo regular. Es claro que el extractante inmovilizado en la estructura polimérica de la microesfera mantiene su comportamiento extractivo respecto al que se le ha observado en

experimentos de extracción líquido-líquido o mediante membranas líquidas de soporte sólido o emulsionadas ³⁴).

Tabla 21: Extracción de cobre con microcápsulas con D2EHPA como extractante.

	Cu extraído[mg/L]	mol Cu ext/mol D2EHPA	% Cu extraído
D2EHPA 1%GD	45,80	0,095	46,85
D2EHPA 2%GD	40,50	0,103	41,43

Tabla 22: Extracción de zinc con microcápsulas con D2EHPA como extractante.

	Zn extraído[mg/L]	mol Zn ext/mol D2EHPA	% Zn extraído
D2EHPA 1%GD	104,33	0,210	95,13
D2EHPA 2%GD	105,50	0,260	100,00

A su vez, en las Tablas 23 a la 26 se presentan los resultados de adsorción de Cu(II) y Zn(II) empleando microcápsulas con el compuesto extractante intercambiador de aniones Aliquat 336. Estos experimentos fueron realizados tanto empleando soluciones sulfatadas como en medio cloruro.

Tabla 23: Extracción de Cu(II) con microcápsulas con Aliquat 336 en medio sulfato.

	Cu extraído[mg/L]	mol Cu ext/mol Aliquat	% Cu extraído
Aliquat 1%GD	17,70	0,194	17,78
Aliquat 2%GD	13,85	0,152	13,91

Tabla 24: Extracción de Zn(II) con microcápsulas con Aliquat 336 en medio sulfato.

	Zn extraído[mg/L]	mol Zn ext/mol Aliquat	% Zn extraído
Aliquat 1%GD	16,50	0,881	15,64
Aliquat 2%GD	12,96	0,142	12,32

Tabla 25: Extracción de Cu(II) con microcápsulas con Aliquat 336 en medio cloruro.

	Cu extraído[mg/L]	mol Cu ext/mol Aliquat	% Cu extraído
Aliquat 1%GD	19,90	0,219	19,99
Aliquat 2%GD	11,90	0,200	11,95

Tabla 26: Extracción de Zn(II) con microcápsulas con Aliquat 336 en medio cloruro

	Zn extraído[mg/L]	mol Zn ext/mol Aliquat	% Zn extraído
Aliquat 1%GD	25,76	0,275	23,49
Aliquat 2%GD	22,34	0,239	20,37

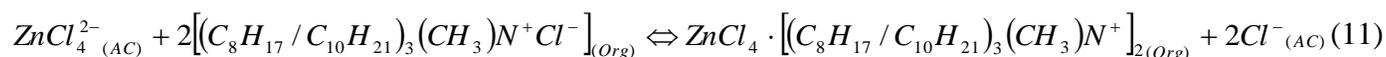
Estos resultados están indicando que este extractante del tipo sal de amonio cuaternario que actúa mediante intercambio de aniones, no presenta una buena extractabilidad hacia ambos metales en las condiciones en que se efectuaron estos experimentos. Este hecho estaría indicando que en las soluciones acuosas utilizadas en esta parte del estudio, en ambos metales predominarían especies catiónicas y eventualmente

neutras respecto a las aniónicas factibles de ser extraídas. Sin embargo, es posible apreciar en el caso del ion cinc una leve pero clara mejor extracción en medio cloruro respecto a soluciones sulfúricas. Este hecho y resultados experimentales obtenidos en trabajos anteriores de este grupo de investigación³⁵⁾ motivaron a efectuar algunos experimentos de extracción de Zn(II) desde soluciones acuosas con contenidos variables y crecientes de NaCl. En todos los experimentos se utilizaron soluciones de ambos metales cuyo contenido fue ajustado en 50mg/L. En la Tabla 27 se presentan las condiciones en que se efectuaron los experimentos y los resultados obtenidos.

