



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

MASIEL SUSANA CERÓN NECULPAN

“REMOCIÓN DE CADMIO PRESENTE EN AGUAS DE DESECHO DE LA
INDUSTRIA METAL-MECÁNICA MEDIANTE MEMBRANAS LÍQUIDAS
EMULSIFICADAS EN EXTRACTORES DEL TIPO ESTANQUE AGITADO EN
PROCESO BATCH”.

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. CARLOS BASUALTO

M. Ing. FERNANDO VALENZUELA

PROFESOR PATROCINANTE:

Dr. CARLOS BASUALTO

2006

Amulen amulen
Alüpu puan
Doy ayeple wanglen...

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

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo esta dedicado a mi familia:

A Zuni, mi mamita, por tanto esfuerzo realizado...

A Marisa, mi madrina, por su apoyo incondicional...

A mis abuelas Clara y Olga por su cariño y paciencia...

A mis tíos Toño, Eduardo, Pato, Carlos, Javier, Waldo y Hector; a mis tías Rossy, Ana y Ana María...

Y por su puesto a dos personas que fueron mis pilares fundamentales, pero que se fueron un poco antes de que llegara este día: mi padrino Juan René Cerón y mi tata Juan Cerón... a su memoria.

Además no puedo dejar de agradecer de todo corazón a Javier Morales, a quien quiero mucho, que me ayudó más de lo que debería y ha tenido un rol fundamental en esta etapa de mi vida.

Y a una amiga muy especial, que si bien la conocí este año me ha acompañado y traído de vuelta a la tierra varias veces y que me impulsó en este tiempo revuelto, entre el doctorado y mi examen de grado, muchas gracias Carlita Fonseca.

A mi Profesor guía, Carlos Basualto, quien con paciencia me ayudó a que este trabajo saliera adelante y a mis amigos y compañeros de laboratorio Claudio Araneda, Ximena Calderón y Cristina González. A mis compañeros y amigos de la U: Fabián, Marce y Evelyn.

A todas estas personas que han estado conmigo les dedico esta memoria.

RESUMEN

El presente trabajo corresponde a la segunda etapa del proyecto FONDECYT N° 1040567, consistente en el estudio de la remoción de cadmio (II) por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE) desde una solución acuosa que simula una solución residual industrial. Este tipo de soluciones requieren ser tratadas previo a su descarga al sistema público municipal. La extracción del metal se realizó en un reactor discontinuo del tipo Tanque Agitado en *Batch* (TAB), que simula uno de uso industrial, con el propósito de optimizar el grado de transporte y la concentración de los metales en función de las variables que afectan al proceso, tanto de tipo químico como hidrodinámico. El mecanismo de transporte del metal en la MLE considera un fenómeno de transferencia de masa con reacción química.

La extracción consistió en agitar el sistema de doble emulsión o Membrana Líquida Emulsionada (MLE) donde la alimentación (fase acuosa externa), que contenía cantidades variables de cadmio disuelto, se contactó con una emulsión primaria. De la fase acuosa de alimentación se tomaron pequeñas porciones de muestra cada cierto tiempo para seguir el avance del proceso de extracción del cadmio. En todos los experimentos la emulsión primaria estuvo constituida por una fase orgánica, que a su vez fue formada por el extractante o transportador más el agente tensoactivo disueltos en kerosene, y la solución acuosa de retroextracción o *stripping*. La doble emulsión o MLE se formó al suspender esta emulsión primaria en la fase acuosa de alimentación. El agente extractante o transportador de cadmio utilizado fue el ácido di(2-etilhexil)fosfórico, extractante orgánico de nombre comercial D2EHPA, en diferentes concentraciones. Como agente tensoactivo capaz de estabilizar la emulsión se empleó el agente comercial Span-80, cuya especie activa es el monooleato de sorbitan. En tanto que, como fase acuosa interna de retroextracción o *stripping* se emplearon soluciones concentradas de ácido clorhídrico.

Dentro de las variables químicas estudiadas, que influían en el proceso de transporte de los metales en el TAB, se consideraron: pH y el contenido de cadmio en la fase acuosa de alimentación inicial, las concentraciones de tensoactivo y D2EHPA en la fase orgánica o fase membrana y la concentración de ácido clorhídrico en la fase

acuosa de *stripping*. Mientras que las variables hidrodinámicas fueron las velocidades de agitación de las emulsiones primaria y secundaria.

En los experimentos iniciales se observó que era necesario utilizar un agente regulador del pH a un valor de aproximadamente 5. Para ello se utilizaron concentraciones variables del tampón ácido acético/acetato de sodio.

Se determinó que en las condiciones óptimas para la extracción de cadmio, cuya concentración inicial era de 0,001 M en la fase de alimentación, se logró sobre el 97% de extracción. Estas condiciones óptimas fueron: concentraciones de 0,015 M de D2EHPA y 5 % de Span80 en la fase orgánica, 0,025 M de acetato de sodio para el *buffer* en la alimentación, 1,5 M de HCl en la fase acuosa de *stripping* y las velocidades de agitación de 1500 rpm y 360 rpm, para las emulsiones primaria y secundaria respectivamente. Se determinó, también, que el óptimo de extracción se logró a tiempos de experimentos entre 10 y 15 minutos aproximadamente dependiendo del caso.

La etapa de retroextracción es determinante en la extracción del cadmio desde la fase acuosa de alimentación, lo que nos permite inferir que el cadmio se está transportando en un importante grado hacia la fase acuosa interna de *stripping*.

De este modo se demostró que las MLE son una tecnología adecuada para la extracción de cadmio desde una fase acuosa, promisoría para una aplicación industrial, tanto por el ahorro de extractante como por el menor número de etapas utilizadas al efectuar en un paso la extracción y la retroextracción.

SUMMARY

“Cadmium removal of waste waters present of the metal - mechanical industries by using emulsified liquid membranes at batch process in an agitated tank”

The present work corresponds to the second stage of the Research Project FONDECYT N ° 1040567, consisting in the removal of cadmium (II) by the use of Emulsified Liquid Membranes (ELM) from an aqueous solution which represents an industrial residual solution. This type must be treated before being delivered on the public municipal system. The metal extraction was carried out in a discontinuous reactor of Batch Agitated Tank (BAT) type, which represents one of industrial use, with the objective of optimizing the metal transport degree and concentration according to the variables affecting the process, both of chemical and the hydrodynamic type. The mechanism of the metal transport in the ELM takes in a mass transfer phenomenon with chemical reaction.

The extraction consisted in agitating the double emulsion system or Emulsified Liquid Membrane (ELM) where the feed solution (aqueous external phase), which was containing variable quantities of dissolved cadmium, was contacted with a primary emulsion. From the aqueous feed phase small samples were taken periodically in order to follow the advance of the cadmium extraction process. In all the experiments the primary emulsion was composed of an organic phase, which in turn was formed by the extractant or carrier and surfactant agent both dissolved in kerosene, and the stripping aqueous solution. The double emulsion or ELM was carried out by suspending this primary emulsion in the aqueous feed phase. The extractant agent or cadmium carrier used was the di(2-ethylhexil) phosphoric acid, an organic extractant with the trade name D2EHPA, at different concentrations. Commercial agent Span-80 was used as a tensoactive capable of stabilizing the emulsion and which active component is the sorbitan monooleate. As internal aqueous phase or stripping phase concentrated hydrochloric acid solutions were used.

Among the studied chemical variables influencing the transport process of the metals in the TAB, the following were considered: initial pH and cadmium content in the aqueous feed solution, the tensoactive and D2EHPA concentrations in the organic or

membrane phase and the hydrochloric acid concentration in the aqueous stripping phase. On the other hand, the hydrodynamic variables studied were the stirring speeds for the primary and secondary emulsions.

