



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA

QUÍMICA

Laboratorio de Operaciones Unitarias

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

JUAN JOSÉ CABRERA BUGUEÑO

“DESCONTAMINACIÓN DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA POR
MEDIO DE MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIFICADAS EN UN
REACTOR DEL TIPO CELDA AGITADA DE TRANSFERENCIA (CTA)”

DIRECTORES DE TESIS:

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA

PROFESOR PATROCINANTE:

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA

2004

AGRADECIMIENTOS

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

RESUMEN

El propósito general de esta Memoria se inserta en el marco del Proyecto Fondecyt N° 1040567 cuyo objetivo general es recuperar o remover en forma práctica y eficiente los contenidos de los metales pesados cobre y cinc existentes en soluciones acuosas ácidas diluidas de tipo natural o generadas en la actividad industrial y minera del país, mediante un proceso basado en la moderna tecnología de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE). Específicamente en esta etapa del estudio se requería obtener información básica y fundamental respecto al equilibrio y la cinética de extracción y relativa a parámetros de transferencia de masa que rigen el mecanismo de transporte de los metales en la MLE. Con este fin se realizaron experimentos de transporte en una Celda de Transferencia Agitada (CTA) empleando soluciones preparadas en laboratorio que simulan las de origen industrial.

Se estudió la estabilidad de la membrana en la CTA, observando y midiendo la eventual ruptura de la emulsión en función de las variables que afectan al proceso, incluido el uso de compuestos tensoactivos adecuados. Se realizó un estudio de optimización de las variables que afecta el transporte de los metales en la Celda de Transferencia Agitada.

La celda de transferencia agitada diseñada para este estudio resultó ser adecuada, logrando obtener una interfase clara entre la fase de alimentación y la emulsión primaria, lo que permitió definir el área interfacial del proceso y disminuir fenómenos de ruptura de emulsión.

Respecto a la influencia de las variables químicas que afectan la extracción y el flujo de Cu(II) con el extractante transportador LIX-860 N-IC y el del ion Zn(II) con D2EHPA a través de la membrana líquida, se puede indicar que el transporte de ambos iones se beneficia con el aumento de la concentración del extractante en la fase orgánica y con el aumento del pH de la fase acuosa de alimentación lo que señalaría que la reacción de extracción entre el metal y el transportador ocurriría en la interfase que separa la solución acuosa alimentadora y la emulsión primaria. La velocidad inicial de extracción aumentó con el incremento de la concentración del metal a extraer en dicha interfase. La concentración del agente de retroextracción (H_2SO_4) en la fase acuosa interna aceptora del

metal, no presentó un efecto marcado indicando la limitada influencia que tiene esta etapa sobre la velocidad global del proceso.

A su vez, se observó que aumenta la extracción de cobre y de cinc a medida que se aumenta la velocidad de agitación en la celda de transferencia hasta cierto valor (40 rpm) tras lo cual el transporte del metal se hace independiente de esta variable. Se requiere además una razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna de 2,0. Ambas condiciones en la emulsión primaria aseguran un adecuado movimiento de las gotas de la fase acuosa interna lo que beneficia el fenómeno de transporte del metal en la MLE.

Una mayor velocidad de agitación en la preparación de la emulsión y del sistema alimentación-emulsión primaria en la celda de transporte agitada generó gotas de la emulsión de menor tamaño, incrementando por tanto el área interfacial para la reacción del extractante con el metal, por aumento de los sitios de reacción. Sin embargo, una excesiva velocidad de agitación produciría fenómenos de coalescencia y ruptura de los glóbulos de la emulsión tornándola inestable.

Se proponen probables reacciones químicas de los iones metálicos a extraer con los respectivos extractantes transportadores utilizados.

Finalmente es posible indicar que los resultados presentados en este estudio señalan lo promisorio de esta tecnología de Membrana Líquida Emulsionada (MLE) en el tratamiento de efluentes industriales y soluciones naturales diluidas que contienen metales pesados. A partir de dichos resultados, se está trabajando en un mecanismo de transporte del metal en la MLE, el cual considera un fenómeno de transferencia de masa con reacción química.

SUMMARY

Decontamination of acid mine drainages by using an emulsified liquid membrane in a stirring transfer cell-type reactor.

The general purpose of this Thesis is inserted in the development of the Research Project FONDECYT N° 1040567, whose objective is the practical and efficient recovery or removal of contents of copper and zinc existent in natural or waste dilute acid aqueous solutions by means of the novel process based on emulsified liquid membrane (ELM).

Specifically in this step of the study is required to obtain basic and fundamental information with respect to the equilibrium and kinetics extraction and related with mass transfer variables that govern the metal transport mechanism in the ELM. With this aim, experiments were carried out in a stirring transfer cell-type reactor using synthetic aqueous solutions prepared in laboratory which simulate those of industrial origin.

It was studied the membrane stability at the transfer cell, being observed and measured the eventual break down of emulsion as a function of the variables that affect the process, including the employment of an appropriate surfactant compound. It was accomplished an optimization study of all variable that influence the transport of metals through the membrane in the stirring cell.

This stirring transfer cell designed for this study was adequate being achieved a neat and clear interface between the aqueous feed solution and the primary emulsion, which let to define the interfacial area for the process and diminish emulsion break down troubles.

The extraction and flux of copper with the oximic carrier (LIX-860 N-IC) and that of zinc with D2EHPA through the membrane were enhanced as the carrier extractant concentration in the organic phase were increased. The same effect presented the rise of pH of aqueous feed. Both facts are indicating that the extraction reaction between the metals and the carriers would occur in the interface that separates the feed and the primary emulsion. Furthermore, the initial extraction rate increased with the increment of metals content to be uptaken in such interface. The concentration of sulfuric acid (back-extraction agent) in the acceptor inner aqueous phase did not present any marked effect on transport indicating the limited influence that this step has on the global rate of process.

Moreover, it was observed that the metals extraction is enlarged as the stirring speed in the transfer cell is increased as far as 40 rpm and that over this value the transport of metals become independent of this variable. It is also required use a volume rate V_{org}/V_{ac} inner of 2.0. Both conditions in the primary emulsion assure an adequate movement of inner aqueous phase droplets which improve the transport of metals in the ELM.

A higher stirring speed to prepare the primary emulsion and in the transfer cell generated emulsion globules of smaller size, being in this way increased the interfacial area for the chemical reaction between the carrier extractant and metals, due to the augment of reaction sites. However, an excessive increment of stirring speed would produce coalescence of emulsion droplets and break down of emulsion globules turning it unstable.

Probably extraction chemical reactions between the extractant and metals are proposed. Finally, it is possible to indicate that the results shown in this study are indicating how promissory is the ELM technology for treatment of dilute industrial effluents and natural solutions containing heavy metal ions. From these results, a metal transport mechanism through the membrane is being analyzed which considers a mass transfer-with chemical reaction model.

INDICE GENERAL

1.	INTRODUCCION.....	1
	1.1 Aspectos Generales.....	1
	1.2 Membranas Liquidas Emulsificadas MLE.....	2
	1.3 Fundamentación Teórica.....	3
2.	OBJETIVOS.....	6
	2.1 Objetivo General.....	6
	2.2 Objetivos Específicos.....	6
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	7
	3.1 Materiales.....	7
	3.1.1 Fase Orgánica.....	7
	3.1.2 Soluciones Acuosas.....	9
	3.2 Equipos e Instrumentos.....	10
	3.3 Procedimiento Experimental.....	12
4.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	14
	4.1 Experimentos de Extracción de cobre.....	14
	4.1.1 Efectos de la velocidad de agitación en la celda de transferencia agitada.....	14
	4.1.2 Efecto de la razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna en la emulsión primaria.....	15
	4.1.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la solución de retroextracción.....	16

4.1.4 Efecto de la concentración del extractante en la MLE sobre la extracción del metal.....	17
4.1.5 Efecto del pH de la alimentación acuosa sobre la extracción del metal.....	20
4.1.6 Efecto de la concentración inicial de cobre en la alimentación sobre su extracción.....	23
4.2 Experimentos de Extracción de cinc.....	26
4.2.1 Efectos de la velocidad de agitación en celda de transferencia agitada.....	26
4.2.2 Efecto de la razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna en la emulsión primaria.....	27
4.2.3 Influencia de la concentración de H_2SO_4 en la solución de retroextracción.....	28
4.2.4 Efecto del pH de la alimentación acuosa sobre la extracción de cinc.....	30
4.2.5 Efecto de la concentración del extractante en la MLE sobre la extracción de Zn(II).....	32
4.2.6 Efecto de la concentración inicial de cinc en la alimentación sobre su extracción.....	35
4.3 Discusión y análisis de los resultados.....	38
5. CONCLUSIONES.....	46
6. BIBLIOGRAFIA.....	49

1. INTRODUCCION

1.1 Aspectos Generales

Es habitual en la práctica hidrometalúrgica e industrial en general, la necesidad de concentrar metales que se encuentran diluidos en las soluciones que los contienen, tanto del punto de vista metalúrgico para lograr la recuperación de ciertos valores metálicos de interés, como desde el punto de vista ambiental con el propósito de removerlos y cumplir así con las regulaciones vigentes. Esa es, por ejemplo, la situación de las denominadas “**aguas de drenajes ácidos de mina**”¹⁻³⁾, de muchas soluciones de descarte de procesos de lixiviación química y bacteriana⁴⁻⁵⁾ y también, en general de todo tipo de “**aguas residuales de procesos de manufactura industrial**” (“**Riles**”)⁶⁻⁷⁾. Muchos de los metales encontrados en este tipo de aguas, hacen que este tipo de soluciones se puedan constituir en una fuente para la obtención de metales valiosos y escasos. Por otro lado, el contenido de estos metales en solución pueden representar un peligro ambiental dada su toxicidad. Sin embargo, en este tipo de soluciones las concentraciones de estos iones metálicos son bajas, lo que dificulta técnica y económicamente su remoción y/o recuperación al emplear las tecnologías hoy disponibles como son por ejemplo la precipitación química⁸⁾ y el intercambio iónico con resinas sólidas (IX)⁹⁾, las que a menudo presentan variadas dificultades. Otra de las alternativas más interesantes es el uso de los procesos de extracción por solventes convencionales (SX), la cual no esta exenta de dificultades de operación.¹⁰⁻¹¹⁾

La necesidad de introducir nuevas tecnologías en este campo es urgente. Entre las más promisorias se encuentra el uso de las **Membranas Líquidas Emulsificadas** (señaladas en adelante como **MLE**) estabilizadas con el uso de sustancias tensoactivas o surfactantes adecuadas. En particular su utilización sería muy atractiva para la extracción y/o remoción de metales desde soluciones diluidas. Quién primero las estudió fue Li y colaboradores y a quién se le adjudica su invención. ¹²⁾ Esta promisoría técnica ha progresado en gran medida en los últimos años, incluyendo trabajos en membranas líquidas de soporte sólido.¹³⁻²²⁾

1.2 Membranas Líquidas Emulsificadas MLE

Las MLE son preparadas formando una emulsión de dos fases inmiscibles entre sí (emulsión primaria) la cual luego se dispersa en una tercera fase, que corresponde a la de alimentación y que contiene los metales a recuperar o remover. Por tanto, corresponde a una emulsión del tipo “agua en aceite en agua” conocidas como doble emulsión W/O/W. Las ventajas fundamentales de las MLE respecto a los procesos SX convencionales reside en que las operaciones de extracción y retroextracción (*stripping*) son combinadas en un sólo proceso y la de requerir un volumen de solvente orgánico muchísimo menor. Tal como se observa en la Figura 1, la solución de retroextracción (denominada comúnmente fase acuosa interna y que constituye la fase acuosa aceptora de los metales) y la fase orgánica (extractante transportador en diluyente orgánico) son emulsificadas mediante una alta velocidad de agitación hasta el punto de formar muy pequeñas gotas de la fase acuosa interna dispersas o encapsuladas en el solvente orgánico. Este debe contener un reactivo convencional SX, escogido en forma selectiva o colectiva para uno o más metales, de acuerdo a las isotermas de extracción, el cual facilita la migración del metal a través de la membrana orgánica al actuar como transportador (“*carrier*”).

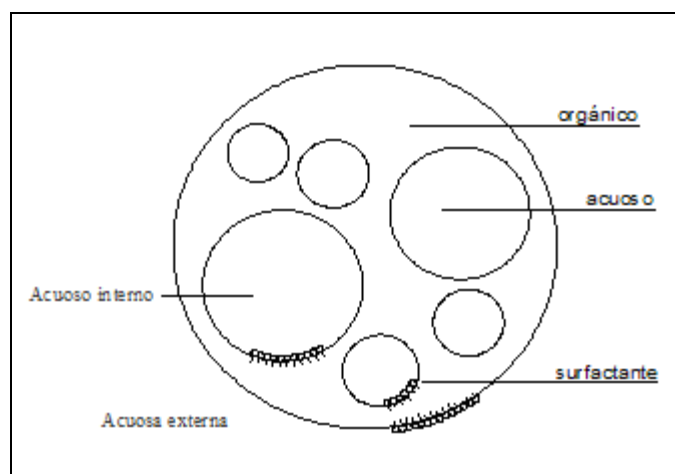


Figura 1: Esquema de los glóbulos de la doble emulsión

La solución orgánica debe ser inmisible con ambas soluciones acuosas (alimentación y retroextracción) de modo que la emulsión sea estable. Normalmente se le debe adicionar un

agente superficialmente activo (tensoactivo o surfactante), el cual se emplea para estabilizar aún más la emulsión.²³⁻²⁵⁾ Como es conocido, estos compuestos que se ordenan en la superficie de la gota o glóbulo de la membrana emulsionada, poseen una cabeza polar hidrofílica la cual se orienta al interior de las fases acuosas, y su “cola” apolar lipofílica constituida por largas cadenas alquílicas, orientada al interior de la gota orgánica²⁶⁾.

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

El empleo de extractores de MLE ofrecería, entre otras ventajas con respecto a los extractores convencionales (SX), principalmente la de provocar un enorme ahorro en el inventario de solvente, normalmente caros, al ser necesario emplear un reducidísimo volumen de él, dada la operación simultánea de las etapas de extracción y de retroextracción, lo que también provoca un ahorro en el tamaño de la etapa de extracción de la planta.

1.3 Fundamentación Teórica

La extracción de iones metálicos mediante MLE se rige por un proceso de transferencia de masa con reacción química, de acuerdo al siguiente mecanismo:

Mecanismo Químico

Etapa I: El metal reaccionaría químicamente en la etapa de extracción con la molécula extractante transportadora de acuerdo al tipo de especie que el ion metálico esté formando en solución acuosa y a la funcionalidad del extractante.

Etapa II: Producida la formación de la especie compleja metal-extractante en la fase orgánica, su ruptura ocurriría en la interfase de *stripping* en una etapa de retroextracción siguiendo un mecanismo coherente con la reacción de extracción (Etapa I).

Desde el punto de vista del fenómeno de transferencia de masa involucrado, los iones metálicos son separados y concentrados desde la fase acuosa externa (alimentación) hacia la fase acuosa interna aceptora en la emulsión Aceite en Agua (O/W), de acuerdo al siguiente mecanismo ilustrado en la Figura 2.