Tabla 27: Extracción de Cu(II) y Zn(II) con microcápsulas con Aliquat 336, variando concentración de cloruro en el medio.

	Cantidad metal extraído[mg/L]	mol metal ext/mol Aliquat 336	% metal extraído
Cu+1g/L NaCl	7,00	1,538E-02	15,48
Cu+10g/L NaCl	6,53	1,435E-02	13,22
Cu+50g/L NaCl	4,40	9,669E-03	8,76
Cu+100g/L NaCl	4,48	9,845E-03	9,03
Cu+300g/L NaCl	27,75	6,098E-02	55,92
Zn+1g/L NaCl	5,58	1,192E-02	11,13
Zn+10g/L NaCl	27,82	5,941E-02	51,70
Zn+50g/L NaCl	51,40	1,098E-01	94,05
Zn+100g/L NaCl	54,56	1,165E-01	100,00
Zn+300g/L NaCl	54,23	1,158E-01	100,00

La extracción de cobre no varió mucho salvo en el caso en que se empleó un exceso de concentración de ion cloruro (300 g/L) condición bajo la cual no superó el 55 % de adsorción. Sin embargo la extracción de Zn(II) alcanzó valores prácticamente cuantitativos incluso con contenidos de ion Cl⁻ de 50 g/L, confirmando que bajo estas condiciones este metal formaría especies complejas del tipo ZnCl₄²⁻ fácilmente extraíbles por la sal de amonio cuaternario, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Donde (AC) y (Org) denotan fase acuosa y fase orgánica respectivamente. Es decir, los diferentes resultados de adsorción de ambos metales pueden explicarse por la distinta probabilidad de encontrar especies complejas del tipo aniónicas para ambos metales en soluciones acuosas, siendo esta claramente favorable para complejos clorados de cinc

respecto de cobre en soluciones en medio cloruro. Es decir este resultado confirma que la actividad química de los extractantes depende de la composición de la solución acuosa que contiene los iones metálicos a extraer, en particular de la especiación de los metales a adsorber. Por tanto, la microencapsulación de extractantes constituiría una alternativa promisorio de tratamiento soluciones acuosas diluidas contaminadas o que contienen metales pesados, conjugando las ventajas del uso de estructuras sólidas (las microcápsulas) fáciles de separar de las soluciones a tratar mediante filtración convencional y las ventajas del empleo de extractantes líquidos inmovilizadas en ellas que presentan una alta capacidad de carga y selectividad de los metales de interés.

En general podemos indicar también que en todos los casos estudiados, no se observó pérdida de extractante desde las microcápsulas bajo las condiciones de acidez en las cuales se realizaron los experimentos, probablemente debido a la hidrofobicidad de los extractante orgánicos que impide o desfavorece su movilidad en la matriz sólida.

Este punto está siendo estudiado con detención en nuevos estudios, como así también la determinación de las máximas capacidades de adsorción de cada tipo de microcápsulas, empleando modelos e isotermas del tipo Langmuir o Freundlich. Es de máximo interés también el estudio del análisis del posible mecanismo de adsorción de los metales en las microesferas basado en un proceso de transferencia de masa con reacción química.

La aplicación práctica de esta metodología de microencapsulación de extractantes en tratamientos de aguas residuales de origen industrial y/o minero requieren ambas cosas: a) una buena encapsulación y retención del extractante en la matriz polimérica y b) una eficiente actividad química del extractante hacia el metal a remover o recuperar. Todos los resultados de esta Memoria se deben analizar globalmente analizando ambos aspectos.