At the initial experiments it was observed that of a pH regulator to a pH value approximately 5 was necessary. For this purpose different concentrations of acetic acid / sodium acetate buffer were used.

It was established that at the best conditions for the cadmium extraction from an initial 0,001 M concentration in the feed phase a 97 % extraction was achieved. These best conditions were: concentration 0,015 M for D2EHPA and 5 % for Span 80 in the organic phase, 0,025 M of sodium acetate for the buffer in the feed solution, 1,5 M for HCl in the aqueous stripping solution and the stirring speeds of 1500 rpm and 360 rpm for the primary and secondary emulsions, respectively. In addition of these conditions it was determined that the best extraction was achieved at times between 10 and 15 minutes, approximately, depending on the case.

The stripping stage was decisive in the cadmium extraction from the aqueous feed phase, which allows us to infer that the cadmium is carried at an important degree towards the stripping aqueous internal phase.

So that it was demonstrated that the ELM is a suitable technology for the cadmium extraction from an aqueous phase, promissory for an industrial application and promissory for an industrial appliance as much for the extractant saving as for the less number of stages used by carrying out the extraction and stripping in only one step.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ASPECTOS GENERALES	1
1.2 MEMBRANAS LIQUIDAS EMULSIFICADAS (MLE).....	4
1.3 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.	6
2 OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3. MATERIALES Y EQUIPOS	10
3.1 REACTIVOS Y SOLUCIONES	10
3.1.1 <i>Soluciones Orgánicas</i>	10
3.1.2 <i>Soluciones acuosas</i>	12
3.2 EQUIPOS E INSTRUMENTOS	13
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EXTRACTANTE D2EHPA.....	19
4.2 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN LA ALIMENTACIÓN	24
4.3 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE HCL EN LA FASE STRIPPING	26
4.4 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SPAN 80.....	28
4.5 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BUFFER ÁCIDO ACÉTICO/ACETATO DE SODIO EN LA ALIMENTACIÓN	30
4.6 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA	32
4.7 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN DE LA EMULSIÓN SECUNDARIA	34
5. CONCLUSIONES	36
6. REFERENCIAS	38

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

En la práctica hidrometalúrgica e industrial es importante separar y concentrar los metales encontrados en soluciones del tipo de descarte, ya sea porque son una fuente potencial para la obtención de valores metálicos o porque su presencia representa un peligro ambiental. Este es el caso del cadmio, que es un elemento elevadamente tóxico y que actualmente constituye un delicado problema que amenaza la salud humana¹⁻⁸.

Es habitual encontrar este ión metálico en aguas de desecho de industrias que trabajan con aleaciones metalúrgicas y en materiales cerámicos, en electrodepósitos, en material fotográfico, en industria de pigmentos, textiles, manufactura química en general y en drenajes de minas de plomo y zinc. Debido a esto su remoción desde los residuos industriales líquidos (RILES) que lo contienen ha despertado un gran interés.

De acuerdo al tipo de proceso de manufactura la concentración de este metal en los riles es variable, pudiéndose establecer un rango que va desde unos pocos mg/L hasta algunas centenas de mg/L, valores que incluso en su extremo inferior se encuentran generalmente fuera de la normativa que regula su presencia, tanto en aguas de regadío como en los efluentes de descarga.

El Decreto Supremo N° 90 de 2000 del Ministerio del Ministerio Secretaría General de la Presidencia (DO 07.03.2001) establece la norma de emisión para la

regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, los límites máximos promedio establecidos por dichas normas para el cadmio se encuentran un rango que va desde 0,01 a 0,5 mg/L⁹.

Dentro de las actuales alternativas de remoción se encuentra la precipitación química como hidróxido en medio alcalino¹⁰, resultando precipitados no siempre muy estables que suelen redisolverse; además debe considerarse que se afecta el pH del agua por adición de la base y que el procedimiento no es adecuado en el caso de tratar soluciones muy diluidas. Otra opción es mediante resinas de intercambio iónico, pero el método es engorroso^{11,12} y no muy eficiente a nivel de bajas concentraciones. La biosorción mediante microorganismos es prometedora, pero exige tratar aguas con contenidos del metal muy bajos, lo que la convierte sólo en una etapa final para cumplir con las regulaciones ambientales, después de aplicar pretratamientos fisicoquímicos como los indicados.

La extracción por solventes convencional (en adelante SX)¹³⁻¹⁵ es uno de los procesos más utilizados actualmente; permite concentrar el metal de interés mediante un extractante adecuado y realizar separaciones altamente selectivas¹⁶⁻²⁰. Sin embargo presenta variadas dificultades: requiere un gran tamaño de planta y un abundante inventario de solventes, tiene problemas operacionales^{21,22} por formación “*crud*” o borra y por “*entrainment*” o arrastre mecánico. Estos aspectos negativos pueden llevar a que el proceso tenga un costo elevado.

En función de las dificultades anteriormente expuestas se hace necesaria la introducción de nuevas tecnologías. Así, el uso de las Membranas Líquidas Emulsificadas (en adelante MLE) constituye el método más promisorio de extracción de metales desde soluciones diluidas²³⁻³². Las MLE fueron inventadas por Li y cols.³³ y han sido estudiadas en particular en sus fundamentos teóricos, lográndose considerables progresos en los últimos años³⁴⁻³⁸. En sus inicios se buscaba separar hidrocarburos y remover algunos constituyentes desde soluciones acuosas, ahora una aplicación prometedora es la separación de iones metálicos, utilizando los principios de la SX. De este modo el extractante SX pasa a jugar el rol de extractante y transportador en el sistema de MLE, las cuales se muestran como la posibilidad de separar, concentrar y extraer metales desde soluciones diluidas en un menor número de etapas y con menos problemas que en SX convencional³⁹⁻⁴².

1.2 Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE).

La preparación de MLE se realiza formando una emulsión de dos fases inmiscibles entre sí denominada emulsión primaria, la cual luego se dispersa en una tercera fase, que contiene los metales a recuperar o remover correspondiente a la de alimentación. Por tanto, son una emulsión del tipo “agua en aceite en agua” o doble emulsión w/o/w. Las operaciones extracción y retroextracción (*stripping*) son combinadas en un sólo proceso, lo que constituye una de las ventajas fundamentales por sobre la SX convencional, además de requerir un volumen de solvente orgánico muchísimo menor (normalmente son de elevado costo) también produce un ahorro en el tamaño de la planta.

En una primera etapa, la solución de *stripping* o retroextracción (denominada también fase acuosa interna) se dispersa por agitación a alta velocidad en la fase orgánica, constituida por el extractante y una sustancia tensoactiva en un diluyente orgánico, hasta formar muy pequeñas gotas de la fase acuosa interna dispersas o encapsuladas en el solvente orgánico. El extractante es un reactivo convencional SX, que debe escogerse de acuerdo a las isothermas de extracción, para que facilite la migración del metal, en forma selectiva o colectiva, a través de la membrana orgánica al actuar como transportador (“*carrier*”). El tensoactivo o surfactante tiene la función de estabilizar la emulsión^{10,43} y también ayuda en la separación de las fases al final del proceso; 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 orgánica⁴⁴, que favorecen la inmiscibilidad de las fases.