- 1) Difusión de los iones metálicos hacia la superficie externa de los glóbulos de la emulsión.
- 2) Formación del complejo metal/extractante transportador mediante reacción interfacial en la interfase externa, de acuerdo a la Etapa I del mecanismo químico (reacción de extracción).
- 3) Difusión del complejo metal-extractante (MR_2) al interior de la fase membrana líquida.
- 4) Ruptura del complejo metal-extractante en la interfase interna de las gotas acuosas de la emulsión O/W, de acuerdo a la Etapa II del mecanismo químico (reacción de retroextracción) y difusión del extractante (HR) descargado del metal hacia la interfase externa.
- 5) Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa interna

El esquema que se muestra en la Figura 2 asume metal catiónico sulfatado y extractante ácido HR

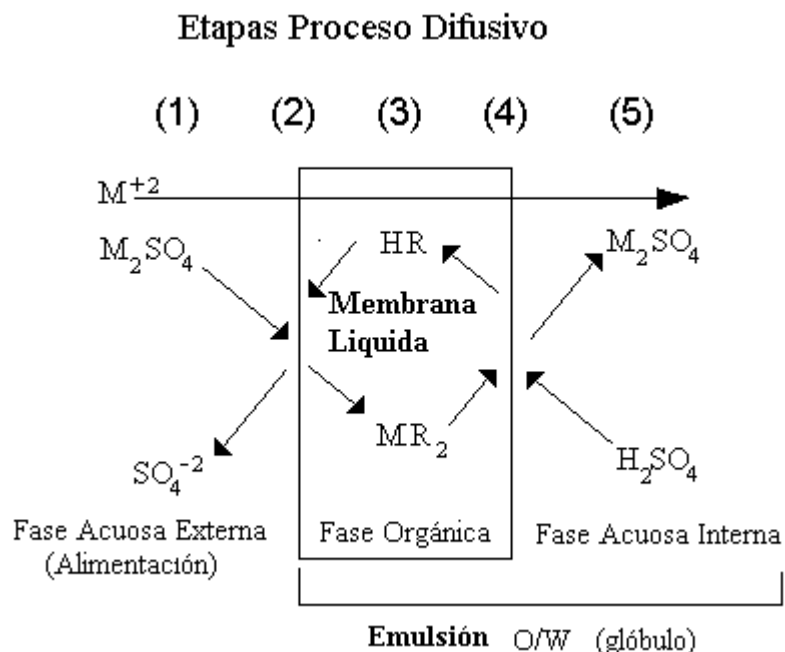


Figura 2: Representación esquemática de la permeación del metal en la MLE

Se asume que el transporte (separación) selectivo del metal ocurriría en la etapa 2 del mecanismo de transferencia de masa. Si se escogen acertadamente extractantes transportadores muy afines hacia los metales de interés, los iones de estos permearán selectivamente hacia la fase acuosa aceptora (interna de *stripping*), contra un gradiente de concentración, lo que se denomina “transporte facilitado”. Si además ocurre en sentido inverso, el transporte de otras especies (Ej. H^+ , OH^- , aniones, etc.) se denomina “transporte acoplado”²⁷⁾, situación que es la normal al emplear moléculas extractantes que funcionan mediante intercambio iónico. Es claro que el éxito del proceso pasa por conocer la especiación química en solución acuosa de los metales a extraer, lo que define el tipo de extractante a usar en la MLE.

Esta memoria se inserta en el primer año de desarrollo del proyecto FONDECYT N° 1040567²⁸⁾ que hoy se desarrolla en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de nuestra Facultad, el cual tiene como propósito aplicar esta tecnología en la remoción y recuperación de metales pesados desde aguas ácidas residuales industriales y/o de origen natural.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General.

El objetivo general de esta Memoria reside en recuperar o remover en forma práctica y eficiente los contenidos de los metales pesados cobre y cinc existentes en soluciones acuosas ácidas diluidas generadas en forma natural y en soluciones residuales originadas en la actividad industrial y minera del país, mediante un proceso basado en la moderna tecnología de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE).

2.2 Objetivos Específicos.

- 1) Obtener información básica y fundamental respecto al equilibrio y la cinética de extracción y relativa a parámetros de transferencia de masa que rigen el mecanismo de transporte de los metales en la MLE mediante la realización de experimentos con cada una de las soluciones a probar en una Celda de Transferencia Agitada (CTA), diseñada especialmente para dichos propósitos.
- 2) Verificar la estabilidad de la membrana en la CTA, observando y midiendo la eventual ruptura de la emulsión en función de las variables que afectan al proceso, incluido el uso de compuestos tensoactivos adecuados.
- 3) Lograr una nítida interfase entre la solución acuosa de alimentación y la emulsión primaria, de forma de obtener una área interfacial conocida que permita determinar información relativa a parámetros de transporte.
- 4) Realizar un estudio de optimización de las variables que afecta el transporte de los metales en la celda de Transferencia Agitada.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En el desarrollo de esta memoria se utilizaron diferentes soluciones las que se describen a continuación.

3.1.1 Fase Orgánica

Se utilizaron los extractantes orgánicos LIX-860 N-IC y D2EHPA para los experimentos de extracción de cobre y cinc respectivamente. Como diluyente de estos extractantes para preparar la fase orgánica se utilizó kerosén de aviación de Esso-Chile y para estabilizar la emulsión se empleó el agente tensoactivo comercial Span-80.

- **LIX-860 N-IC:** Fue empleado como extractante transportador de cobre. Presenta como sustancia activa el compuesto 5-nonilsalicilaldoxima cuya fórmula molecular es $C_{16}H_{25}O_2N$. Es un líquido transparente de color ámbar, de masa molar 263,38 g/mol y su densidad es de $0,965 \text{ g/cm}^3$. Fue provisto por Cognis Chile S.A. Su estructura se observa en la Figura 3.

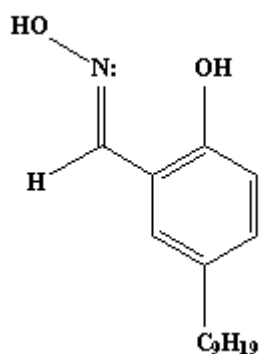


Figura 3: Fórmula estructural del extractante LIX-860 N-IC.

- **D2EHPA:** Ácido di(2-etilhexil)fosfórico. Fue empleado como extractante transportador de cinc. Su fórmula molecular corresponde a $C_{16}H_{35}O_4P$. Es un líquido incoloro, de masa molar 322,4 g/mol, siendo su densidad de 0,96 g/cm³. La muestra utilizada en este estudio fue adquirida a la empresa SIGMA. Su estructura se observa en la Figura 4.

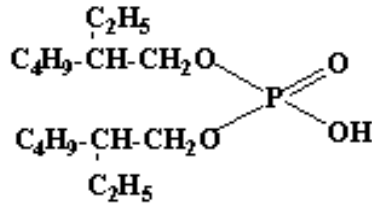


Figura 4: Fórmula estructural del extractante D2EHPA.

- **Span-80:** Es un surfactante comercial del tipo no iónico, utilizado para estabilizar la membrana líquida. La muestra empleada en este estudio se adquirió en la compañía Munich Ltda., cuyo principio activo es el éster monooleato de sorbitan, cuya fórmula molecular es $C_{24}H_{44}O_6$. Este reactivo es de color amarillo y se encuentra al estado líquido a 25°C, su masa molar es de 428,60 g/mol y su densidad absoluta es de 1,08 g/cm³ a 25°C. Es insoluble en agua y soluble en fase orgánica, presentando un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3. Este compuesto se sitúa en la interfase de la emulsión, estando constituido por una pequeña cabeza polar con grupos hidroxilos y por una larga cadena alifática hidrocarbonada, que favorece la solubilidad en la fase orgánica, requisito fundamental para poder utilizarlo en MLE. Su estructura se observa en la Figura 5.

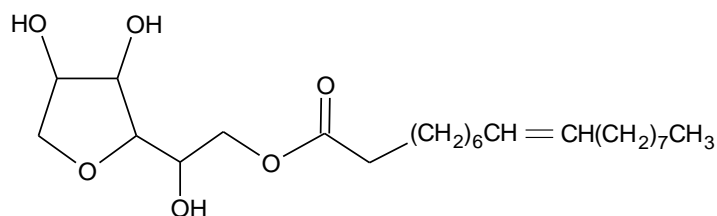


Figura 5: Estructura del tensoactivo Monooleato de Sorbitan

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

3.1.2 Soluciones Acuosas

Las soluciones acuosas utilizadas en este estudio corresponden a soluciones ácidas de cobre y cinc sintéticas que simulan aguas reales de drenajes ácidos de minas. El rango de concentraciones de los metales que contiene y su pH fueron ajustados a condiciones similares de una muestra real. Estas soluciones fueron ocupadas como fase acuosa externa de alimentación. Como agente de retroextracción se emplearon soluciones concentradas de ácido sulfúrico conformando la fase acuosa externa.

- **Solución de cobre:** Fue preparada con CuSO₄·5H₂O Merck de calidad p.a. de masa molar de 249,68 g/mol. Su pH fluctuó entre 1 y 4, el cual fue ajustado con ácido sulfúrico.

- **Solución de cinc:** Fue preparada con $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Merck de calidad p.a. que presenta masa molar de 287,55 g/mol. Su pH fluctuó entre 1 y 5, el cual fue ajustado con ácido sulfúrico.
- **Soluciones de patrones estándares:** Para la preparación de los distintos estándares utilizados en la metodología de espectrofotometría de absorción atómica se emplearon reactivos Titrisol Merck de 1000 mg de cada metal (Cu y Zn). También se utilizaron patrones de pH.

3.2 Equipos e Instrumentos

Las cantidades de reactivo de cobre y cinc se masaron en una balanza “Precisa 125 A”, modelo 300-9251/F, Suiza.

La extracción de cobre y cinc en sistemas MLE, se realizó en una celda de vidrio, la cual tiene una altura de 13,02 cm y 5,90 cm de diámetro, 2 deflectores que se ubican en la zona de la fase acuosa de alimentación, y la cual posee un tubo de toma muestra lateral, a través de la cual se extrajo cada cierto tiempo muestra de la solución refino. El sistema fue agitado mecánicamente con un equipo Ika-Werk RW 20, el cual posee dos impulsores de turbinas de 6 paletas cada uno que giran en sentido contrario y que permite la formación de un área de reacción interfacial conocida y constante, esto se muestra en la Figura 6. Todo este sistema fue mantenido a una temperatura de 30°C a través de un baño termorregulado Memmert D-91126.

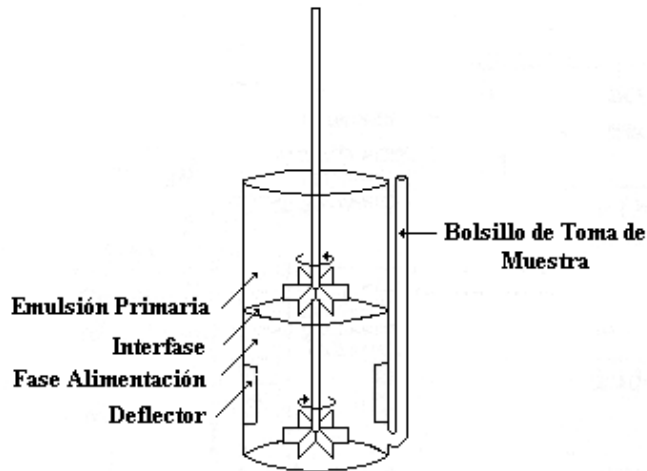


Figura 6: Celda de Transferencia Agitada.

En la formación de la emulsión primaria, se utilizó un agitador digital OMNI, del tipo ultrasónico de alta cizalla que permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño, lo que permite obtener gotas de la fase de retro extracción (*stripping*) del orden de 0,5-100 μ m.

La determinación de las concentraciones de cobre y cinc tanto de las muestras de la alimentación como de las soluciones refino se realizaron en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A) Perkin Elmer 3110, con llama aire/acetileno. Los metales se cuantificaron en la alimentación y refino a una longitud de onda de 324,8 nm y 213,9 nm para cobre y cinc, respectivamente. Se utilizaron soluciones estándar de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L para la curva de calibración de cobre y soluciones estándar de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 y 0,9 mg/L para la curva de calibración de cinc.

Para la determinación de pH de las soluciones acuosas se empleó un medidor de pH OAKTON, provisto de un electrodo Ag/AgCl de vidrio con control de temperatura.

3.3 Procedimiento Experimental

El experimento de extracción consiste fundamentalmente en contactar la emulsión primaria formada por la fase orgánica y la solución de *stripping* con la solución de alimentación, de la cual se extraen pequeñas porciones de muestra cada cierto tiempo para seguir el avance del proceso de extracción del metal.

La emulsión primaria se preparó por agitación mecánica vigorosa de la fase acuosa de retroextracción con la fase orgánica, que esta compuesta por el extractante y el tensoactivo disuelto en kerosén. Para esto se utilizó un agitador digital OMNI el que permite la dispersión de la fase acuosa interna en la fase orgánica, produciendo una emulsión con pequeñas gotas. En los experimentos se utilizaron 40 mL de fase orgánica y 20 mL de solución de *stripping*. Además, fueron estudiadas otras razones en volúmenes orgánica/acuosa de *stripping*.

El aparato experimental consistió en una celda de transferencia agitada inmersa en un baño de agua a 30°C. La celda de transferencia consta de 2 compartimentos: uno para la emulsión y otro para la solución acuosa externa o alimentación, zona en la cual se dispusieron dos deflectores. La zona de emulsión es de 50 mL y el compartimiento para la fase acuosa de alimentación con un volumen de 170 mL, al que corresponde un área interfacial de 27,34 cm².

Primero, se tomó una medida de 170 mL de la solución de alimentación y se colocó en la celda de transferencia. A continuación, un volumen de la fase de emulsión de 50 mL fue transferido cuidadosamente a la celda sobre la solución de alimentación, teniendo cuidado de no perturbar la interfase. Ambos volúmenes, el de la emulsión y el de la alimentación ácida previamente fueron acondicionados en otro baño, a temperatura constante. Ambas fases en sus compartimentos fueron agitadas a velocidad constante, con un agitador Ika-Werke RW20, adaptado para agitar ambas fases en direcciones opuestas dejando una interfase plana y constante para el experimento. La velocidad de agitación fue controlada por un contador de velocidad digital IKA-Tron DZM 1.

A intervalos específicos, y con el propósito de medir la tasa de extracción de cobre o cinc, se tomaron pequeñas muestras de la solución acuosa externa, a través de un tubo conectado

directamente con la fase inferior de alimentación. Las concentraciones de los metales fueron medidas por la técnica de E.A.A.

Se estudió la influencia del pH sobre el transporte de los metales en CTA, el contenido de metal en la solución ácida de alimentación, la concentración de ácido sulfúrico en la fase acuosa de *stripping* y la concentración de extractante en la fase orgánica. El efecto de variar la velocidad de agitación en la celda de transferencia y cambiar la razón de volumen orgánico/volumen acuoso también fue analizado.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha dividido la exposición de los resultados experimentales alcanzados de acuerdo al siguiente orden: experimentos de extracción de cobre y experimentos de extracción de cinc.

4.1 Experimentos de Extracción de cobre.

4.1.1 Efectos de la velocidad de agitación en la celda de transferencia agitada.

Se procedió a realizar experiencias de extracción a 0, 40, 50, 60, 70, 80 rpm. Durante los experimentos se tomaron muestras del refino obtenido a 5, 15, 30, 60 minutos, con el propósito de medir la disminución de la concentración del ion Cu^{+2} en refino y así poder expresar el avance del proceso en porcentaje de extracción.