5. CONCLUSIONES

En la presente Memoria para optar al Título de Químico se estudió la recuperación de cobre y cinc desde soluciones acuosas ácidas que simulan a las soluciones de drenajes ácidos de mina y residuos líquidos industriales, mediante la metodología de microencapsulación de extractantes no específicos. En base a los resultados experimentales obtenidos y a su respectiva discusión, se puede concluir lo siguiente:

I. En relación al extractante PC-88A.

1. El procedimiento de síntesis de microcápsulas resultó ser sencillo y de alta eficiencia, aumentando el rendimiento de síntesis a medida que se utiliza más extractante, no siendo afectado al variar la velocidad de agitación durante el proceso.
2. La determinación del extractante encapsulado fue determinado por titulación potenciométrica, método simple y eficaz. La variación en la cantidad de extractante utilizado en la síntesis como la variación de la velocidad de agitación no son factores que afectaron la cantidad de extractante encapsulado, obteniéndose una cantidad porcentual constante para todos los casos.
3. A medida que aumenta la cantidad de extractante utilizada en la síntesis y al aumentar la velocidad de agitación en el reactor, se observó una disminución en el tamaño de las microesferas obtenidas.
4. La extracción de cinc observada con este compuesto alquilfosfórico fue superior a la obtenida con cobre, tanto en sus aspectos de equilibrio y cinéticos, resultado coherente con la actividad química de este extractante en soluciones acuosas ácidas. Para ambos metales se determinó una máxima extracción con aquellas microcápsulas que fueron preparadas con un 30% de él (2,88 g PC-88A) respecto a la masa total de sustratos orgánicos utilizados en la síntesis. Además se observó en general que la adsorción de ambos metales aumentó al realizar las pruebas metalúrgicas con microesferas preparadas a una mayor velocidad de agitación, hecho que puede relacionarse con el menor tamaño obtenido de las MCs sintetizadas.
5. Los resultados de este estudio demuestran que se requieren tiempos breves para alcanzar el equilibrio de extracción de los metales con el extractante activo inmovilizado en la MC. Este hecho es consistente con la rápida cinética que los

extractantes comerciales como el PC-88A presentan incluso en plantas industriales SX.

6. Del estudio cinético aplicado, se constató que el proceso de quimiosorción de cobre y cinc mediante microencapsulación del extractante fosforado está regido por un modelo cinético de pseudo-segundo orden. El modelo también confirmó la mayor selectividad de este extractante hacia Zn(II) respecto a Cu(II). Igualmente se determinó que MCs sintetizadas a una mayor velocidad de agitación permiten alcanzar el equilibrio de adsorción en tiempos menores.

II. En relación a los otros extractantes utilizados.

1. La producción de microesferas resultó ser de alta eficiencia para los extractantes ácidos D2EHPA, de solvatación TOPO y TBP y la sal de amonio cuaternaria Aliquat 336. Se obtuvieron menores rendimientos con los compuestos básicos Alamine 336 y TOA y no se lograron microesferas con el extractante quelante LIX 84-I.
2. La determinación de los extractantes encapsulados se realizó en forma sencilla para el compuesto ácido fosfórico mediante titulación potenciométrica y mediante argentometría para la sal de amonio cuaternario. Se intentó determinar el contenido de extractantes solvatantes mediante una técnica de espectrofotometría UV, sin embargo los resultados no fueron satisfactorios, hecho que no impidió realizar pruebas metalúrgicas con ellas.
3. La adsorción de Cu y Zn con TOPO y TBP resultaron ser de baja eficiencia, hecho debido probablemente a que ambos compuestos solvatantes extraerían especies neutras. Se aplicó a los resultados obtenidos modelos de equilibrio de adsorción de Freundlich y Langmuir, los cuales sólo explican los resultados a muy bajas concentraciones del metal.
4. La extracción de Zn(II) y Cu(II) con las microcápsulas sintetizadas con D2EHPA (di-éster fosfórico) presentaron resultados similares a los obtenidos utilizando PC-88A (mono-éster fosfónico), hecho explicado por tratarse de extractantes que presentan una estructura química muy similar. La adsorción química de estos metales con Aliquat 336 (sal de amonio cuaternario) ocurre mediante intercambio aniónico, dado el carácter formador de pares iónicos de este compuesto. Este hecho explica la alta

extracción de Zn(II) desde una solución acuosa de alta concentración de cloruro al predominar en ella las especies aniónicas del metal del tipo ZnCl_4^{2-} .