Posteriormente, esta primera emulsión se dispersa en la fase de alimentación, que contiene los iones de interés (Figura 1.1), generándose de este modo la doble emulsión mediante una agitación moderada. Una vez ocurrida la extracción del metal mediante transporte por permeación, la emulsión cargada con el o los metales es separada de la fase refino (alimentación residual pobre ahora en metales) y se transfiere a un sistema que provoca la ruptura de la emulsión para recuperar tanto la solución acuosa interna (ahora cargada con los metales de interés) y la fase orgánica, es por esto que es indispensable que las reacciones sean reversibles. Una vez separado el metal en forma sencilla de la solución de retroextracción (por cristalización o EW), dicha fase y el solvente orgánico son reciclados a la etapa inicial para formación de más emulsión.

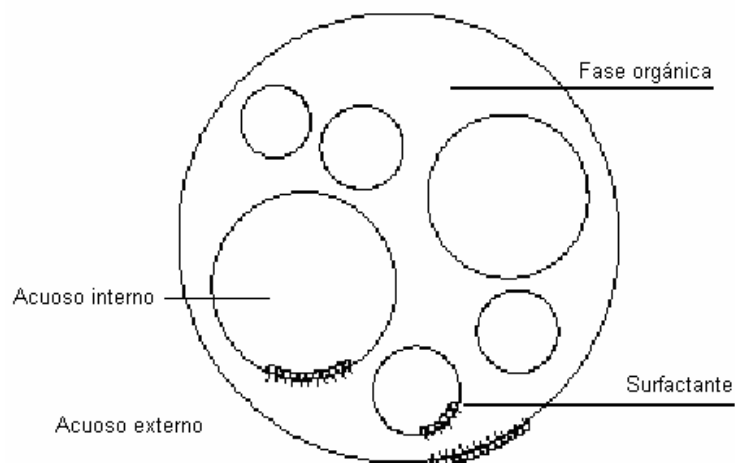


Figura 1.1: Representación esquemática de los glóbulos de la doble emulsión

1.3 Fundamentación Teórica.

El transporte de especies a través de la membrana líquida se rige por un proceso de transferencia de masa con reacción química, donde puede establecerse el siguiente mecanismo químico:

- 1) El metal reaccionaría químicamente con el extractante en la etapa de extracción, de acuerdo al tipo de especie que el ión metálico esté formando en solución acuosa y a la funcionalidad del extractante.
- 2) 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.

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, debido a un gradiente de concentración, lo que se denomina **transporte facilitado**, produciéndose en el sentido inverso el transporte de iones hidrógeno (ver Figura 1.2), que corresponde a **transporte acoplado**⁴⁵.

En el caso de la extracción iones metálicos catiónicos con extractantes ácidos la fuerza motriz de transporte corresponde a la diferencia de acidez en ambos lados de la membrana, pudiéndose diferenciar las siguientes etapas fundamentales para este fenómeno:

- 1) Difusión del ión metálico desde el seno de la fase de alimentación hacia la superficie externa de los glóbulos de la emulsión (primera interfase).

- 2) Formación del complejo metal/extractante transportador mediante reacción interfacial en la interfase externa, de acuerdo a la etapa de extracción del mecanismo.

- 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 (segunda interfase) de las gotas acuosas de la emulsión O/W, de acuerdo a la etapa de retroextracción del mecanismo químico y difusión del extractante (HR) descargado del metal hacia la interfase externa.

- 5) Difusión del ión metálico desde la segunda interfase hacia el seno de la fase acuosa de *stripping*.

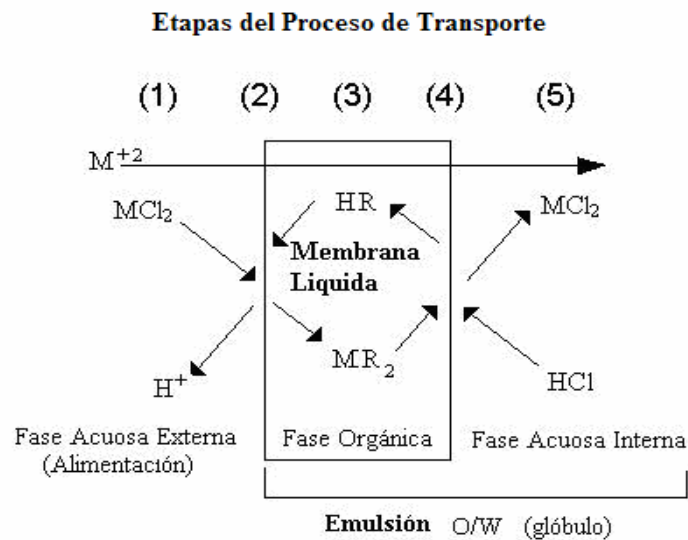


Figura 1.2: Representación esquemática de la permeación del metal en la MLE

En la presente memoria se estudia la remoción de cadmio (II) por medio de MLE desde una solución acuosa que simula una solución residual industrial, que debe ser tratada previo a su descarga al sistema público municipal. La extracción del metal se realizó en un reactor discontinuo del tipo Tanque Agitado en *Batch* (TAB), que simula uno de uso industrial; el propósito es optimizar el grado de transporte y la concentración de los metales en función de las variables que afectan al proceso.

Corresponde a la segunda etapa del proyecto FONDECYT N° 1040567, que tiene como finalidad el tratamiento de aguas residuales de proceso industriales por medio de MLE en un proceso continuo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Remover en forma práctica y eficiente los contenidos de cadmio existentes en soluciones acuosas diluidas, mediante un reactor tipo discontinuo tipo tanque agitado Batch por medio de Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE).

2.2 Objetivos Específicos

1. Obtención de una doble emulsión del tipo w/o/w lo suficientemente estable para que pueda ser utilizada como membrana líquida emulsificada.
2. Determinar como influyen las distintas variables en el transporte del ion cadmio en membranas líquidas emulsificadas, constituidas por el transportador D2EHPA disuelto en kerosene, estabilizadas por el tensoactivo SPAN 80 en un estanque agitado *batch*.
3. Optimización del proceso de extracción de cadmio en solución acuosa mediante las membranas líquidas emulsificadas obtenidas.

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 Reactivos y soluciones

Para el desarrollo de esta memoria se utilizaron los reactivos y soluciones que se detallan a continuación.

3.1.1 Soluciones Orgánicas

Para la preparación de la fase orgánica se utilizó el extractante orgánico D2EHPA, de diferentes concentraciones, disuelto en kerosén de aviación (Esso-Chile) y para estabilizar la emulsión se empleó el agente tensoactivo comercial Span-80.

- **D2EHPA:** corresponde al ácido di(2-etilhexil)fosfórico. Fue empleado como transportador de cadmio. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{35}O_4P$. Es un líquido incoloro, corrosivo, de peso molecular 322,48 g/mol y densidad $0,96 \text{ g/cm}^3$ a 25°C ; su temperatura de inflamación es de $196 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra utilizada en este estudio fue adquirida en SIGMA (Estados Unidos). En la Figura 3.1 se representa su estructura:

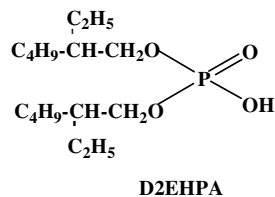


Figura 3.1: Estructura del ácido di(2-etilhexil)fosfórico

- **Span-80:** para estabilizar se utilizó el agente tensoactivo comercial Span®80, Munich Ltda., una sustancia tensoactiva no iónica cuyo principio activo es el 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 peso molecular 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, presenta un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3⁴⁶. Este compuesto se sitúa en la interfase de las emulsiones tanto primaria como secundaria estando constituido por una pequeña cabeza polar con grupos hidroxilos y por una larga cadena alifática hidrocarbonada, lo que favorece la solubilidad en la fase orgánica. Su estructura se observa en la Figura 3.2.