Se intentó realizar experimentos a mayores velocidades de agitación, las que no resultaron adecuadas dada la distorsión que ocurre en la interfase alimentación/emulsión, que impide conocer el área de transferencia del metal.

Con las concentraciones de las muestras obtenidas a los distintos tiempos fue posible calcular los valores del porcentaje de extracción en tanto por uno, E, de acuerdo con:

$$E = \frac{(C_{M0} - C_M)}{C_{M0}} \quad [1]$$

donde C_{M0} y C_M representan el contenido inicial del metal en la solución de alimentación acuosa y su contenido en el refino, respectivamente.

Los resultados del experimento se muestran en la Figura 7, en el cual se grafica el grado de extracción de cobre a las distintas velocidades de agitación (N) en la CTA estudiadas y a los distintos tiempos en que fueron tomadas las muestras. Se observa en la figura que a medida que se aumenta la velocidad de agitación en la celda de transferencia hasta alrededor de 40 rpm, aumenta la extracción de cobre tras lo cual el transporte del metal se hace prácticamente constante hasta los 70 rpm. Sobre dicho valor, la extracción del metal es prácticamente independiente de esta variable bajo las condiciones químicas estudiadas, lo

que estaría indicando que en estas condiciones existe la suficiente y apropiada movilidad de las gotas de la fase acuosa interna en la fase emulsión. No fue posible obtener una interfase estable y clara por sobre 80 rpm como valor de agitación entre la alimentación y la emulsión primaria. Tal como se ha indicado, en estos experimentos no ocurre un completo mezclado entre ambas fases, sólo interesa estimar el área interfacial para medir parámetros de transporte y evitar un grado alto de ruptura de la emulsión.

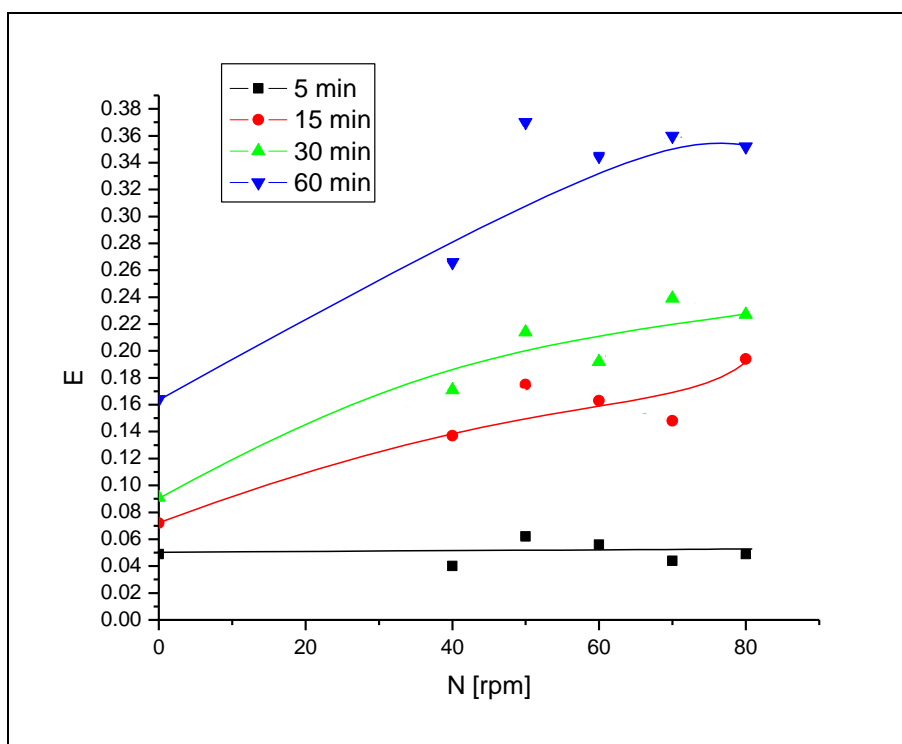


Figura 7: Efecto de la velocidad de agitación en la CTA sobre la extracción del metal.

4.1.2 Efecto de la razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna en la emulsión primaria.

Con el propósito de determinar el efecto que produce sobre el transporte del metal, la razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna para preparar la emulsión primaria, se diseñaron una serie de corridas experimentales en las cuales se varió dicha razón en volumen entre los valores 1/1 a 9/1, extrayéndose muestras del refino a 5, 15, 30, 60 min. En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos al medir la influencia de la razón en volumen indicada. En ella se han

graficando los resultados obtenidos en aquellos experimentos en que se obtuvo una emulsión estabilizada. Se observa que el grado de extracción del metal es independiente cuando se emplea una razón V_{org}/V_{vac} por sobre el valor de 2,0. Un funcionamiento deficiente de la MLE se observó en experimentos realizados con una razón cercana o inferiores a 1,0, si bien se midió un grado de extracción mayor. Entre otras dificultades, ocurre una inversión de fases en la celda de transferencia, la emulsión se desplaza al compartimiento inferior y la solución de alimentación al superior. Bajo estas condiciones se observó también un reducido movimiento de las gotas de la fase acuosa interna. De acuerdo a esto, se decidió emplear una razón V_{org}/V_{vac} de 2,0 en todos los experimentos siguientes.

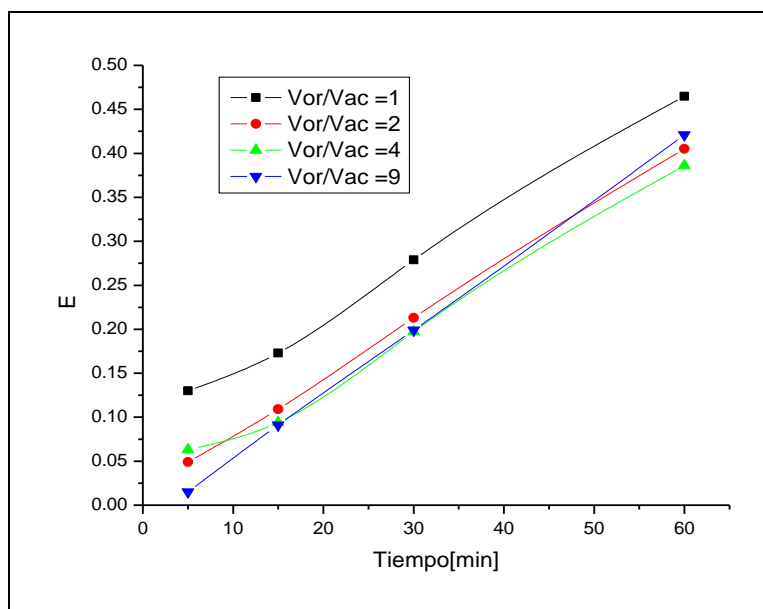


Figura 8: Influencia de la razón V_{org}/V_{vac} en la emulsión primaria sobre la extracción de cobre.

4.1.3 Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la solución de retroextracción.

Para determinar el efecto que produce la concentración de H_2SO_4 en la solución de *stripping* en relación a la extracción de Cu^{+2} , se procedió a realizar diferentes experiencias de extracción variando el contenido de este ácido en un rango entre 10 a 300 g/L en la solución acuosa interna o de *stripping*, tomándose muestras del refinado a 5, 15, 30, 60 minutos de iniciado el proceso. Con las concentraciones de las muestras obtenidas fue

posible calcular los valores de porcentaje de extracción en tanto por uno, E, para luego graficar en la Figura 9 los resultados obtenidos. En la Figura 9 se aprecia que la extracción de cobre aumenta levemente al aumentar la concentración del ácido en la solución de retroextracción, en particular a mayores tiempos de proceso. Sin embargo, este efecto es prácticamente nulo en condiciones iniciales de extracción, lo que manifiesta el efecto reducido de esta etapa de *stripping* sobre el equilibrio y la velocidad global del proceso. Sin embargo, y tal como ha sido establecido en nuestros trabajos previos, es absolutamente necesario asegurar un buen gradiente de concentración de acidez entre ambas fases acuosas, externa e interna, para asegurar un buen transporte del metal a través de la membrana líquida, la cual actúa en la práctica como una bomba química.

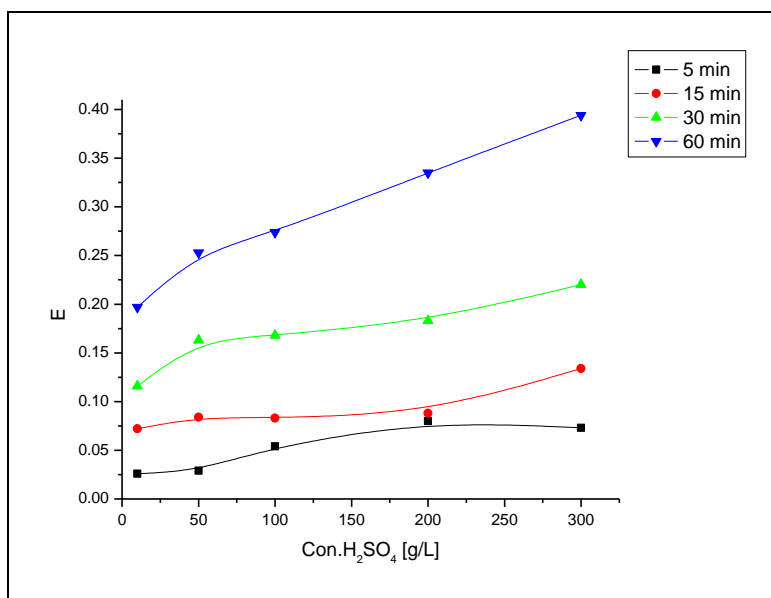


Figura 9: Efecto de la concentración de [H₂SO₄] en la fase acuosa interna sobre el transporte del metal.

4.1.4 Efecto de la concentración del extractante en la MLE sobre la extracción del metal.

Para determinar el efecto de la concentración del extractante sobre el transporte de Cu(II) en la membrana líquida, se realizaron diferentes experimentos variando la concentración de la molécula transportadora en diferentes condiciones de acidez en la fase acuosa de

alimentación, tomándose muestras a 1, 2, 3, 5, 15, 30, 60 minutos de iniciada la experiencia. En la fase orgánica la concentración de LIX-860 N-IC varió en valores entre 1 a 10 % p/p, manteniendo constante la concentración de surfactante en un 2% utilizando kerosén como solvente.

En las Figuras 10 y 11 se presentan los resultados de la variación del grado de extracción del metal en el tiempo, empleando soluciones acuosas de alimentación de pH 2 y 4, respectivamente.

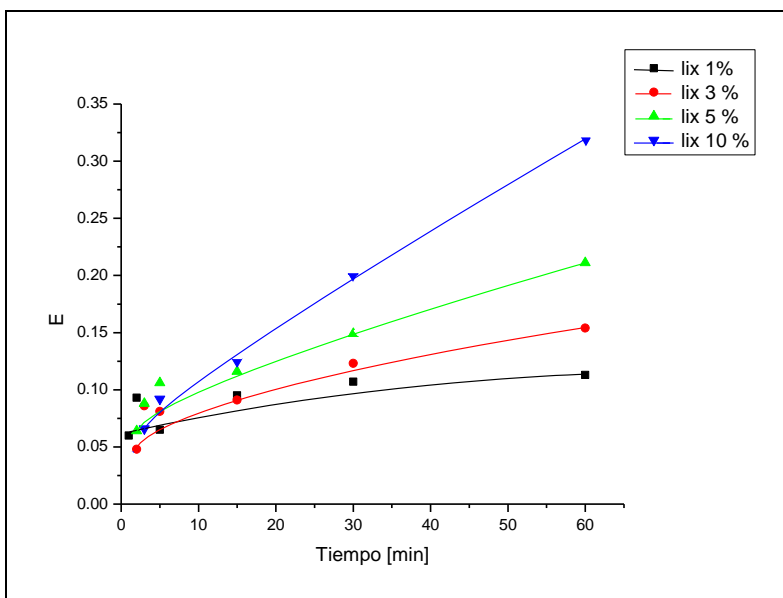


Figura 10: Influencia del contenido del extractante LIX-860 N-IC sobre la extracción de Cu(II) a pH 2.

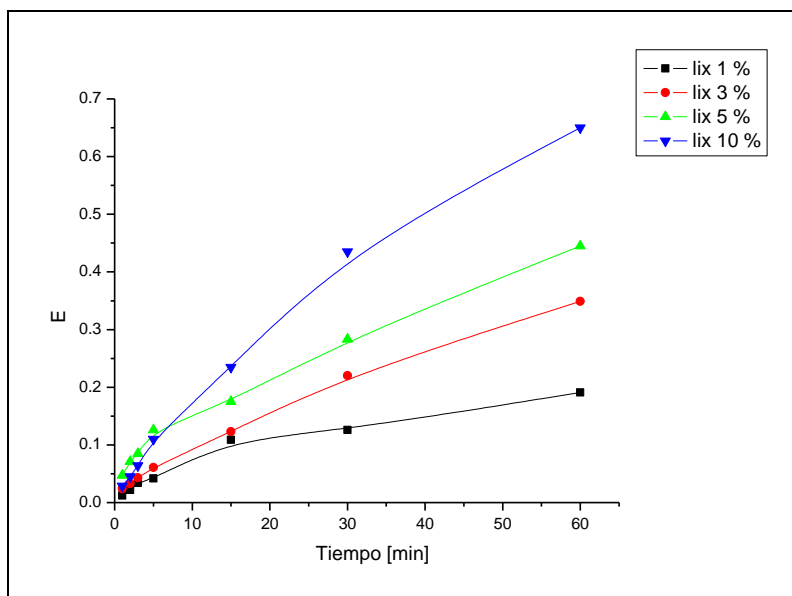


Figura 11: Influencia del contenido del extractante LIX-860 N-IC sobre la extracción de Cu(II) a pH 4.

En las Figuras 10 y 11 se observa que al aumentar la concentración de extractante en la fase orgánica aumenta el grado de extracción de cobre y que una mayor extracción ocurre al emplear soluciones de alimentación de pH 4. Este hecho indicaría que la reacción química de extracción ocurriría alrededor de la interfase entre la solución de alimentación y la fase emulsión, y que bajo ciertas condiciones específicas de permeación, la reacción química jugaría un papel importante en el transporte del metal a través de la MLE.

En la Figura 12 se presenta la influencia del contenido del extractante transportador en la solución orgánica sobre la velocidad inicial de extracción, R_o , calculada de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R_o = C_{Mo} (V_{aq} / A) \left(\frac{dE_{ext}}{dt} \right) \quad [2]$$

donde V_{aq} y A representan el volumen de la solución de alimentación y el área interfacial, respectivamente y (dE_{ext}/dt) representa la variación del grado de extracción del metal en el tiempo, obtenido de las figuras respectivas. Las unidades de R_o según la Ec. (2) son $[\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$. En la Figura 12 se aprecia que la velocidad inicial de extracción es proporcional a la concentración del extractante en la ML y que bajo las condiciones

experimentales empleadas en este estudio, se observa una mayor influencia de esta variable sobre la velocidad inicial de extracción a un mayor valor de pH donde la actividad química del extractante es beneficiada.