Como conclusión global se puede indicar decir que la metodología de microencapsulación de extractantes es muy promisoría y de alta aplicación en el tratamiento de remoción y/o recuperación de metales pesados desde soluciones acuosas ácidas diluidas. Esto debido a las ventajas que presentaría frente a otro tipo de metodologías, entre ellas la de requerir una baja cantidad de extractante y emplear monómeros comerciales y de bajo costo. Desde un punto de vista operacional, su síntesis es simple, su empleo en columnas continuas sería eficiente y la separación de las MCs cargadas con el metal de las soluciones refinadas se puede efectuar fácilmente mediante filtración convencional.

La variedad de extractantes que pueden ser encapsulados en ellas permitirá también un amplio rango de aplicación para el tratamiento de muchas soluciones de diferente origen, hecho de gran interés para el grupo de estudio del Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia de nuestra Facultad.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Butler B., Ranville J., Ross P., “Observed and modeled seasonal trends in dissolved and particulate Cu, Fe, Mn, and Zn in a mining-impacted stream”, *Water Research*, **42**, 3135 – 3145 (2008).
- 2) Malmströma M., Berglund S., Jarsjö J.,” Combined effects of spatially variable flow and mineralogy on the attenuation of acid mine drainage in groundwater”, *Applied Geochemistry*, **23**, 1419–1436 (2008).
- 3) Bilek, F., “Prediction of ground water quality affected by acid mine drainage to accompany in situ remediation. Transaction of Institution of Mining and Metallurgy, *Section B: Applied Earth Science*, **113**, B31-B42, (2004).
- 4) Comisión Nacional del Medio Ambiente, Decreto Supremo N° 90/2000 del Ministerio Secretaria General de la Presidencia, “Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales”
- 5) Keng X., Jiankang W., Yixin H., and Renman R., “Selective separation of Cu(II), Zn(II), and Cd(II) by solvent extraction”, *Rare Metals* n°3, **27**, 228 (2008).
- 6) Domic, E., “Extracción por solvente-SX”, in Int., Ingenieros minas de Chile (eds). *Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y aplicaciones*, 444-521 (Andros Impresores, Santiago, Chile) 2001.
- 7) Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C. and Basualto C., “ The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of chilean molybdenite concentrate”, *Minerals Engineering*, **8**, 893-904, (1995).
- 8) Alexandratos S. D., Ripperger K. P., “Synthesis and characterization of high-stability solvent-impregnated resins”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4756-4760 (1998).
- 9) Juang R. S., “Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants”, *Proc. Nat. Sci. Counc. ROC(A)*, **23**, 353-364 (1999).
- 10) Li N., Cahn R., Naden D. and Lai R., “Liquid membrane processes for copper extraction”, *Hidrometallurgy*, **9**, 277-305, (1983).