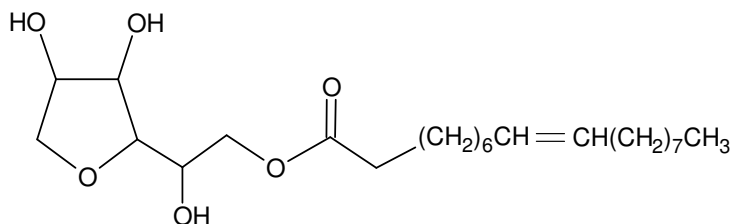


Figura 3.2: Estructura del tensoactivo Monooleato de Sorbitan.

- **Kerosén:** el diluyente orgánico empleado para disolver al compuesto extractante y la molécula de tensoactivo fue kerosén de aviación de Esso-Chile. El kerosén derivado de la destilación del petróleo entre 175 °C y 325 °C⁴⁶ posee una indeterminada cantidad de componentes tanto del tipo alifático, como de tipo aromático y mezclas de ellos. Este solvente, insoluble en fase acuosa, presenta una masa molecular promedio aproximada de 170 g/mol, una densidad relativa de 0,80 y un punto de inflamación entre 65 °C y 85 °C.

3.1.2 Soluciones acuosas

La fase acuosa externa corresponde a una solución de cadmio. Como agente de retroextracción se emplearon soluciones concentradas de ácido clorhídrico (solución de *stripping*), conformando la fase acuosa interna.

- **Solución de cadmio de alimentación:** fue preparada a partir de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, disuelto en agua destilada. El pH se ajustó con HCl, el tampón utilizado fue Acetato de Sodio/ Ácido Acético. Todos estos reactivos fueron de calidad p.a., de la empresa Merck Ltda.
- **Solución de *Stripping*:** fue preparada con HCl fumante al 37 % Merck Ltda. de calidad p.a., que presenta un peso molecular 36,4 g/mol y densidad de 1,19 g/cm³.
- **Soluciones de patrones estándares:** para la preparación de los distintos estándares utilizados en la metodología de espectrofotometría de absorción atómica se empleó el reactivo Titrisol Merck de 1000 mg de Cd. También se utilizaron patrones de pH para calibrar el pHmetro.

3.2 Equipos e Instrumentos

Las cantidades de reactivo de cadmio (II), acetato de sodio y extractante se masaron en una balanza "Precisa 125 A", modelo 300-9251/F, Suiza. El tensoactivo y extractante diluido en kerosén fueron masados en una balanza granataria And Ek 1200 A (1200g x 0,1 g).

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

En la formación de la emulsión primaria, se utilizó un agitador digital OMNI Macro ES, del tipo ultrasónico de alta cizalla que permite alcanzar altas velocidades, generando emulsiones con tamaño de glóbulo pequeño (del orden de 0,5-100 μm). Todo este sistema fue mantenido a una temperatura de 25 °C mediante un baño termostático Memmert D-91126.

La extracción de cadmio en el sistema MLE, se realizó en un tanque de vidrio que simula uno de tipo industrial (reactor tipo tanque agitado en Batch, en adelante TAB). El sistema fue agitado mecánicamente con un equipo Ika-Werk RW 20, con un impulsor de hélice marina de 3 aspas para la formación de la emulsión secundaria, a temperatura constante de 25 °C, por medio de un baño termostático Poly Science.

La determinación de las concentraciones de cadmio, tanto de las muestras de alimentación como de las soluciones de refino, se realizaron en un equipo de

espectrofotometría de absorción atómica (E.A.A) Perkin Elmer 3110 (GBC modelo 902), con llama aire/acetileno (2/1). Se cuantificó cadmio a una longitud de onda de 228,8 nm utilizando soluciones estándar de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 y 2 ppm, para la curva de calibración.

3.3 Procedimiento experimental

La extracción consiste en agitar el sistema para contactar la emulsión primaria formada por la fase orgánica y la solución de *stripping* con la solución de alimentación, originando la doble emulsión de la cual se extraen pequeñas porciones de muestra cada cierto tiempo para seguir el avance del proceso de extracción del metal. Se emplearon reactores de vidrio, uno más pequeño, con una capacidad total de 200 mL para preparar la primera emulsión y otro mayor de 1000 mL (TAB propiamente tal), dotados de entradas para introducir la emulsión y la toma de muestras. Ambos inmersos en baños termorregulados a 25 °C.

Para la preparación de la emulsión primaria se aplicó 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, que da una gran área de contacto entre las fases. En los experimentos se utilizaron 50 mL de fase orgánica y 25 mL de solución de *stripping*. Luego se tomaron 50 mL de emulsión primaria, transfiriéndolos cuidadosamente al TAB, contenedor de 250 mL de alimentación. Se procedió a agitar a velocidad constante con un agitador Ika-Werke RW20 para formar la MLE en intervalos específicos, y con el propósito de medir la tasa de extracción de cadmio, se tomaron pequeñas muestras de la solución acuosa externa (4 mL cada vez) directamente sin interrumpir el proceso de agitación. Las concentraciones del metal fueron medidas por la técnica de E.A.A.

Se estudio la influencia del pH sobre el transporte de los metales en el TAB, el contenido de metal en la solución de alimentación, la concentración de tensoactivo, la concentración de ácido en la fase acuosa de *stripping* y la concentración de extractante en la fase orgánica. El efecto de las velocidades de agitación tanto de la emulsión primaria como secundaria y la concentración de Acetato de Sodio también fueron analizadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del estudio de extracción de cadmio se expresan mediante el porcentaje de extracción (% E) del metal desde la fase acuosa de alimentación hacia la emulsión primaria, de acuerdo a la ecuación 4.1.

$$\%E = \frac{[Cd]_{emuls}}{[Cd]_0} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Donde, $[Cd]_{emuls}$ representa la concentración de cadmio extraído desde la fase acuosa de alimentación hacia la emulsión primaria una vez alcanzado el equilibrio. Este cadmio extraído se repartiría entre la fase membrana y la fase acuosa de retroextracción o stripping.

$[Cd]_0$ representa la concentración inicial de cadmio en la fase acuosa de alimentación. El contenido final de cadmio en la emulsión primaria se obtuvo mediante balance de masa para este metal a partir de sus concentraciones en la fase acuosa alimentación al inicio y final del experimento. De acuerdo a esto, el porcentaje de extracción (%E) se puede expresar de acuerdo a la ecuación 4.2.

$$\%E = \frac{[Cd]_0 - [Cd]_{eq}}{[Cd]_0} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Donde $[Cd]_{eq}$, representa el contenido de cadmio en la fase acuosa de alimentación resultante, denominada comúnmente refino, una vez alcanzado el equilibrio de extracción.

En trabajos anteriores se estableció que la estequiometría de la reacción de extracción de cadmio con el extractante D2EHPA está dada por la ecuación 4.3.



Esta estequiometría se utilizó para determinar las concentraciones de extractante D2EHPA y de HCl requerido en la fase de retroextracción o stripping.

4.1 Variación de la concentración de extractante D2EHPA

Esta parte del estudio consideró determinar la influencia de la variación de la concentración de extractante en el proceso de extracción de cadmio. Las condiciones utilizadas se encuentran especificadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de trabajo utilizadas en los experimentos de variación de concentración de D2EHPA

[span 80]	5 %
[D2EHPA] variable	0,15 – 0,025 M
[HCl] <i>stripping</i>	2.0 M
[CH ₃ COONa]	0.025 M
pH alimentación	5.00
[Cd ⁺²] alimentación	0.001M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación volúmenes strip/fase org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

De estas condiciones de trabajo debe destacarse el exceso de D2EHPA utilizado en relación al cadmio en la alimentación, hasta 5 veces la concentración estequiométrica necesaria aproximadamente, considerado en función de los milimoles de cada uno.