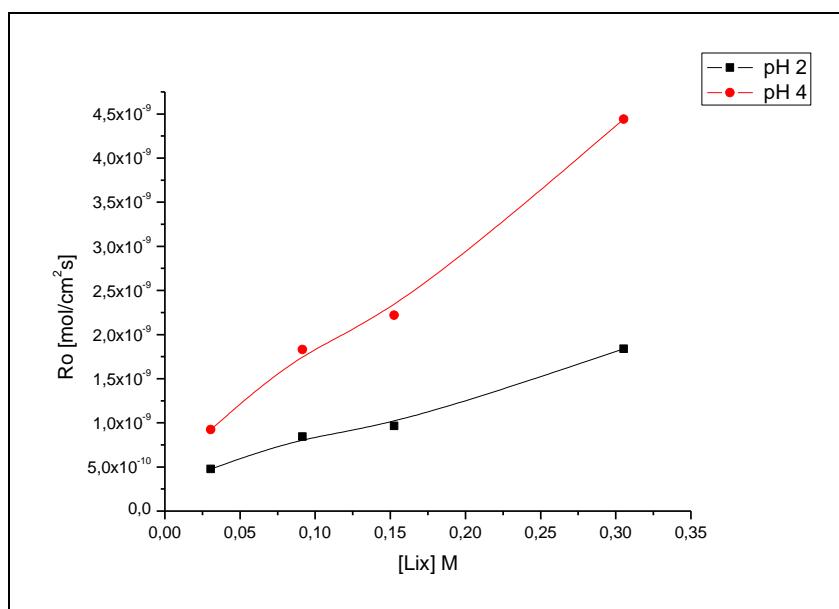


Figura 12: Influencia del contenido del extractante sobre la velocidad inicial de extracción de Cu(II).

4.1.5 Efecto del pH de la alimentación acuosa sobre la extracción del metal.

Con el propósito de determinar el efecto que posee el pH de la alimentación en el tiempo sobre el porcentaje de extracción de Cu(II), se procedió a realizar distintas experiencias de extracción con soluciones acuosas externas cuyo pH inicial se varió entre 0,2 y 4. Al igual que en los anteriores experimentos se procedió a tomar muestras a 1, 2, 3, 5, 15 y 30 minutos de iniciado el proceso. La composición de la fase orgánica fue la siguiente: 2% p/p Span-80 disuelto en kerosén, efectuándose experimentos con concentración del extractante transportador LIX-860 N-IC al 1% y al 3%.

A partir de las muestras de refino obtenidas en el tiempo, se calcularon los porcentajes de extracción y a partir de estos datos, se calcularon valores de velocidad inicial de extracción de acuerdo con la forma explicada anteriormente.

En las Figuras 13 y 14 se presentan los resultados de extracción obtenidos en el tiempo al emplear contenidos de extractante en la ML de 1% y 3% (en peso), respectivamente. En ambas Figuras se aprecia claramente que el grado de extracción aumenta al disminuir la acidez de la fase acuosa de alimentación, indicando la fuerte influencia de esta variable en la actividad del extractante. El grado de extracción obtenido al emplear una mayor concentración de extractante en la ML (3%p/p) fue mayor, confirmando los resultados anteriormente indicados. Todos los experimentos condujeron a la obtención de emulsiones estabilizadas durante el tiempo de agitación en la celda CTA, ocurriendo posteriormente y en forma lenta la separación de las fases refino y emulsión primaria tratada. De esta, con el paso del tiempo se obtiene la recuperación del solvente orgánico y un “*licor de stripping*”, donde se va concentrando el metal de interés.

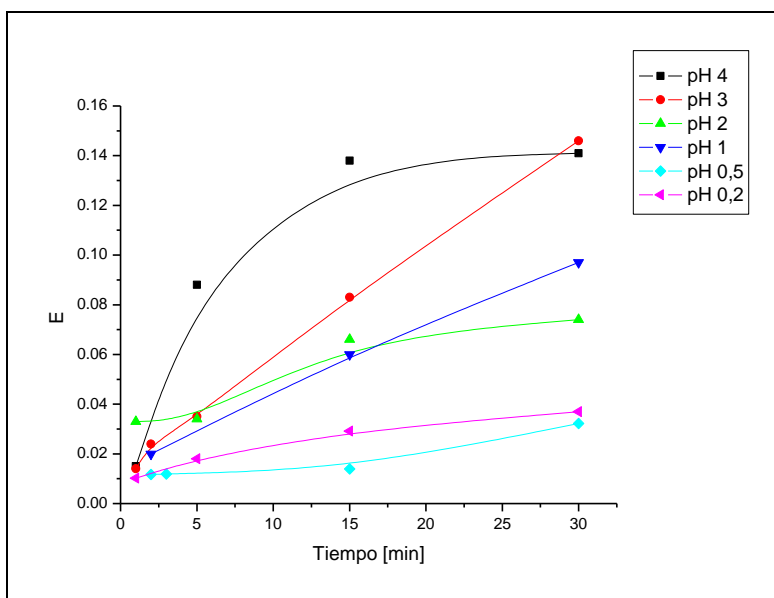


Figura 13: Efecto del pH de la alimentación sobre la extracción de Cu(II) empleando 1% LIX-860 N-IC.

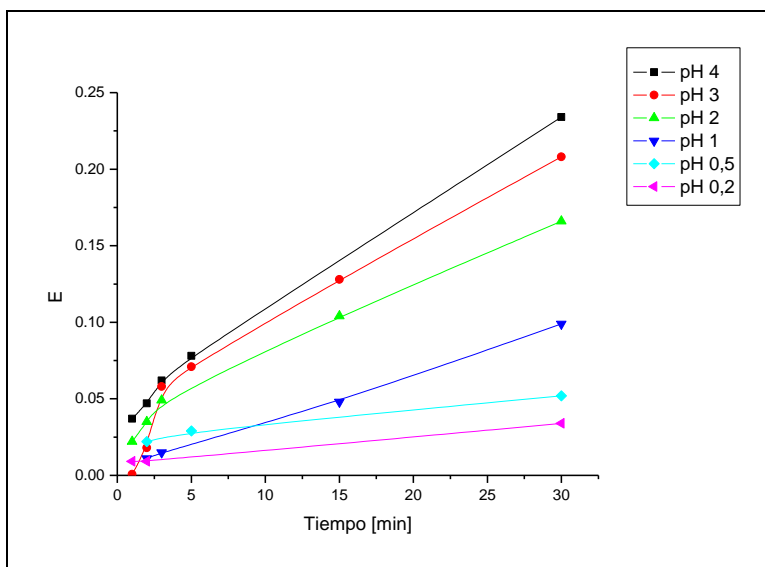


Figura 14: Efecto del pH de la alimentación sobre la extracción de Cu(II) empleando 3% LIX-860 N-IC.

En la Figura 15 se presenta el efecto de esta variable (pH de la alimentación acuosa) sobre la velocidad inicial de extracción calculada a partir de los gráficos anteriores. Se aprecia claramente que la velocidad inicial de extracción varía inversamente con el aumento en la concentración de ion-hidrógeno. Sin embargo, este efecto es más marcado a valores más bajos de pH, siendo menor esta influencia en el rango más bajo de acidez estudiado en este trabajo. Estos resultados estarían indicando que un diferente mecanismo de extracción controlaría la remoción de este metal desde la solución acuosa externa bajo diferentes condiciones de acidez de ella. De la Figura 15 se aprecia además que los flujos molares iniciales ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) obtenidos son mayores cuando se empleó una concentración de LIX al 3% respecto a los alcanzados al 1% del transportador en la ML.

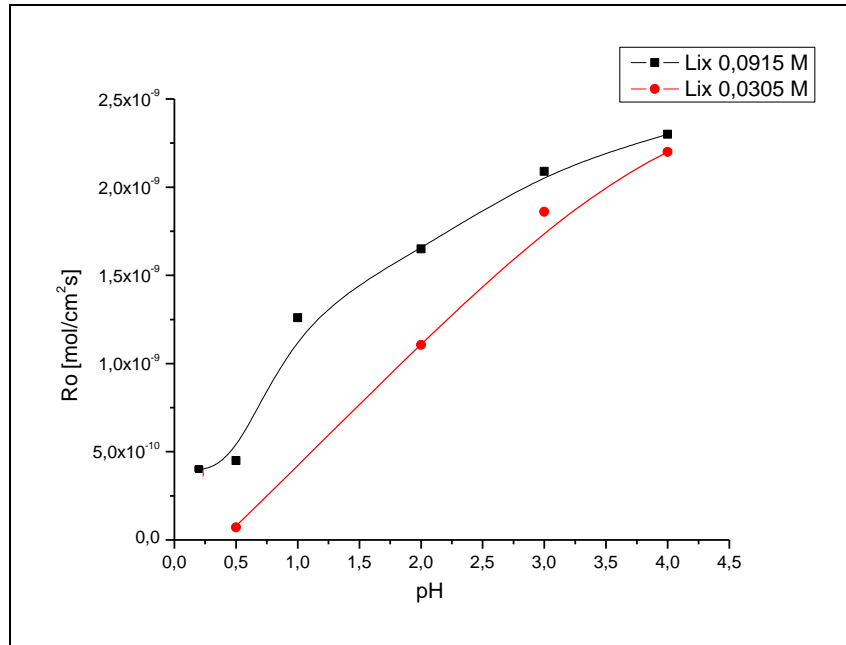


Figura 15: Efecto del pH de la alimentación sobre la velocidad inicial de extracción de Cu(II).

4.1.6 Efecto de la concentración inicial de cobre en la alimentación sobre su extracción.

Otra de las variables que afectaría el equilibrio y la cinética de extracción del metal a través de la ML es la concentración inicial de cobre en la fase acuosa de alimentación. Para tal efecto, se programaron varias corridas experimentales en las cuales se varió el contenido del metal en la solución acuosa externa en un rango variable entre 100 a 1000 mg/L, en dos condiciones de pH distintas (pH 2 y 4), y en las cuales se procedió a tomar muestras de los refinados a 1, 2, 3, 5, 15, 30 y 60 minutos de experimentación. Con dichas concentraciones fue posible calcular los valores de porcentaje de extracción en tanto por uno, E, procediendo a graficar los valores obtenidos en función del tiempo. En las Figuras 16 y 17 se muestran los resultados alcanzados en experimentos realizados a pH 2 y pH 4 de la solución de alimentación, respectivamente.

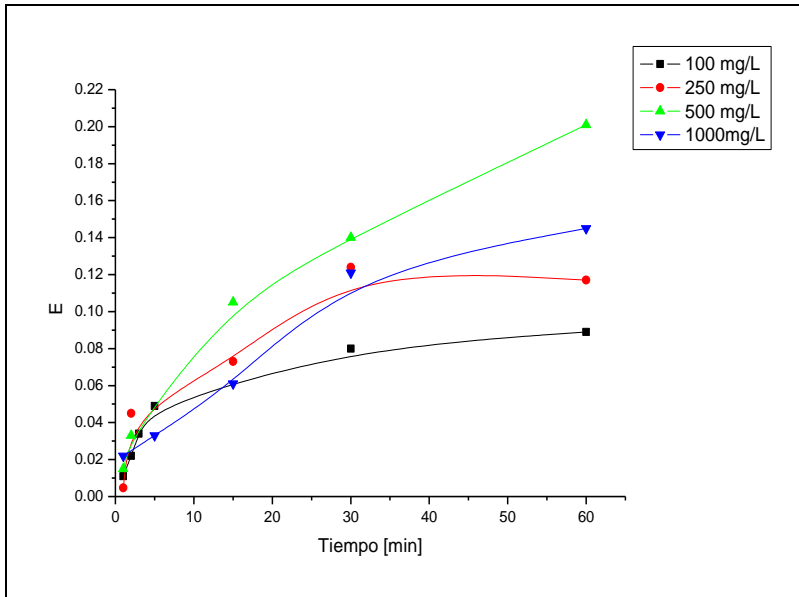


Figura 16: Efecto del contenido de metal en la alimentación sobre la extracción de Cu(II) a pH 2.

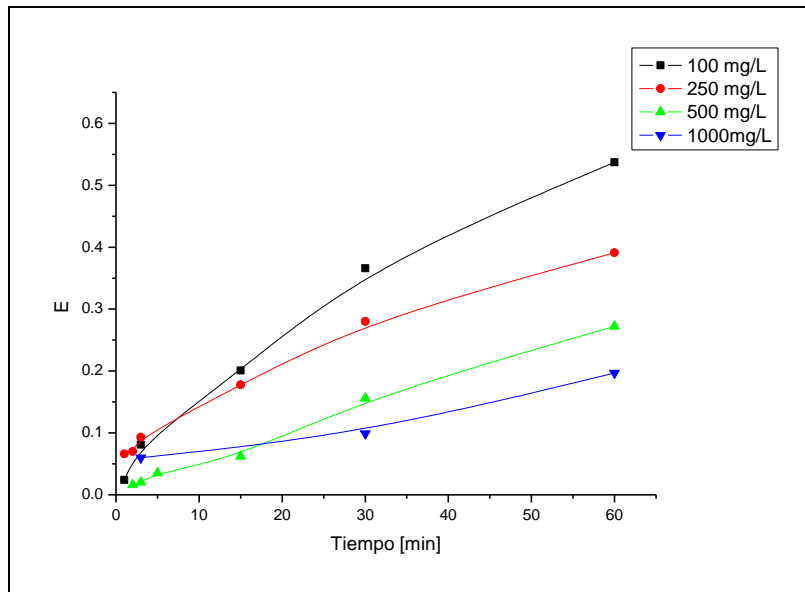


Figura 17: Efecto del contenido de metal en la alimentación sobre la extracción de Cu(II) a pH 4.

De ambas figuras se desprende la siguiente información: el porcentaje de extracción disminuye al aumentar la concentración de cobre en la fase acuosa externa, lo cual es esperado al convertirse el extractante en el reactivo limitante, y ser insuficiente, en

particular a mayores contenidos de Cu(II) en la alimentación. Además se confirma que el transporte de Cu(II) con la oxima en la membrana líquida se beneficia a mayores rangos de pH, al obtenerse bajo estas condiciones un mayor grado de extracción. Con estos resultados se procedió a determinar el efecto de esta variable sobre la velocidad inicial de extracción. Calculando y empleando el valor de las pendientes de las curvas anteriores para los primeros tiempos de extracción, se construyó el gráfico de la Figura 18.