- 11) Valenzuela F., Araneda C., Vargas F., Basualto C., Sapag J. "Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage", *Chemical Engineering Research and Design*, aceptado para publicación (2008).
- 12) Valenzuela F., Cabrera J., Basualto C., Sapag-Hagar J., "Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane", *Minerals Engineering* **18**, 1224–1232 (2005).
- 13) Nishihama S., Sakaguchi N., Hirai T., Komazawa I., "Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid", *Hydrometallurgy* **64**, 35–42 (2002).
- 14) Kamio E., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K., "Sorption behavior of Ga(III) and In(III) into a microcapsule containing long-chain alkylphosphonic acid monoester", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 2266-2272 (2005).
- 15) Yang W.W., Luo G.S., Gong X.C., "Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336", *Separation and Purification Technology* **43**, 175–182 (2005).
- 16) Ochoa N.A., Illanes C., Marchese J., Basualto C., Valenzuela F., "Preparation and characterization of polymeric microspheres for Cr(VI) extraction", *Separation and Purification Technology* **52**, 39–45 (2006).
- 17) Valenzuela F., Yazdani-Pedram M., Araneda C., Basualto C., Kamio E. and Kondo K., "Zn(II) and Cu(II) uptake from acid solutions with microcapsules containing a nonspecific alkyl phosphonic extractant", *J. Chil. Chem. Soc.* **50**, 711-714 (2005).
- 18) Kamio E., Fujiwara Y., Matsumoto M., Valenzuela F. and Kondo K. "Investigation on Extraction Rate of Lanthanides with Extractant-Impregnated Microcapsule" *Chemical Engineering Journal*, **139**, 93-105 (2008).
- 19) Kamio E., Matsumoto M. and Kondo K., "Extraction mechanism of rare metals with microcapsules containing organophosphorus compounds", *Journal of Chemical Engineering*, **35**, 178-185 (2005).
- 20) Ali Khan Rao R., Ali Khan M., "Removal and recovery of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from single and multimetal systems by batch and column operation on neem oil cake (NOC)", *Separation and Purification Technology*, **57**, 394–402 (2007).

- 21) Kondo K., Matsumoto M. and Kamio E., "Kinetic investigation of metal sorption into a microcapsule", Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University.
- 22) Kiyoyama S., Yonemura S., Yoshida M., Shiomori K., Yoshizawa H., Kawano Y., Hatate Y., "Extraction rate of palladium using divinylbenzene microcapsules containing tri-n-octylamine as the extractant", *Reactive & Functional Polymers*, **67**, 522–528 (2007).
- 23) Vogel A. "Química Analítica Cuantitativa", **1**, 351-354 (1960).
- 24) Cortina J. L., Miralles N., A. Sastre M., Aguilar M., "Solid-liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorus compounds immobilized on to Amberlite XAD2", *Hydrometallurgy*, **37**, 301-322 (1995).
- 25) Sato Y., Valenzuela F., Tsuneyuki T., Kondo K., Nakashio F., "Extraction equilibrium of molybdenum (VI) with 2-ethyl-hexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **20**, 317-321 (1987).
- 26) Bruce RL, Broadwood NV. "Kinetics of wool dyeing with acid dyes", *Textile Research Journal*, **70(6)**, 525-531 (2000).
- 27) Chairat M., Rattanaphani S., Bremner J. B., Rattanaphani V., "Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton" *Dyes and Pigments*, **76**, 435-439 (2008).
- 28) I-Hsien Lee, Yu-Chung Kuan, Jia-Ming Chern, "Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **38** 71–84 (2007).
- 29) Araneda C., Fonseca C., Sapag J., Basualto C., Yazdani-Pedram M., Kondo K., Kamio E., Valenzuela F., "Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto microcapsules prepared by copolymerization of ethylene glycol dimethacrylate with styrene", *Separation and Purification Technology*, aceptado para publicación (2008).
- 30) Malkoc E., Nuhoglu Y., "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*", *Chemical Engineering and Processing* **46**, 1020–1029 (2007).
- 31) Vasconcelos H., Fa´vere V., Goncalves N., Laranjeira M., "Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions", *Reactive & Functional Polymers* **67**, 1052–1060 (2007).

- 32) Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., “Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions”, *Chemical Engineering and Processing* (2007).
- 33) Gök Ö., Özcan A., Erdem B., Safa Özcan A., “Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317** 174–185 (2008).
- 34) Vargas F. Tesis de Pregrado Universidad de Chile, “Estudio comparativo de un sistema de extracción de metales desde soluciones acuosas ácidas mediante membranas líquidas emulsificadas y mediante microencapsulación de extractantes”, Proyecto Fondecyt N° 1040567 (2007).
- 35) Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J. and Valenzuela F., “Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, **17**, 1347-1354 (2006).