Los resultados obtenidos se observan en la Figura 4.1, cuando se representa la evolución del % de extracción de cadmio en el tiempo. En todos los casos considerados se obtuvieron altos grados de extracción de cadmio, incluso a bajos tiempos de experimentación, con valores máximos de alrededor de 92% aproximadamente. No se observaron diferencias significativas en los resultados (porcentajes de extracción entre 85% y 92% para todos los casos) debido a que se habrían usado concentraciones de extractante mayores a las requeridas por estequiometría. En la Figura 4.2 se representan estos mismos resultados pero esta vez el %E en función de las concentraciones iniciales de D2EHPA. En esta Figura también se observa que no habría una influencia clara de la concentración inicial de D2EHPA en el % de extracción de cadmio. En todos los casos se obtuvo por sobre el 90% de extracción.

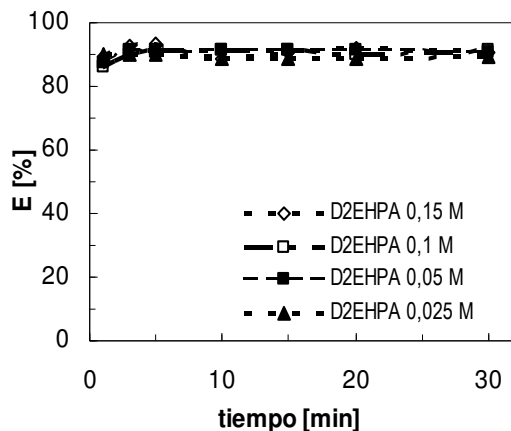


Figura 4.1: % E vs tiempo para distintas concentraciones de D2EHPA

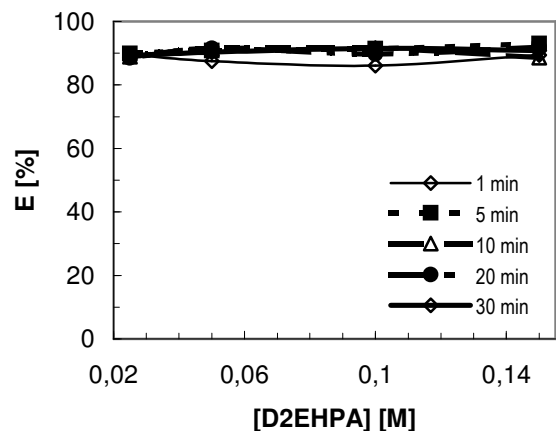


Figura 4.2: % E vs [D2EHPA] para diferentes tiempos de agitación de la emulsión secundaria

Con el objeto de determinar una tendencia más clara respecto a la dependencia del %E, en función de la concentración inicial de D2EHPA, se realizaron experimentos adicionales de acuerdo a las condiciones dadas en la Tabla 4.2. En este caso las cantidades del extractante se encuentran en valores aproximados al necesario estequiométricamente.

Tabla 4.2 Condiciones de trabajo utilizadas en los experimentos de variación de concentración de D2EHPA alrededor del valor estequiométrico

[Span 80]	5 %
[D2EHPA] variable	0,1 – 0,0015 M
[HCl] <i>stripping</i>	1,5 M
[CH ₃ COONa]	0.025 M
pH alimentación	5.00
[Cd ⁺²] alimentación	0.001M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación volúmenes strip/fase org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.3 y 4.4.

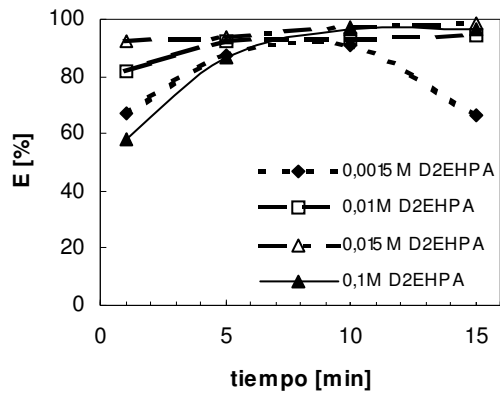


Figura 4.3: % E vs tiempo para distintas concentraciones de D2EHPA

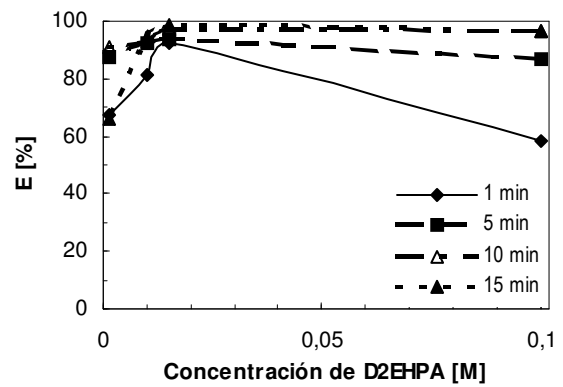


Figura 4.4: % E vs [D2EHPA] para diferentes tiempos de agitación de la emulsión secundaria

En la Figura 4.3 se observan los resultados obtenidos cuando se representa el comportamiento del % de extracción en el tiempo. En esta Figura se observa que se obtuvieron grados más altos de extracción de cadmio a medida que se incrementa la concentración de D2EHPA. En todos los casos se logró un máximo de extracción a los 15 min con valores entre 95 y 97%, a excepción del caso con la concentración más baja de extractante, que luego de presentar un máximo entre 8 y 9 min aproximadamente presenta una disminución de la extracción. Este último efecto podría deberse a la desestabilización de la emulsión.

En el caso de 0,1 M de D2EHPA se debería a que como hay un exceso de extractante, más de tres veces la concentración necesaria, se extrae todo el cadmio sin que sea necesaria la participación de la etapa de retroextracción. En los casos de fase orgánica con extractante de 0,015 y 0,01 M, desde el punto de vista puramente estequiométrico, si bien alcanzarían a extraer solo el 52% y 40% del cadmio respectivamente. Sin embargo, en ambos casos se alcanza hasta un 95 % de extracción. Este hecho hace presumir la etapa de *stripping* o retroextracción juega un rol clave en el proceso de transporte. Además, debe considerarse que la viscosidad de la fase membrana es considerablemente menor cuanto menor es la concentración de extractante lo que jugaría a favor de la mayor extracción de cadmio en estos casos.

En la Figura 4.4 se presentan estos mismos resultados pero esta vez el %E en función de las concentraciones iniciales de D2EHPA. Aquí se observa que la concentración óptima de extractante sería 0,015 M, un valor que presentaría un moderado déficit en relación al cadmio existente en la alimentación inicial.

4.2 Variación de la concentración de cadmio en la alimentación

Con el objeto de determinar el efecto que tiene la variación de la concentración inicial de cadmio en la alimentación sobre el grado de extracción, se realizó una serie de experimentos con las condiciones dadas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Condiciones de trabajo utilizadas en los experimentos de variación de concentración de Cd^{+2} en la alimentación

[span 80]	5 %
[D2EHPA]	0,1 M
[HCl] stripping	2,0 M
[CH ₃ COONa]	0,025 M
pH alimentación	5,03
[Cd⁺²] alimentación variable	50 – 500 ppm
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

Los resultados obtenidos se observan en las Figuras 4.5 y 4.6.