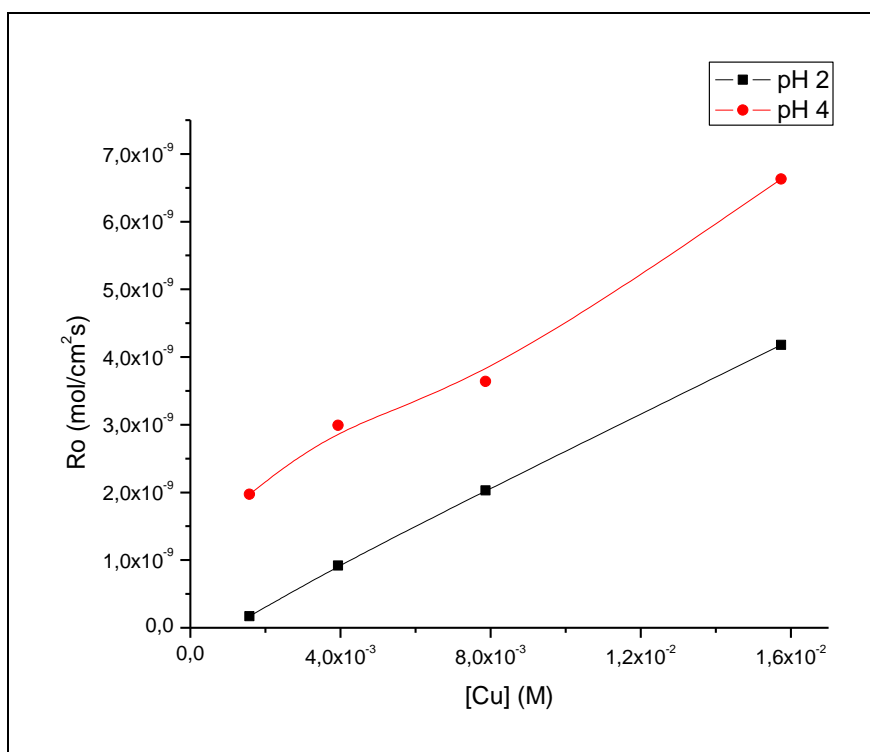


Figura 18: Efecto del contenido de metal en la alimentación sobre la velocidad inicial de extracción.

Se observa que en el rango estudiado hay una evidente y clara proporcionalidad entre el valor de R_0 y el contenido de cobre en la solución ácida, y entre R_0 y el pH de dicha solución, resultados que son coherentes con los anteriormente descritos. Es decir, ambos factores, el contenido del metal y la acidez de la fase acuosa inicial presentan un efecto sobre la cinética de transporte de cobre en la ML.

4.2 Experimentos de Extracción de cinc.

4.2.1 Efectos de la velocidad de agitación en celda de transferencia agitada.

Para determinar el efecto que produce la agitación en la CTA en relación a la extracción de Zn(II), se procedió a realizar la experiencias de extracción variando la velocidad en un rango hasta 80 rpm. En cada experimento se tomaron muestras del refino a 5, 15, 30 y 60 minutos de iniciado el proceso, a fin de determinar en ellos el contenido residual de este metal y poder calcular así el grado de extracción obtenido a través de la expresión de la Ec.(1). Al igual que en el caso de los experimentos de cobre, se intentó experimentar a mayores velocidades de agitación, sin embargo ocurría la distorsión de la interfase alimentación/emulsión. En la Figura 19 se presentan los resultados alcanzados al graficar el grado de extracción en función de N (rpm) y medidos a diferentes tiempos de proceso.

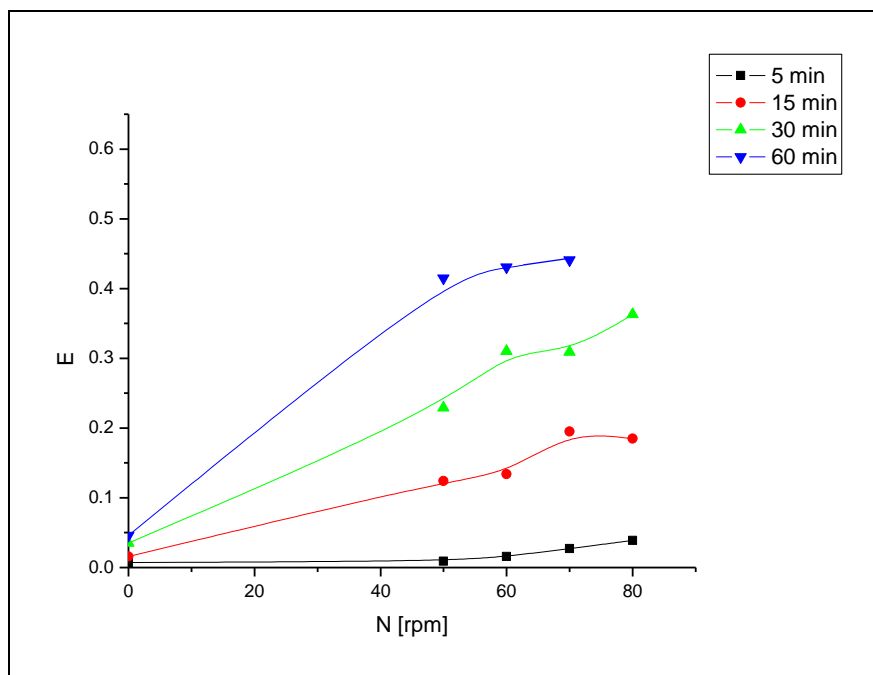


Figura 19: Efecto de la velocidad de agitación en la CTA sobre la extracción de cinc.

En la figura se observa claramente que es necesario romper un umbral de agitación por sobre las 40 rpm para obtener una extracción adecuada, y que por sobre este valor, el aumento observado de transporte de Zn(II) se beneficia con un mayor tiempo de proceso

más que por un aumento de la velocidad de agitación. Es decir, para esta Celda de Transferencia diseñada, un rango entre 70 y 80 rpm constituiría el apropiado para asegurar una movilidad adecuada de las gotas de la fase acuosa interna (de retroextracción) al interior de las gotas de la emulsión primaria y con ellos permitir una buena velocidad de transporte a través de la membrana líquida emulsificada.

4.2.2 Efecto de la razón en volumen V_{org}/V_{ac} interna en la emulsión primaria.

Tal como se había indicado anteriormente, una de las variables importantes para asegurar un grado adecuado de concentración del metal transportado en el “*licor de stripping*” es la razón en la preparación de la emulsión primaria, entre el volumen de fase orgánica y el volumen de la fase acuosa interna. En principio, a mayor valor de esta proporción, mayor sería el grado de concentración lograda para una misma cantidad de metal complejoado en la solución orgánica. Para determinar el efecto que produce la razón V_{org}/V_{ac} interna en relación a la extracción de Zn(II), se procedió a realizar las experiencias de extracción utilizando razones V_{org}/V_{ac} interna en un rango entre 1/1 y 9/1, dado los resultados alcanzados para el transporte de cobre, tomándose muestras de los refinados a 5, 15, 30 y 60 minutos de iniciado el experimento. Con estas concentraciones medidas en la fase acuosa externa se obtuvo en el tiempo la variación del grado de extracción de zinc en función de esta variable, cuyos resultados se presentan en la Figura 20.

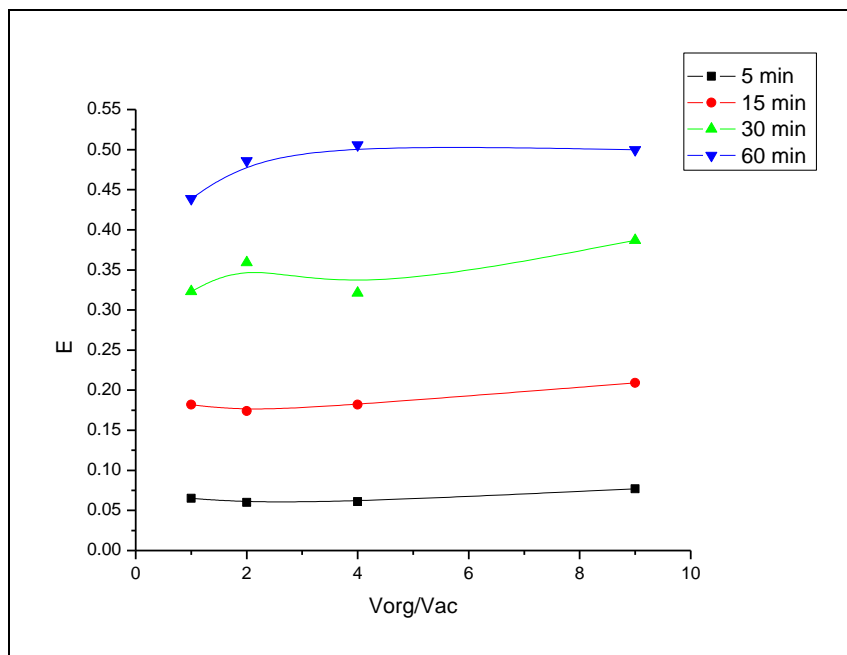


Figura 20: Dependencia entre la razón V_{org}/V_{ac} en la emulsión primaria y el transporte de cinc en la CTA.

Se observa que el grado de extracción de este metal es prácticamente independiente de la razón V_{org}/V_{ac} en la emulsión, al menos en el rango estudiado y en el cual se obtuvieron emulsiones estables. Como es necesario asegurar un grado de concentración mínimo, en los experimentos siguientes se empleó una razón V_{org}/V_{ac} de 2, la cual asegura un adecuado movimiento de las micro gotas de la fase acuosa interna en la emulsión y se evita fenómenos de inversión de fases y un comportamiento deficiente de la emulsión.

4.2.3 Influencia de la concentración de H_2SO_4 en la solución de retroextracción.

Para determinar el efecto que produce la concentración de H_2SO_4 en la solución de *stripping* en relación a la extracción de Zn^{+2} , se procedió a realizar diferentes experiencias de extracción en las cuales se varió la concentración de este ácido en la solución acuosa interna entre 10 a 300 g/L, procediendo a tomar muestras del refino resultante a 5, 15, 30, 60 minutos de iniciada la reacción.

Con las concentraciones de las muestras obtenidas a los distintos tiempos fue posible calcular los valores de porcentaje de extracción en tanto por uno, E, indicados en la Figura 21.

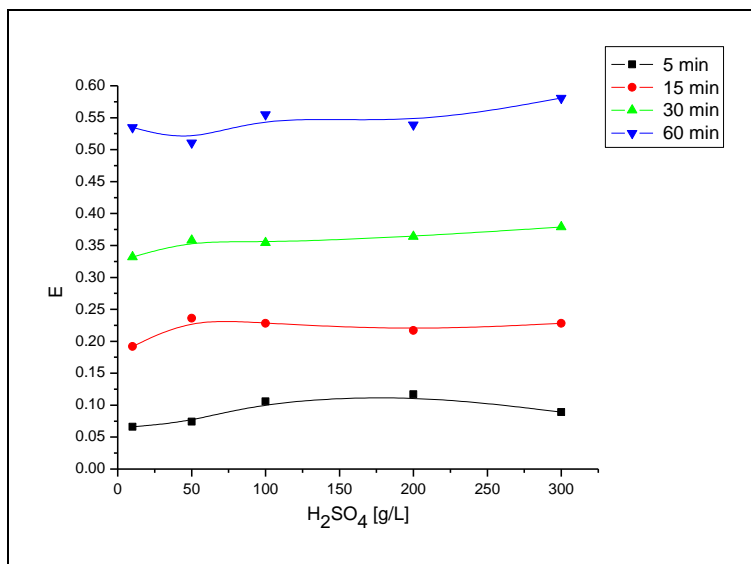


Figura 21: Efecto de la concentración de H₂SO₄ en la fase acuosa interna sobre el transporte de cinc.

En la Figura 21 se observa que la extracción de Zn(II) es prácticamente independiente del contenido del ácido en la solución de *stripping*, especialmente por sobre los 100 g/L de ácido sulfúrico en la fase acuosa interna aceptora del metal y para todos los tiempos de transporte analizados. Estos resultados también nos indican como en el caso de las corridas experimentales efectuadas para cobre, que la retroextracción presenta un efecto reducido sobre la velocidad global del proceso, la cual sería determinada por las condiciones experimentales en la etapa de extracción que ocurre en la interfase externa de los glóbulos de la emulsión primaria al contacto con la acuosa de alimentación, contenedora del metal. Sin embargo, se requiere un mínimo de concentración del ácido en la solución de *stripping* que asegure una fuerza iónica ácida capaz de romper los complejos metal-extractante generados en la etapa de extracción. Además se requiere una suficiente gradiente de concentración de acidez a ambos lados de la membrana, al ser esta variable la fuerza motriz que provoca el transporte acoplado del metal ²⁹⁾.

4.2.4 Efecto del pH de la alimentación acuosa sobre la extracción de cinc.

Es claro que una de las variables que afectan la actividad de los extractantes como transportadores de iones metálicos a través de las membranas líquidas es la acidez de la fase acuosa de alimentación. Para determinar el efecto que produce el pH de la alimentación sobre el porcentaje de extracción de Zn(II), se procedió a realizar la experiencias de extracción en la CTA con soluciones acuosas externas cuyo pH inicial se varió entre 1 y 5. Durante los experimentos se extrajeron muestras del refino a 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos de iniciado el proceso de transporte. Una serie de experimentos se realizaron empleando una fase orgánica con un contenido del extractante D2EHPA al 1% y otra serie se efectuó empleando un contenido del transportador del 3%. En todos los casos se utilizó una concentración del compuesto tensoactivo Span-80 al 2%, todo disuelto en kerosén.

En las Figura 22 y 23 se presentan los resultados alcanzados. En ambas figuras se observa que el grado de extracción aumenta al disminuir la acidez de la fase acuosa de alimentación y se aprecia que la extracción es proporcional a la concentración del transportador en la fase orgánica, indicando que ambas variables afectan el equilibrio químico del proceso.

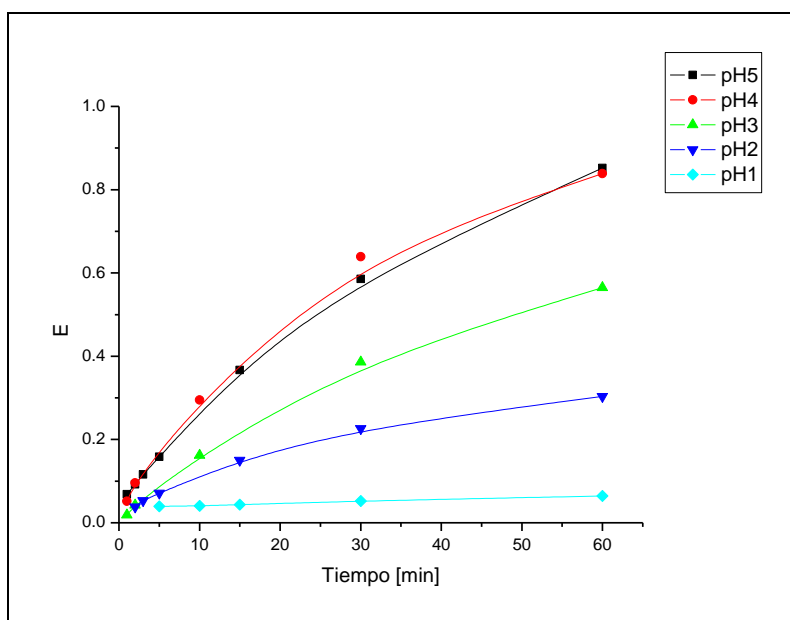


Figura 22: Efecto del pH de la fase acuosa externa sobre la extracción de cinc empleando 3% D2EHPA.