En la Figura 4.5 se observa que a los 10 min, en general, se alcanza el máximo grado de extracción, entre 94 y 95%, y que a tiempos mayores no se produce una variación significativa en la extracción de cadmio en todos los casos. Para esta serie de experimentos, se habría esperado ver alguna influencia de la concentración inicial de

cadmio en la alimentación y sin embargo no fue así. Este hecho podría atribuirse, desde el punto de vista estequiométrico, al exceso de extractante cuando se tiene los casos 50, 100 y 200 ppm de Cd en la alimentación. Para los otros dos casos habría un leve déficit de D2HEPA, donde comenzaría a jugar un rol cada vez más importante la etapa de retroextracción o *stripping*. Estas mismas causas fundamentarían el comportamiento del %E en función de la variación del cadmio inicial en la alimentación, donde no se observa una diferencia clara del %E para todos los casos.

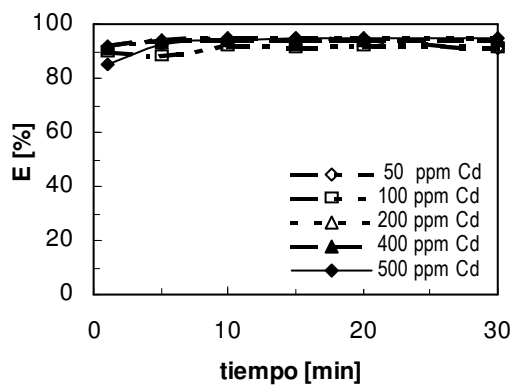


Figura 4.5: %E en función del tiempo para diferentes concentraciones de Cd^{+2} en alimentación

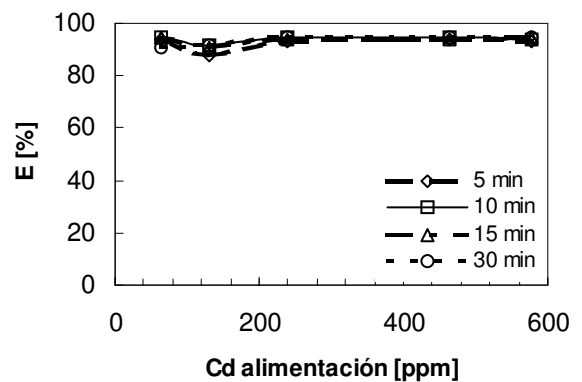


Figura 4.6: %E en función de la concentración de Cd^{+2} en la alimentación para diferentes tiempos de extracción

4.3 Variación de la concentración de HCl en la fase *stripping*

Se realizó el estudio de la influencia de la concentración de HCl en la fase de retroextracción sobre el % extracción. Las condiciones de trabajo utilizadas se presentan en la Tabla 4.4 y consideró un amplio rango de concentraciones de ácido, entre 0 y 2 M.

Tabla 4.4 Condiciones de trabajo utilizadas en los experimentos de variación de concentración de HCl en la fase acuosa de retroextracción

[Span 80]	5 %
[D2EHPA]	0,015 M
[HCl] stripping variable	0 – 2 M
[CH ₃ COONa]	0,025 M
pH alimentación	5,00
[Cd ⁺²] alimentación	0,001M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

Los resultados obtenidos se observan en las Figuras 4.7 y 4.8.

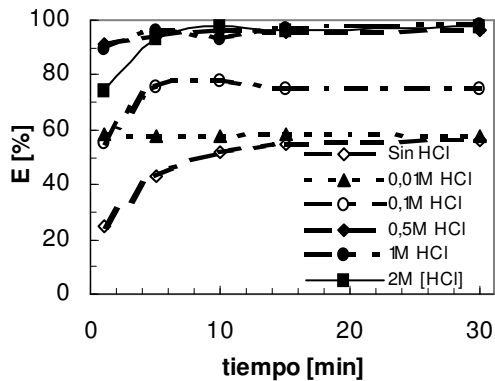


Figura 4.7: % E vs tiempo para distintas [HCl]

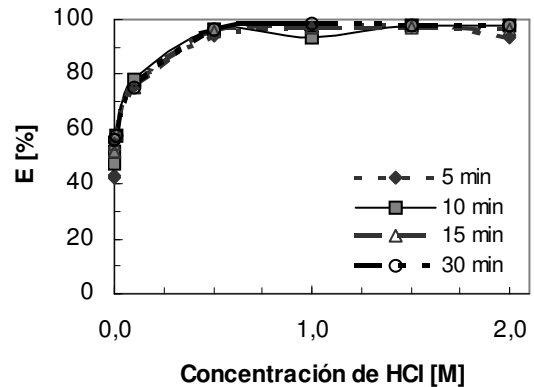


Figura 4.8: % E vs [HCl] para diferentes tiempos de agitación de la emulsión secundaria

En Figura 4.7 se puede determinar claramente que la etapa de *stripping* o retroextracción juega un rol muy importante en el proceso de extracción de cadmio. Mientras mayor concentración de HCl en la fase acuosa de *stripping* se obtiene un mayor porcentaje de extracción y que este máximo se logra a partir de los 15 min aproximadamente. Se observa también que a pesar de que cuando la fase acuosa de *stripping* carece de HCl se obtiene alrededor de un 50 a 55 % de extracción. Este hecho se debe a que la fase orgánica, que corresponde a 33,3 mL con una concentración de D2EHPA de 0,015 M, contiene 0,5 mmol de extractante lo que alcanza para extraer 0,125 mmol de cadmio desde la alimentación. Es decir, la fase orgánica posee el extractante necesario para extraer solo el 52% del cadmio sin considerar la etapa de *stripping*.

En la Figura 4.8 se observa que a partir de concentraciones de 1 M y mayores de ácido clorhídrico en la fase acuosa interna de *stripping* se alcanza el máximo de extracción independientemente del tiempo. Donde en el mejor de los casos se lograron porcentajes de extracción cercanos al 98 %.

4.4 Variación de la concentración de Span 80

Con el objeto de determinar la manera en que influye la variación de la concentración del tensoactivo SPAN 80 sobre la magnitud del grado de extracción, se consideró realizar una serie de experimentos donde se variaron las concentraciones del tensoactivo en el rango entre 1 y 5 %. Las condiciones de trabajo utilizadas se observan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Condiciones de trabajo utilizadas en los experimentos de variación de concentración de tensoactivo SPAN 80 en la fase orgánica

[Span 80] variable	1% - 5%
[D2EHPA]	0,015 M
[HCl] stripping	1,5 M
[CH ₃ COONa]	0,025 M
pH alimentación	5,08
[Cd ⁺²] alimentación	0,001 M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

En consideración a que la fase acuosa interna de *stripping* posee un alto grado de acidez, cuya concentración de HCl fue de 1,5 M, una ruptura de la doble emulsión nos disminuiría drásticamente el pH de la fase acuosa de alimentación. Bajo este concepto, se relacionó el pH final de la fase de alimentación con la estabilidad de la doble emulsión, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 pH de equilibrio observados en la fase acuosa de alimentación

% [SPAN 80]	pH _{eq} alimentación
1	1,52
2	2,05
3	2,09
4	2,86
5	3,00

En la Figura 4.9 se observa que se obtiene cerca de un 60% de extracción constante en el tiempo cuando la concentración de SPAN 80 es del 1%. Sin embargo, cabe hacer notar que bajo esta condición la emulsión no fue estable.

De las Figuras 4.9 y 4.10 se observa que el porcentaje máximo de extracción se logra ya a partir de los 10 min y con una concentración de tensoactivo SPAN 80, contenido en la fase orgánica de la emulsión primaria, de 3%.

Un exceso de agente tensoactivo estabilizaría demasiado la emulsión primaria si se piensa que en una etapa posterior se debería romper la emulsión primaria para recuperar la fase acuosa interna.