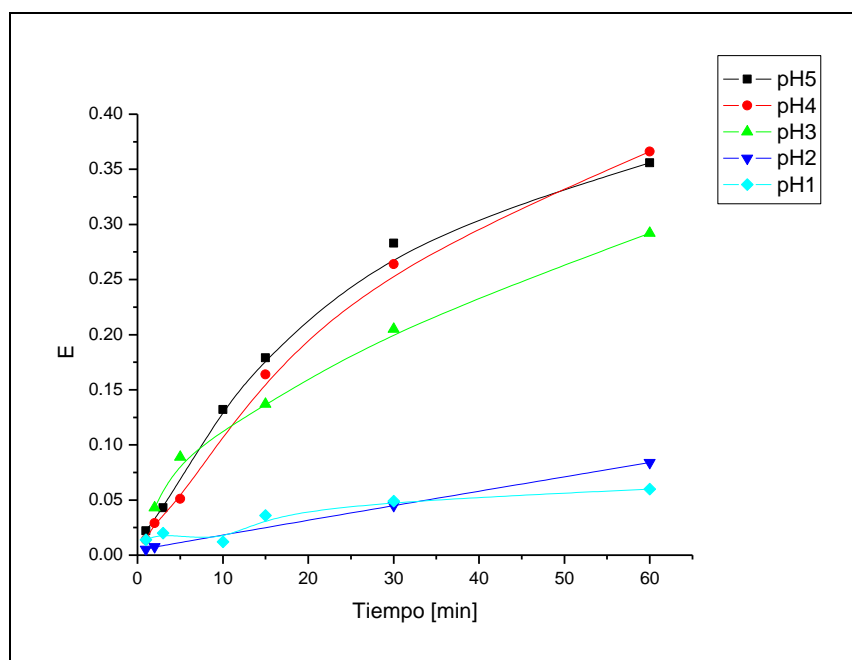


Figura 23: Efecto del pH de la fase acuosa externa sobre la extracción de cinc empleando 1% D2EHPA.

No se observó en ninguno de estos experimentos inestabilidad de las emulsiones, lográndose en todos los casos interfases emulsión/refino muy claras y sin formación de terceras fases o con algún grado de heterogeneidad. Una vez terminado el proceso, la separación de las fases se realizó sin dificultades.

A partir de las pendientes de los gráficos de las figuras anteriores calculadas en los primeros minutos de proceso, se procedió a calcular la velocidad inicial de extracción R_0 de acuerdo con la expresión de la Ec. (2), variable que representa los moles de metal transferidos a través de la membrana por unidad de tiempo y por unidad de área interfacial [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$]. En la Figura 24 se refleja claramente que a medida que aumenta el pH de la alimentación, aumenta el valor de R_0 para ambos valores de concentración del extractante en la fase orgánica, variable que también presenta una influencia positiva sobre la cinética de transporte del metal. Estos resultados resultan ser coherentes con los obtenidos en estudios previos y que han sido publicados oportunamente¹³⁻¹⁴). De hecho la mayor extractabilidad de cinc por este extractante ácido del tipo alquilfosfórico se produciría alrededor de pH 5, y que disuelto en solventes del tipo alifáticos como el kerosén de

aviación usado en este estudio, se encontraría en un alta proporción dimerizado afectando la estequiometría de la reacción de extracción.

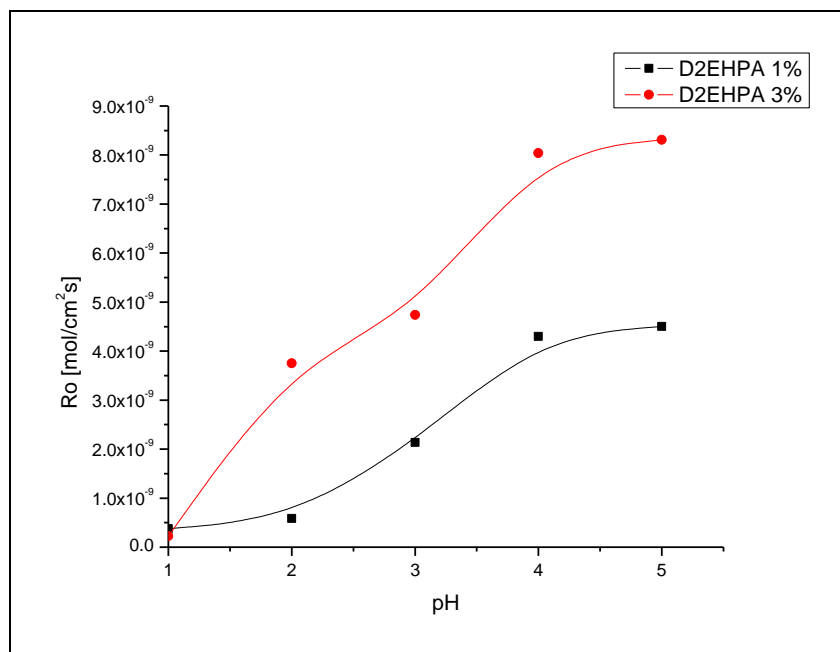


Figura 24: Efecto del pH de la fase acuosa externa sobre la velocidad inicial de extracción de Zn.

4.2.5 Efecto de la concentración del extractante en la MLE sobre la extracción de Zn(II).

Los procesos de transporte acoplado de iones metálicos mediante membranas líquidas, mantienen las características propias de los procesos convencionales de extracción por solventes. Es decir, corresponden a un proceso de transferencia de masa con reacción química, en el cual los aspectos de equilibrio y cinética de la reacción química son fundamentales, en particular bajo determinadas condiciones de proceso. En este sentido, el efecto del contenido del extractante transportador en la fase orgánica afectaría la difusión del ion hacia la solución de retroextracción. Con el propósito de determinar el efecto de esta variable sobre el proceso se realizaron varios experimentos de transporte en la CTA variando la concentración del extractante alquilfosfórico en un rango entre 1 y 10 % (p/p), en dos condiciones de acidez distintas (pH 2 y 4) de la fase acuosa de alimentación, en los

cuales se procedió a tomar muestras a 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos de iniciado el proceso. En todos los experimentos se empleó una concentración de surfactante Span-80 del 2%, utilizando el kerosén de aviación como diluyente de dicha solución orgánica.

En las Figuras 25 y 26 se presentan los resultados de extracción logrados para Zn(II) con el transportador fosfórico, empleando en la solución acuosa externa valores de pH de 2 y 4, respectivamente. Se observa en ellas, que la extracción del metal se beneficia a menor pH y a mayor concentración de D2EHPA en la fase orgánica, confirmando la influencia de ambas variables sobre el equilibrio de extracción líquido-líquido que ocurre en la membrana líquida orgánica del sistema.

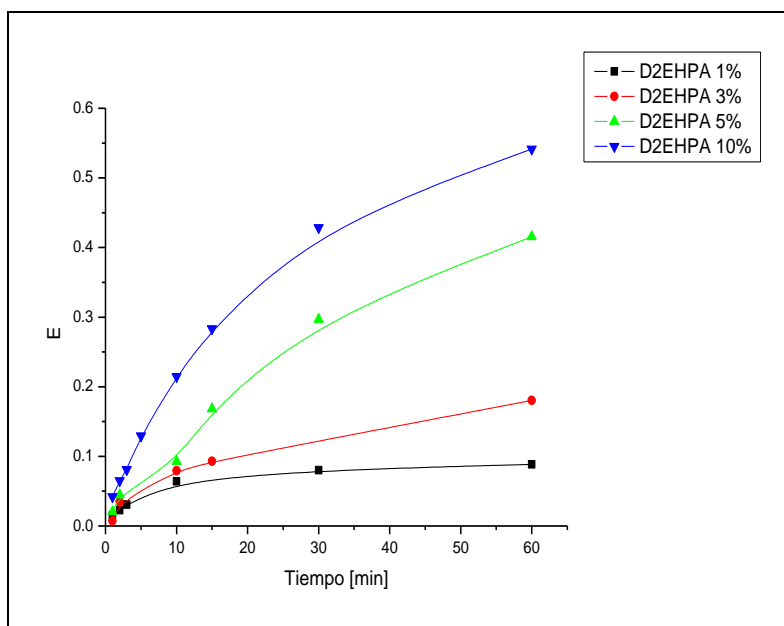


Figura 25: Influencia del contenido del extractante D2EHPA sobre la extracción de Zn(II) a pH 2.

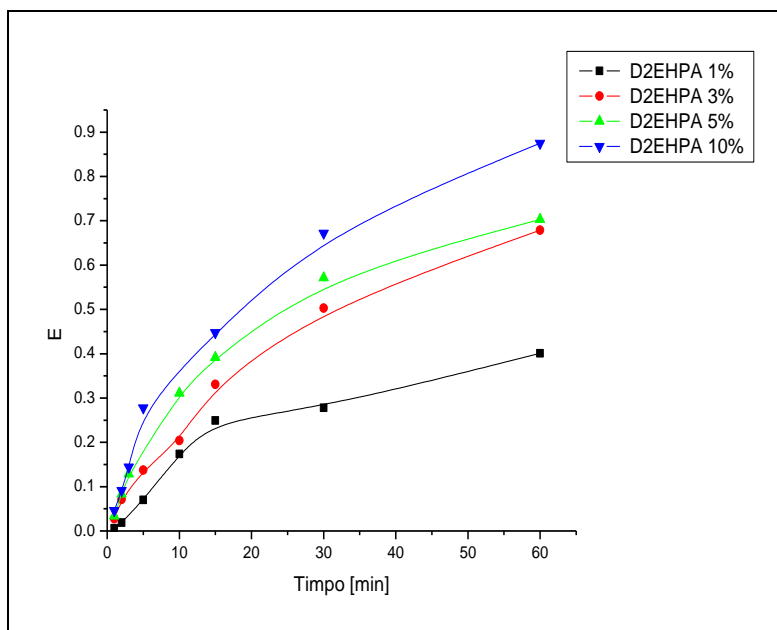


Figura 26: Influencia del contenido del extractante D2EHPA sobre la extracción de Zn(II) a pH 4.

Empleando la información obtenida en estos experimentos y graficada en las Figuras 25 y 26, se procedió a calcular el efecto de la concentración del transportador sobre la velocidad inicial de extracción del metal. Para ello se empleó la Ec. (2) de la cual se obtienen valores de R_o expresados en $[\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$, utilizando para el cálculo el volumen de la fase acuosa externa y el área interfacial que separa dicha solución y la emulsión primaria. En la Figura 27 se observan los resultados logrados, apreciándose claramente que la cinética de transporte del metal es afectada proporcionalmente por esta variable, efecto que además es más intenso en los experimentos realizados a pH 4, indicando que bajo estas condiciones, alta concentración de extractante y baja acidez de la alimentación, la reacción química es bastante rápida y que predomina por sobre los fenómenos difusivos en las diferentes fases e interfases del sistema membrana líquida emulsionada.

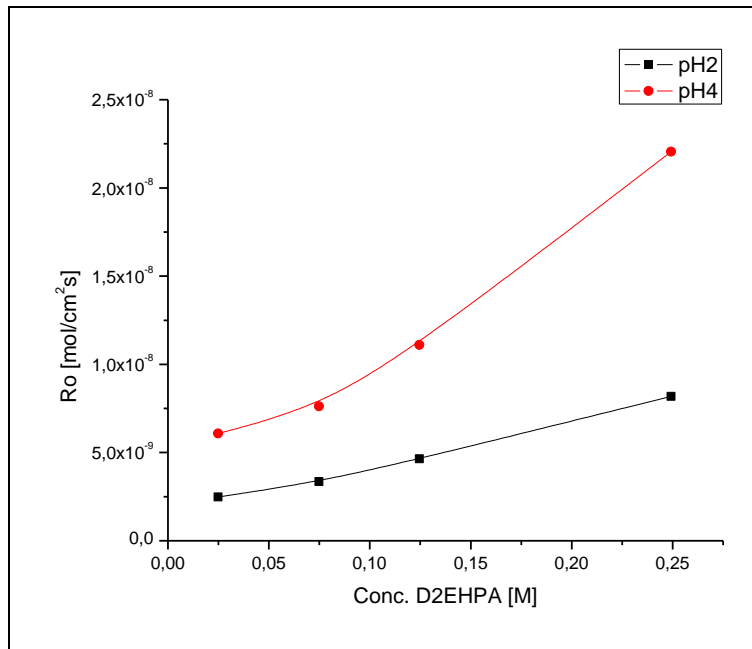


Figura 27: Influencia del contenido del extractante D2EHPA sobre la velocidad inicial de extracción de Zn(II).

4.2.6 Efecto de la concentración inicial de cinc en la alimentación sobre su extracción.

Es de esperar que la concentración del metal presente en la solución de alimentación también afecte el equilibrio de extracción. Para determinar el efecto de esta variable sobre el grado de extracción de cinc, se realizaron varios experimentos en dos condiciones de acidez distintas (pH 2 y 4), en las cuales fue cambiando el contenido del metal en la fase acuosa externa en un rango entre 100 y 1000 mg/L, procediendo a tomar muestras del refino resultante a 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos de iniciado el transporte en la celda de transferencia agitada.

Con las concentraciones del metal de las muestras medidas mediante espectrofotometría de absorción atómica fue posible calcular los valores de porcentaje de extracción en tanto por uno, E, en función del tiempo de proceso.

En las Figuras 28 y 29 se muestran los resultados obtenidos en las cuales se reguló la acidez de la alimentación a pH 2 y pH 4, respectivamente.

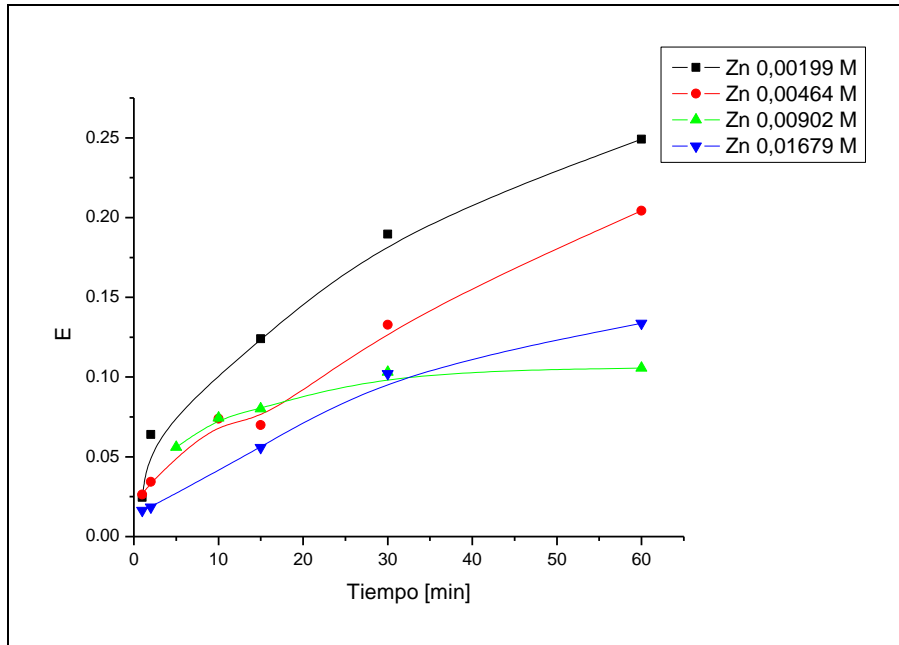


Figura 28: Efecto del contenido del metal en la solución de alimentación sobre la extracción de Zn(II) a pH 2.

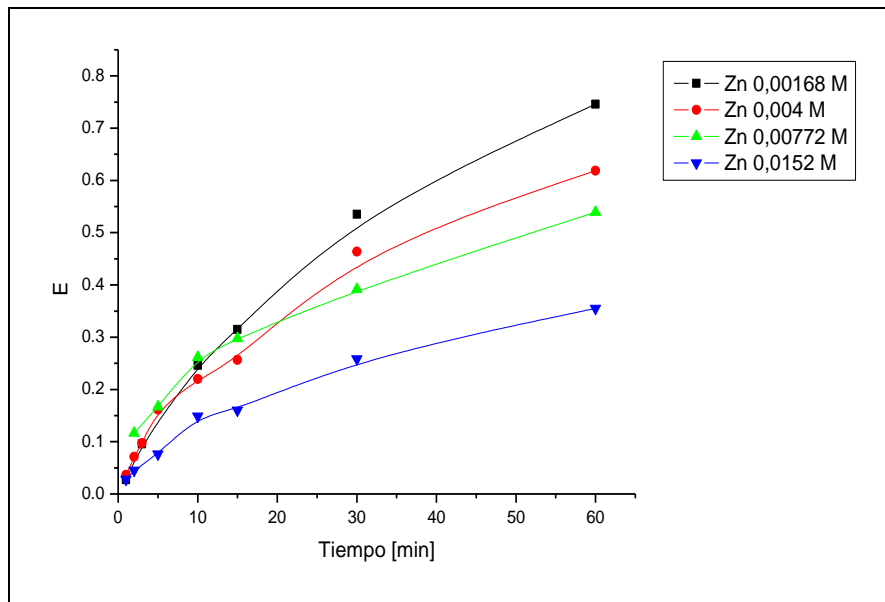


Figura 29: Efecto del contenido del metal en la solución de alimentación sobre la extracción de Zn(II) a pH 4.

Se aprecia en ambas figuras lo siguiente: a) el grado de extracción del metal con el extractante órgano fosforado se beneficia a mayor pH de la solución ácida drenaje de mina

y b) es claro que el transporte de Zn(II) a través de la membrana líquida disminuye al incrementar el contenido del metal en la fase acuosa externa, hecho probablemente que estaría relacionado con una cantidad insuficiente del extractante transportador en la emulsión. En esta parte de este estudio, lo que interesa es ver el efecto de las variables fisicoquímicas e hidrodinámicas de la celda sobre el transporte de los metales. Es en el segundo año de desarrollo del proyecto Fondecyt bajo el cual se realiza esta Memoria, en el cual se utilizará un reactor tipo batch de aplicación industrial.

En la Figura 30 se presenta el efecto del contenido del metal sobre la cinética de transporte del metal, en diferentes condiciones de pH, calculándose para dicho efecto los valores de la velocidad inicial de extracción (R_o) en la celda de transferencia. Se determinó el valor de las pendientes en los primeros puntos de las curvas, que corresponden a los primeros tiempos de extracción. En la figura se aprecia que a medida que aumenta la concentración de cinc en la solución de alimentación, aumenta el valor de R_o , bajo ambas condiciones de acidez, siendo coherente con los resultados de equilibrio antes expuestos, que también la cinética de extracción aumenta con la disminución de la acidez del refino acuoso y con la concentración del metal a extraer en la solución ácida inicial.

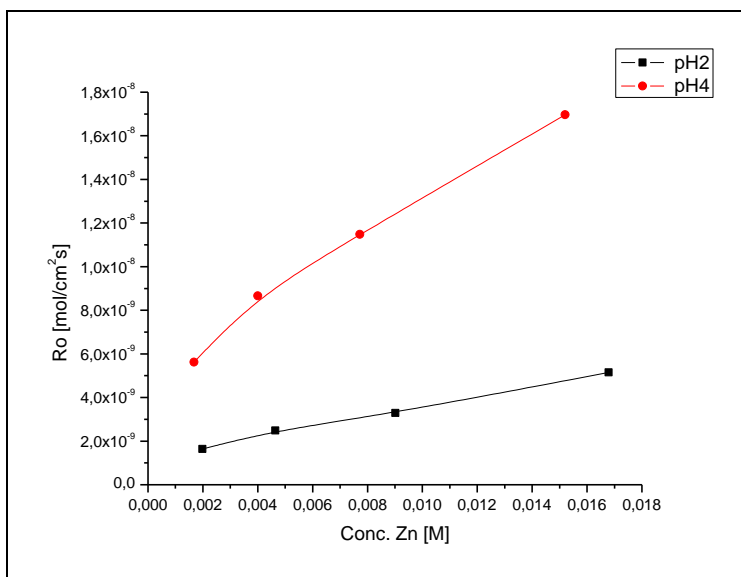


Figura 30: Efecto del contenido del metal en la alimentación sobre la velocidad inicial de extracción de cinc.

4.3 Discusión y análisis de los resultados.

Considerando el global de los resultados alcanzados, es posible realizar el siguiente análisis. La MLE corresponde a una doble emulsión W/O/W, en la cual la solución acuosa aceptora interna, de alta acidez, se dispersa al interior de una fase orgánica, la membrana propiamente tal, constituyendo la denominada “emulsión primaria”. Los extractantes utilizados en este estudio, LIX-860 N-IC y D2EHPA fueron capaces de transportar selectivamente ambos metales, Cu(II) y Zn(II) y el compuesto tensoactivo Span-80 efectivamente estabilizó la emulsión, al menos en las condiciones en que fueron realizados los experimentos. Tal como se ha indicado, en los experimentos de esta memoria, no se produce la formación de la doble emulsión, sino que en la celda de transferencia se formó una clara interfase entre la fase emulsión primaria y la fase acuosa externa de alimentación, lo que permite estimar el área interfacial para efectos de cálculos de flujos transportados y evitar la ruptura de la emulsión.

Los iones de cobre y cinc fueron transportados desde la alimentación, a través de la membrana orgánica, que actúa además como una barrera física, hacia la solución acuosa interna, denominada “licor de *stripping*”. En dicha interfase, se produjo la ruptura del complejo metal-extractante, la regeneración del extractante a partir de la acidez del agente de retroextracción y la posterior difusión del transportador ahora de retorno a la interfase de extracción. Por tanto, es claro que el mecanismo de transporte está basado en dos reacciones químicas, la de extracción y la de retroextracción que ocurren a ambos lados de la membrana, y dos fenómenos difusivos, el del complejo y el del extractante en direcciones opuestas.

En el caso del transporte selectivo de cobre, la extracción del metal bivalente por el transportador oxímico ocurriría en la interfase alimentación/emulsión primaria, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde HX y MX₂ representan al extractante y su complejo con el metal, respectivamente, ambas especies altamente solubles en fase orgánica. El ligante oxímico posee dos sitios

capaces de enlazar el metal. El átomo de oxígeno del OH⁻ fenólico forma un enlace covalente con el metal y el par de electrones del átomo de nitrógeno se enlaza al metal mediante un enlace del tipo covalente coordinado, tal como se presenta en la Figura 31.

A medida que la reacción de extracción ocurre, se van generando un refino acuoso y un solvente orgánico cargado con el metal. El transporte del metal a través de la MLE ocurre por difusión de la especie complejo metal-extractante hacia la interfase constituida por la solución acuosa interna y la fase orgánica, contra un gradiente de concentración del soluto entre ambas fases acuosas. En dicha interfase, la fase orgánica cargada con el metal es contactada con la solución fuertemente ácida de *stripping*, liberándose el metal en el “licor de *stripping*”, de acuerdo con la reacción inversa señalada en la Ec. (3).

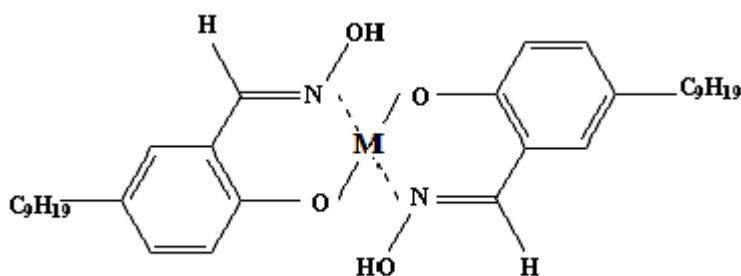


Figura 31: Estructura del complejo Cu/LIX-860 N-IC

Por tanto, es factible indicar que la membrana líquida se comporta como una bomba química, transportando los iones Cu(II) y Zn(II) desde la alimentación hacia el licor de *stripping* donde se van concentrando. La fuerza motriz que regula el proceso es la diferencia de pH a ambos lados de la membrana, en un proceso en el cual el extractante transportador actúa a través de un mecanismo de intercambio de cationes. Ambas reacciones de la Ec. (3) son simultáneas y reversibles y claramente desplazadas hacia la formación de productos. El transporte en sentido inverso de iones hidrógenos hacia el refino implica la acumulación de estos en él, produciendo una continua acidificación de esta fase.

Es claro que tanto el extractante oxímico como el extractante órgano fosforado extrajeron fuertemente cobre y cinc respectivamente, alcanzándose rendimientos de extracción razonablemente altos, para el tipo de experimentos. Se lograron con ellos altísimas

velocidades iniciales de extracción, del orden de $10^{-9} - 10^{-8}$ mol transportados/cm²·s, valores que son en promedio un orden mayor a los de sistemas de extracción líquido-líquido convencional en reactores del tipo mezclador-decantador. Los resultados indican que tanto las variables químicas (concentración del extractante en la membrana, del metal y de iones hidrógenos en la alimentación) como las variables hidrodinámicas presentan un efecto importante en el flujo metálico transportado a través de este tipo de membranas. Los resultados muestran claramente que una de las variables fundamentales para lograr altos grados de transporte de los metales es la concentración del extractante en la fase orgánica. A mayor contenido de él en dicha fase, mayor será el grado de transporte, sin embargo no es posible mejorar la permeación del metal a través de la membrana aumentando en forma ilimitada el contenido de la molécula transportadora en la solución orgánica. Un aumento excesivo de la concentración del transportador produce un aumento en la viscosidad absoluta de la membrana líquida, lo cual genera una menor velocidad de difusión de las especies, que afecta el proceso de transferencia de masa. Además, una concentración demasiado alta del transportador produciría un cierto grado de ruptura de la emulsión, dado que el extractante y su complejo con el metal, presentan características interfaciales que provocarían pérdida de una fracción de la fase acuosa interna.

Un aumento en el tiempo de agitación del sistema emulsión en la celda de transferencia, aumenta la extracción del metal al permitir a las especies participantes reaccionar un mayor tiempo, beneficiando incluso la difusión de las especies complejo extractante-metal a través de la membrana. Este hecho causaría una mayor regeneración del transportador en dicha interfase al contacto con la solución interna de retroextracción, generándose continuos ciclos de transporte acoplado, los cuales se repetirían constantemente, favoreciendo el proceso. Sin embargo, esta variable también presenta un límite, pues a mayor tiempo de proceso, mayor probabilidad de ocurrencia de fenómenos de ruptura de emulsión o de hinchamiento (*swelling*) de la fase acuosa interna por transporte no deseado de agua hacia ella.

A su vez, una mayor velocidad de agitación de la emulsión y del sistema alimentación-emulsión primaria, en la celda de transporte agitada, genera gotas de la emulsión de menor tamaño, incrementando por tanto el área interfacial para la reacción del extractante con el metal, por aumento de los sitios de reacción. Sin embargo se ha observado que también

existiría un límite para incrementar esta variable. Una excesiva velocidad de agitación produciría fenómenos de coalescencia y finalmente ruptura de los glóbulos de la emulsión, tornando inestable la emulsión primaria. Se observó que a menor tamaño de las gotas de la emulsión, mayor es el tiempo que toma su movimiento vertical y mayor por tanto la coalescencia de los pequeños glóbulos y su ruptura final. Se debe emplear la mínima velocidad de agitación para vencer la natural resistencia a la transferencia de masa del metal de la fase acuosa externa. Bajo las condiciones en las cuales se realizaron los experimentos en este estudio, esta resistencia sería la etapa determinante de la velocidad global del proceso. El valor más alto de velocidad de agitación empleada en este estudio, que no distorsionó la interfase alimentación/emulsión primaria produjo un alto grado de remoción y una alta velocidad inicial de flujo de ambos metales.

El sistema de MLE es básicamente inestable, dado que la coalescencia de las gotas dispersadas produciría la ruptura de la emulsión. Con el fin de minimizar este fenómeno, se debe adicionar al sistema un agente emulsificante o surfactante, el cual provoca la disminución de la tensión interfacial del sistema, produciendo gotas de emulsión de menor tamaño, las cuales favorecen la estabilidad de la emulsión en el tiempo. La sustancia tensoactiva a utilizar en aplicaciones hidrometalúrgicas debe presentar un bajo valor HLB (balance hidrofílico/lipofílico), es decir, el agente emulsificante debe ser soluble en la fase orgánica, dado que su recuperación desde el refino acuoso no es posible.

En un sistema de dos fases líquidas inmiscibles, se observó que las moléculas en una solución son sometidas a fuerzas similares en todas las direcciones y por tanto estas fuerzas tienden a cancelarse entre ellas mismas. Sin embargo, en la interfase las moléculas son expuestas a diferentes fuerzas, ya que en la vecindad de dicha interfase existen moléculas diferentes que generan una fuerza resultante distinta. Por lo tanto, cuando se formada una emulsión, el área interfacial es aumentada cuando más moléculas desde la solución son transportadas hacia la interfase. La adición de una sustancia tensoactiva al sistema líquido produce una reducción de la tensión interfacial que favorece la formación de la emulsión, evitando la coalescencia de las gotas. Las moléculas en la interfase poseen mayor energía que en el seno de la solución, que hace que estas tiendan a difundir hacia un estado de menor energía, que causa una contracción de la superficie y de las fuerzas de tensión llamadas “energía libre superficial”. Por lo tanto la adición y adsorción de un tensoactivo

en la interfase guía a la formación de una capa monomolecular alrededor de las gotas dispersas, disminuyendo la tensión superficial del sistema.

El surfactante es una molécula que contiene una larga cadena hidrocarbonada apolar y una cabeza polar más pequeña. Debido a esta estructura, el tensoactivo es atraído por ambas fases, la acuosa y la orgánica y permanece por tanto en la interfase, induciendo a una reducción de la tensión interfacial. Se observó que el rango de concentración utilizado de surfactante en estos experimentos, aún cuando no tuvo un efecto sobre el transporte del metal, si estabilizó eficientemente la membrana, facilitando la mantención de la emulsión primaria algunos minutos una vez realizado los experimentos. El uso innecesario de concentraciones más altas de tensoactivo puede producir una disminución en el transporte del metal a través de la MLE, al originarse una alta resistencia interfacial en el sistema, dando lugar a una competencia con las moléculas del extractante por la adsorción de los sitios activos en la interfase.

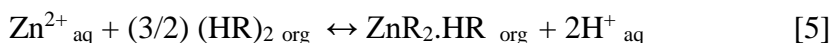
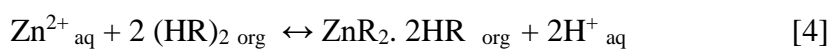
El extractante oxímico empleado en este estudio también presenta actividad interfacial. Su estructura también contiene una cadena hidrocarbonada y una cabeza polar, tal como el tensoactivo. Por lo tanto, es posible pensar que la sustancia transportadora del metal también contribuye a estabilizar la emulsión primaria, lo que evita usar mayores contenidos del surfactante para estabilizar el sistema. Sin embargo, este efecto no es ilimitado. Por sobre cierta concentración del extractante en la fase orgánica, la tensión interfacial permanece prácticamente invariable. Incluso un excesivo contenido del transportador en esta fase causa saturación de la interfase con este compuesto y la formación de agregados moleculares denominados “micelas”. En diluyentes no polares, como el kerosén usado en este estudio, el tensoactivo Span-80 forma micelas invertidas, donde las cabezas polares son orientadas hacia el centro y la parte no polar hacia la fase líquida dispersa.