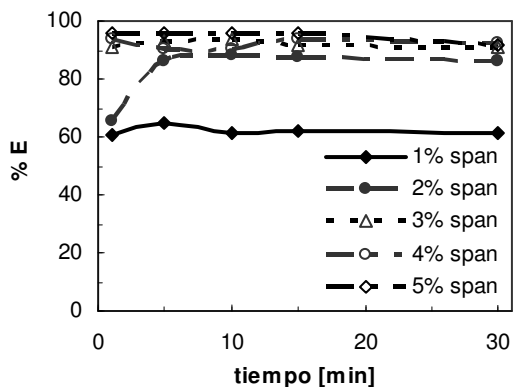


Figura 4.9: % E vs [Span 80] a distintos tiempos

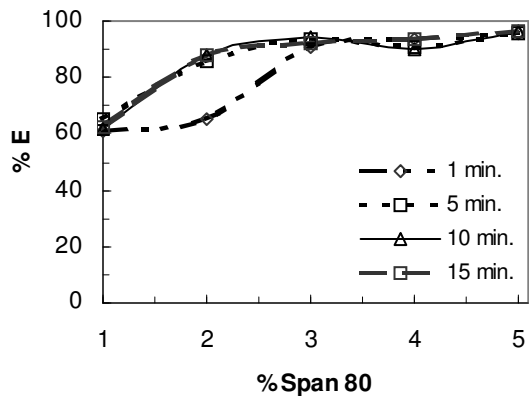


Figura 4.10: % E vs [Span 80] para diferentes tiempos de agitación de emulsión secundaria

4.5 Variación de la concentración del tampón ácido acético/acetato de sodio en la alimentación

Se vio en trabajos anteriores que el pH óptimo de extracción de cadmio por el extractante D2EHPA tenía un valor de 5⁴⁶.

El objetivo de la utilización de un tampón para la fase acuosa de alimentación fue tratar de neutralizar la acidez generada, a partir de la propia disociación del extractante y la que provendría de la reacción química propiamente tal. Desde este punto de vista el buffer acetato/ácido acético de pH=5 presentó las mejores características.

Una disminución muy marcada del pH de la fase acuosa de alimentación afectaría severamente el rendimiento del porcentaje de extracción de cadmio.

Las condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Condiciones utilizadas.

[Span 80]	5 %
[D2EHPA]	0,015 M
[HCl] stripping	1,5 M
[CH₃COONa] variable	0 – 0,5M
pH alimentación	5,00
[Cd ⁺²] alimentación	0,001 M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

En las Figuras 4.11 y 4.12 se observa que existiría un rango óptimo para la concentración del buffer, donde se presentaría el máximo de extracción, que para estas condiciones de trabajo estaría entre 0,01 y 0,025 M.

Sin tampón el comportamiento es errático y no superaría el 40 % de extracción en el mejor de los casos.

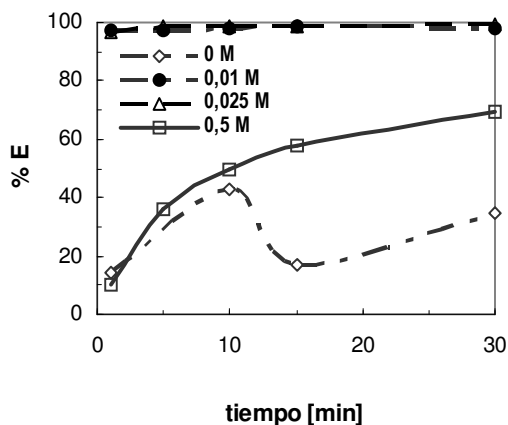


Figura 4.11: % E vs tiempo para distintas concentraciones de acetato de sodio

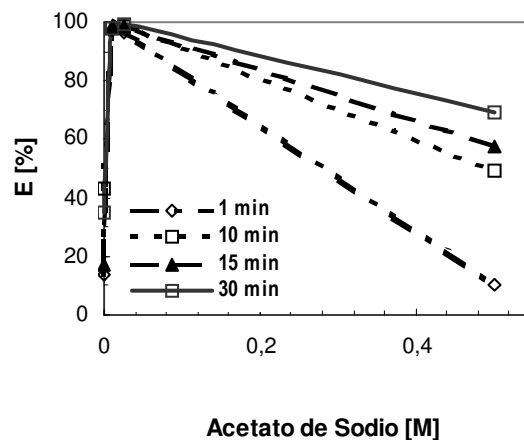


Figura 4.12: % E vs concentración de acetato de sodio a diferentes tiempos de agitación

4.6 Variación de la velocidad de agitación de la emulsión primaria

Con el objeto de determinar la influencia que tendrían las velocidades de agitación de la emulsión primaria sobre la extensión del porcentaje de extracción de cadmio por parte de otro tipo de variables, tales como las variables hidrodinámicas, se realizaron experimentos donde se variaron las velocidades de agitación de la emulsión primaria. Las condiciones de trabajo utilizadas se observan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Condiciones de trabajo utilizadas.

[Span 80]	5 %
[D2EHPA]	0,015 M
[HCl] stripping	1,5 M
[CH ₃ COONa]	0,025 M
pH alimentación	5,00
[Cd ⁺²] alimentación	0,001 M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria variable	1000 - 4000 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria	360 rpm

Los resultados obtenidos, que consideraron velocidades de agitación para la emulsión primaria entre 1000 y 4000 rpm, indicaron que no se observó una variación significativa del porcentaje de extracción. En todos los casos fue por sobre el 95% de extracción.

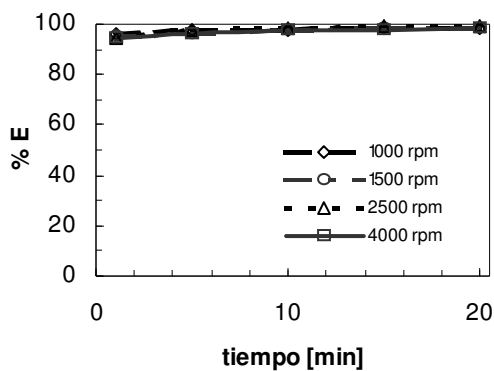


Figura 4.13: % E vs tiempo para distintas velocidades de agitación de la emulsión primaria

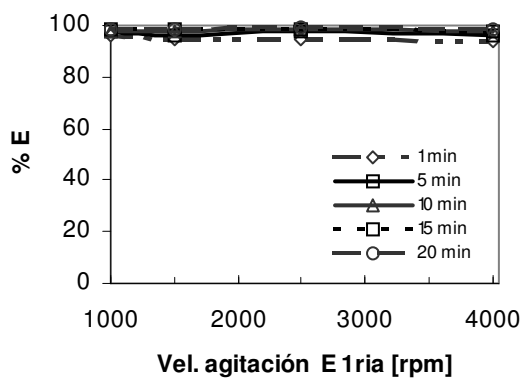


Figura 4.14: % E vs velocidades de agitación de emulsión primaria para diferentes tiempos

4.7 Variación de la velocidad de agitación de la emulsión secundaria

Otro tipo de variable hidrodinámica que podría afectar el proceso de extracción de cadmio sería la velocidad de agitación de la emulsión secundaria.

Una velocidad muy baja impediría la conformación más adecuada de la doble emulsión. Por otro lado, una velocidad muy alta podría afectar la estabilidad de la emulsión primaria con su consecuente ruptura.