También el uso de kerosén como diluyente de la fase orgánica resultó ser adecuado. Es un solvente alifático que fácilmente se ubicaría en la interfase acuosa-orgánica causando también una disminución de la tensión interfacial del sistema.

Por otra parte, un contenido del ácido sulfúrico de alrededor de 200 g/L, como agente de retroextracción permitió un adecuado transporte del metal a esta fase. No sería necesario ni adecuado aumentar el contenido del ácido en la solución de *stripping* debido a que tal como se observó en los resultados respectivos, el grado de transporte del metal suele ser

normalmente independiente de esta variable. Sólo se debe asegurar un nivel mínimo que provoque la ruptura química del complejo metal-extractante. Este hecho sería indicativo de la menor importancia de la etapa de retroextracción sobre la velocidad global del proceso. Un exceso de ácido también podría ayudar a la indeseada degradación de la molécula transportadora.

Respecto al uso del extractante D2EHPA como transportador de cinc, es claro que extrajo este metal en forma muy eficiente. Desde un punto de vista químico, la reacción de extracción con el metal ocurriría también en la interfase externa del glóbulo orgánico, en contacto con la solución de alimentación. Tal como ha sido reportado anteriormente por Sato et al ²⁸⁾, el extractante en este tipo de diluyente alifático se encontraría dimerizado, siendo las reacciones de extracción más probables:



donde HR y (HR)₂ denotan el extractante y su dímero, respectivamente. Los subíndices “aq” y “org” indican fase acuosa y fase orgánica, respectivamente. Bajo algunas condiciones experimentales algunos autores proponen la reacción de la Ec. (4) ²⁹⁾ y bajo ciertas condiciones otros autores proponen la reacción de la Ec. (5) ³⁰⁾. Los resultados experimentales alcanzados indican que una de las variables más importantes que afectan la extracción del metal es el pH de la fase acuosa de alimentación. A mayor pH de dicha fase mayor extracción, debido probablemente a que bajo esta condición hay una menor concentración de iones hidrógenos que pueden competir con los iones metálicos por los sitios posibles de adsorción en la interfase. De cualquier forma se requiere un pH mínimo de 4 a 5 para lograr la formación y estabilización de los complejos Zn(II)-D2EHPA. De todas formas, en todos los casos en que la extracción del metal por el extractante opera mediante intercambio catiónico, a medida que los ciclos extracción-*stripping* proceden, el pH de la fase acuosa externa aumenta debido al transporte en sentido contrario de iones hidrógenos desde la interfase de la reacción de retroextracción. Este hecho es coherente con las reacciones químicas de extracción señaladas en las Ec. (3-5) y que son las que regulan el transporte de los metales en la membrana. Teóricamente, el transporte en sentido inverso

del metal y los protones en la MLE continuará hasta un punto tal que la acidez en ambas fases acuosas –externa e interna – se igualen, momento en que la fuerza motriz del proceso se anula y la transferencia de masa de las especies se detiene.

El mecanismo de transporte de este metal sigue el mismo modelo expresado anteriormente para cobre, es decir dos etapas de reacción química y dos etapas de difusión. Si las resistencias difusionales en la membrana y en las fases acuosas fueran despreciables, es claro entonces que la reacción interfacial de extracción sería la etapa controladora de la cinética del proceso.

Si se compara el proceso de MLE con el de extracción líquido-líquido en reactores mezcladores decantadores, hoy de amplio uso en la minería en Chile, el proceso en base a membrana es más simple, en cambio el convencional requiere de contactores independientes para la extracción y la retroextracción y además un volumen mucho mayor de solvente orgánico, que normalmente es de alto costo.

La selectividad del proceso la otorga el tipo de extractante y las condiciones en que se emplean, imposibilita el co-transporte de otros iones no deseados presentes en la misma solución, salvo que se deseen extraer simultáneamente, lo que obliga a escoger una molécula adecuada. Por otra parte, pruebas realizadas sin extractantes no provocaron transporte de los metales, confirmando el rol fundamental que la molécula transportadora posee en el proceso. También es claro que el extractante por si sólo no estabiliza ni ayuda a la formación de la emulsión, rol que le cabe necesariamente a la molécula surfactante.

Todos los resultados presentados en esta memoria confirman y demuestran que la tecnología de Membrana Líquida Emulsionada es muy promisoría y especialmente atractiva para el tratamiento de efluentes industriales y soluciones naturales diluidas contenedoras de especies de iones metálicos. Al tomarse en cuenta el considerable grado de concentración de ellos que se obtiene en el “licor de *stripping*” al reducir la razón en volumen entre la fase acuosa externa de alimentación y la solución acuosa aceptora.

Corresponde a continuación trabajar en un modelo de transferencia de masa con reacción química que permita explicar los resultados experimentales alcanzados en esta memoria de Título y que servirán de base para alcanzar los objetivos señalados para el segundo año del

Proyecto Fondecyt bajo el cual se desarrolla este estudio, período en el cual se deben realizar experimentos con formación de la doble emulsión en un reactor del tipo *batch* en estanque agitado y cuya meta global es alcanzar altos rendimientos de extracción y/o remoción de los iones metálicos desde las soluciones propuestas.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales alcanzados en este estudio y su correspondiente discusión, se puede concluir lo siguiente:

1) La celda de transferencia agitada diseñada para este estudio resultó ser adecuada, lográndose obtener una interfase clara entre la fase de alimentación y la emulsión primaria, lo que permitió definir el área interfacial del proceso y disminuir fenómenos de ruptura de emulsión, pudiendo así obtener información fundamental valiosa respecto a grado de extracción y velocidad inicial de extracción de Cu(II) y Zn(II) con los extractantes respectivos.

2) Respecto a la influencia de las variables químicas que afectan la extracción y el flujo de Cu(II) con el extractante transportador LIX-860 N-IC y el del ion Zn(II) con D2EHPA a través de la membrana líquida, se puede indicar que el transporte de ambos iones se beneficia con el aumento de la concentración del extractante (la hidroxima y el compuesto organofosforado, respectivamente) en la fase orgánica y con el aumento del pH de la fase acuosa de alimentación lo que señalaría que la reacción de extracción entre el metal y el transportador ocurriría en la interfase que separa la solución acuosa alimentadora y la emulsión primaria. A su vez, la velocidad inicial de extracción aumenta con el incremento de la concentración del metal a extraer en dicha interfase. La concentración del agente de retroextracción (H_2SO_4) en dicha fase no presentó un efecto marcado indicando el efecto limitado que tiene esta etapa sobre la velocidad global del proceso.

3) Respecto a las variables hidrodinámicas que afectan ambos procesos de transporte en la membrana, es posible concluir que bajo las condiciones en que se efectuaron los experimentos en este estudio se observa que aumenta tanto la extracción de cobre como la de cinc a medida que se aumenta la velocidad de agitación en la celda de transferencia hasta cierto valor (40 rpm) tras lo cual el transporte del metal se hace constante e independiente de esta variable lo que estaría indicando que en estas condiciones existe la suficiente y apropiada movilidad de las gotas de la fase acuosa interna en la fase emulsión.

Con respecto al de la razón en volumen V_{org}/V_{vac} interna para preparar la emulsión primaria, se observó que el grado de extracción de cada metal resultó ser independiente cuando se emplea una razón V_{org}/V_{vac} por sobre el valor de 2,0. Bajo estas condiciones se observó un adecuado movimiento de las gotas de la fase acuosa interna lo que beneficia el fenómeno de transporte asociado.

4) A pesar que una de las variables fundamentales para lograr altos grados de transporte de los metales es la concentración del extractante en la fase orgánica, no es posible mejorar la permeación del metal en la membrana aumentando en forma ilimitada el contenido de la molécula transportadora en la solución orgánica dado que produce un aumento en la viscosidad absoluta de la membrana líquida, lo cual genera una menor velocidad de difusión de las especies. Se suma a este hecho que una concentración demasiado alta del transportador produciría un cierto grado de ruptura de la emulsión, al entrar en competencia con el tensoactivo por los sitios activos de adsorción, inestabilizando la emulsión.

5) Una mayor velocidad de agitación de la emulsión y del sistema alimentación-emulsión primaria en la celda de transporte agitada generó gotas de la emulsión de menor tamaño, incrementando por tanto el área interfacial para la reacción del extractante con el metal, por aumento de los sitios de reacción. No obstante existiría un límite para incrementar esta variable dado que una excesiva velocidad de agitación produciría fenómenos de coalescencia y finalmente ruptura de los glóbulos de la emulsión, tornando inestable la emulsión primaria.

6) Se proponen probables reacciones químicas de los iones metálicos a extraer con los respectivos extractantes transportadores utilizados. Corresponde a continuación trabajar en un modelo de permeación de los iones en la membrana líquida que permita explicar los resultados experimentales alcanzados en este estudio, basado además de dichas reacciones en los fenómenos de transferencia de masa de las especies involucradas.

7) Los resultados presentados en este estudio permiten señalar lo promisorio de esta tecnología de Membrana Líquida Emulsionada (MLE) en el tratamiento de efluentes industriales y soluciones naturales diluidas contenedoras de especies de iones metálicos. La información recabada en esta etapa del Proyecto Fondecyt es fundamental y muy valiosa para el desarrollo del segundo año de esta investigación, en la cual se utilizan reactores del tipo Tanques Agitados en *Batch* (TAB) con los cuales se deben lograr altos rendimientos de extracción y concentración de los iones metálicos.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Bilek, F., 2004. 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.
- 2) Weber, P.A., Stewart, W.A., Skinner, W.M, Weisener, C.G., Thomas, J.E., Smart, R.S.C., 2004. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. Applied Geochemistry **19**, 1953-1974.
- 3) Petersen J. and Dixon D., 2002. Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. Minerals Engineering, **15**, 777-785.
- 4) F.R. Valenzuela, J. Andrade, J. Sapag, C. Tapia and C. Basualto., 1995. The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of chilean molybdenite concentrate. Minerals Engineering, **8**, 893-904.
- 5) Wolfgang Sang, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa and Axel Schippers, 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. Indirect bioleaching. Hydrometallurgy, **59**, 159-175.
- 6) Ayres, R. U. 1992 Toxic heavy metals: materials cycle optimization. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 815–820
- 7) Rubio, J., Schneider, A. and Aliaga, W., 1996. New processes for heavy metals separation from waste water streams in the mining industry, in Sanchez, M.A., Vergara, F. and Castro, S. (eds), Clean Technology for the mining Industry 85-95 (University of Concepcion, Concepcion, Chile).
- 8) Loredó, I., Pereira, A., Ordoñez, A., 2003. Untreated abandoned mercury mining works in a scenic area of Asturias (Spain). Environment International **29**, 481-491.
- 9) Inglezakis, V., Grigoropoulou, H., 2003. Modeling of ion exchange of Pb⁺² in fixed beds of Clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials **61**, 273-282.
- 10) Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., 1984. Solvent Extraction. Principles and applications to Process metallurgy. Part I 2nd edition, 76-124.

- 11) Domic, E., 2001. Extraccion por solventes-SX, in Int. Ingenieros Minas de Chile (eds). Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y Aplicaciones, 444-521 (Andros Impresores, Santiago, Chile).
- 12) Li, N., Cahn, R., Naden, D. and Lai, R., 1983. Liquid membrane processes for copper extraction, *Hidrometallurgy*, **9**, 277-305.
- 13) F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag., 2005 Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method, *Minerals Engineering*, **18**, 33-40
- 14) F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia and J. Sapag., 2005. Use of a Surfactant liquid membrana contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent. *Trans Ichem E, Part A, Chemical Engineering Research and Desing*, **83(A3)**, 247-255
- 15) José Marchese, Fernando Valenzuela, Carlos Basualto, Adolfo Acosta., 2004. Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrana, *Hydrometallurgy* **72**, 309-317.
- 16) Carlos Basualto, José Marchese, Fernando Valenzuela, Adolfo Acosta. 2003. Extraction of molybdenum by a supported liquid membrana method., *Talanta* **59**, 999-1007.
- 17) F. Valenzuela, M.A. Vega, M.F. Yañez, C. Basualto., 2002. Application of a mathematical model for copper permeation from a Chilean mine water through a hollow fiber-tripe supported liquid membrana. *Journal of Membrane Science* **204**, 385-400.
- 18) F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag, and C. Tapia., 2000. Separation of Cu(II) and Mo(VI) from mine waters using two microporus membrane extraction systems. *Separation Science and Technology*, **35**, 1409-1421.
- 19) F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag. 1999. Aplicacion of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water. *Journal of Membrane Science* **155**, 163-168.
- 20) Kageyama T, Matsumiya H, Hiraide M. 2004. Separation of traces of heavy metals from an iron matrix by use of an emulsion liquid membrane. *Anal Bioanal Chem.*, **379**, 1083-7
- 21) Devulapalli R, Jones F. 1999. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes. *J Hazard Mater.*, **70**, 157-70.

- 22) Omotosho JA, Whateley TL, Law TK, Florence AT. 1986. The nature of the oil phase and the release of solutes from multiple (w/o/w) emulsions. *J Pharm Pharmacol.*, **38**, 865-70.
- 23) Melling, J., 1979. Liquid membrane processes in hydrometallurgy: a review. Warren Spring Lag., LR, 1-18.
- 24) F. Valenzuela, C. Salinas, C. Basualto, J. Sapag-Hagar and C. Tapia. 2003. Influence of nonionic surfactant compound on coupled transport of copper(II) through a liquid membrane. *Journal of Chilean Chemical Society* **48**, 79-84.
- 25) Opawale FO, Burgess DJ. 1998. Influence of interfacial rheological properties of mixed emulsifier films on the stability of water-in-oil-in-water emulsions. *J Pharm Pharmacol*, **50**, 965-73.
- 26) Chakravarti, A., Chowdhury, S. and Mukherjee, D., 2000. Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper (II) from waste waters, *Colloid Surfaces A*, **166**, 7-25.
- 27) José Marchese, 1995, MEMBRANAS Procesos con Membranas, Editorial Universitaria San Luis
- 28) Proyecto Fondecyt N° 1040567, “Desarrollo de un proceso continuo dirigido a la recuperación y descontaminación de metales pesados, desde soluciones ácidas diluidas provenientes de la actividad minera y químico-metalúrgica mediante un sistema extractor basado en membranas líquidas emulsificadas”, Fernando Valenzuela L., 2004-2007
- 29) Valenzuela F., Basualto C., Sapag J. and Tapia C., 1997, Membrana Transport of copper with LIX-860 from acid leach waste solutions, *Minerals Engineering*, **10**, 1421-1426
- 30) Sato Y., Valenzuela F., Tsuneyuki T., Kondo K. and Nakashio F., 1987, Extraction equilibrium of molybdenum (VI) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, *J Chem Eng Jpn*, **20**, 317-321
- 31) Takeshita K., Watanabe K., Nakano Y. And Watanabe M., 2003, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen- donor ligand TPEN, *Hydrometallurgy*, **70**, 63-71
- 32) Goto M., Yamamoto H., Kondo K. and Nakashio F., 1991, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes, *J. Membrane Sci*, **57**, 161-174