Las condiciones de trabajo para esta serie de experimentos se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Condiciones de trabajo utilizadas

[Span 80]	5 %
[D2EHPA]	0,015 M
[HCl] stripping	1,5 M
[CH ₃ COONa]	0,025 M
pH alimentación	5,00
[Cd ⁺²] alimentación	0,001 M
Temperatura de trabajo	25°C
Relación Stripping/F. org.	1/2
Velocidad de agitación emulsión primaria	1500 rpm
Velocidad de agitación emulsión secundaria variable	50 – 650 rpm

Los resultados obtenidos se observan en las Figuras 4.15 y 4.16.

En estas Figuras se observa que incluso a velocidades de agitación bajas (50 rpm) se logran altos grados de extracción, por sobre el 90 % de extracción. También, se observa un leve aumento de la extracción de cadmio al incrementar la velocidad de agitación y ya por sobre las 200 rpm no se observa una diferencia significativa. Otro factor que debe considerarse es que a tiempos muy bajos de agitación no se obtiene un comportamiento claro. No obstante, al minuto de iniciado el experimento en el peor de los casos se logran %E de cadmio del 80%.

Dentro del rango de velocidades estudiadas no se alcanzó a observar una ruptura de la doble emulsión, y prácticamente en todos los casos se lograron grados de extracción de cadmio por sobre el 95%.

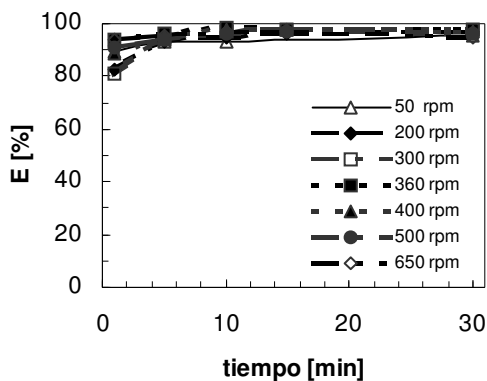


Figura 4.15: % E vs tiempo a distintas velocidades de agitación de la emulsión secundaria

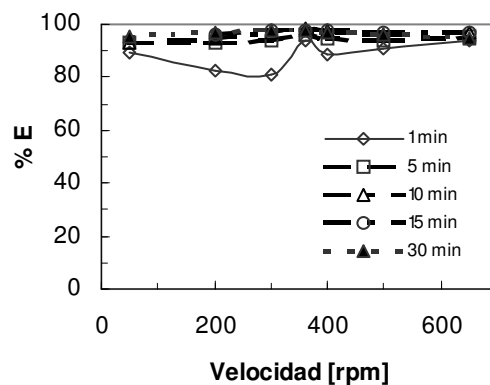


Figura 4.16: % E vs velocidad de agitación de la emulsión secundaria a distintos

5. CONCLUSIONES

La estabilidad de la MLE es muy importante para la extracción del metal, por lo que manejar los factores que la favorecen es la forma de optimizar el proceso.

Resultados de extracción sobre el 97% se obtuvieron con 0,015 M de D2EHPA, 5 % de Span80, 0,025 M de acetato de sodio para el *buffer*, 1,5 M de HCl en el *stripping* y a 1500 rpm para la velocidad de la emulsión primaria y 360 rpm para la secundaria a tiempos razonables (10 y 15 minutos). Así, se puede decir que estas son las condiciones óptimas para realizar la extracción de cadmio en el sistema de TAB utilizado.

Se demostró que las MLE es una tecnología adecuada para la extracción de cadmio desde una fase acuosa, promisoría para una aplicación industrial, tanto por el ahorro de extractante como por el menor número de etapas utilizadas al efectuar en un paso la extracción y la retroextracción. Se logró disminuir la cantidad de extractante utilizada para efectuar un transporte efectivo de cadmio en relación a trabajos anteriores, lo que nos permite optimizar el proceso desde el punto de vista económico.

Sin duda los factores que más influyen para obtener buenos resultados en la extracción de cadmio desde una fase acuosa son: la concentración de extractante (D2EHPA), la de tensoactivo (Span80) y la de HCl en la fase acuosa de retroextracción o *stripping*.

En el caso de la estabilidad de la emulsión secundaria, cabe decir que es muy importante el tensoactivo y la velocidad de agitación de la emulsión secundaria y primaria, sin olvidar en el último caso que la estabilidad debe ser suficiente y no excesiva para poder separar las fases al final del proceso.

Quedó demostrado que la etapa de retroextracción juega un rol importante en la extracción del cadmio desde la fase acuosa de alimentación, lo que nos permite inferir que el cadmio se está transportando en un importante grado hacia la fase acuosa interna de alimentación.

Respecto de las variables hidrodinámicas demostraron no tener influencia significativa en el transporte de cadmio en el rango utilizado.

6. REFERENCIAS

1. Alcaez-Ayuso E., García Sánchez A., Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. The Science of The Total Environment, 305 (1): 1, 2003.
2. Kuria N., Franks R., Bruland K., Rusell A., Organic complexation and total dissolved trace metal analysis in estuarine waters: comparison of solvent-extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric and chelating resin flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis. Analytica Chimica Acta, 481 (1): 127, 2003.
3. Madrid F., Liphadzi M., Kirkham M., Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. Journal of Hydrology, 272 (2): 107, 2003.
4. Genc O., Soysal L., Bayramo G., Arica M., Bekta S., Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal. Journal of Hazardous Materials, 97 (1): 111, 2003.
5. Babel S., Kurniawan T., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of Hazardous Materials, 97 (2): 219, 2003.
6. Mohsen M., Jaber J., Potential of industrial wastewater reuse. Desalination, 152 (2): 281, 2003.
7. Kae-Long Lin, Bor-Yann Chen. Understanding biotoxicity for reusability of municipal solid waste incinerator (MSWI) ash. Journal of Hazardous Materials, 138 (1): 9-15, 2006.

8. Santos Yabe M., Oliveira E., Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. Advances in Environmental Research, 7 (2): 263, 2003.
9. D.S. N° 90/2000. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Diario Oficial de la República de Chile. Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Santiago, Chile, 30 de mayo de 2000.
10. Valenzuela F., Salinas C., Basualto C., Sapag-Hagar J., Tapia C., Influence of nonionic surfactant compound on coupled transport of copper (ii) through a liquid membrane. Journal of The Chilean Chemical Society, 48 (1): 79, 2003.
11. Basualto C., Marchese J., Valenzuela F., Acosta A., Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method. Talanta, 59 (5): 999, 2003.
12. Sato T., Watanabe H., Suzuki H., Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO. Hydrometallurgy, 23: 297, 1990.
13. Sato T., Sato K., Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines. Hydrometallurgy, 25: 281, 1990.
14. Matsumoto M., Ema K., Kondo K., Nakashio F., Copper Extraction with Liquid Surfactant Membrane in Mixco Extractor. Journal of Chemical Engineering of Japan, 23 (4): 402, 1990.
15. Kongolo K., Mwema M. D., Banza A. N., Gock E., Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. Minerals Engineering, 16 (12): 1371-1374, 2003.

16. Valenzuela F., Andrade J., Sapag J., Tapia C., Basualto C., The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of Chilean molybdenite concentrate. Minerals Engineering, 8 (8): 893, 1995.
17. Thakur N.V., Extraction studies of base metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the extractant 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, PC 88A. Hydrometallurgy, 48: 125-131, 1998.
18. Wisniewski M., Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923. Hydrometallurgy, 46: 235, 1997.
19. Aminian H., Bazin C., Solvent extraction equilibria in copper (II)-Iron (III)-LIX984 system. Minerals Engineering, 13 (6): 667-672, 2000.
20. Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., Solvent Extraction. Principles and Applications to Process metallurgy. Part I 2nd edition, Elsevier Sc. Publisher(eds). 1984. 76-124.
21. Domic, E., Extracción por solventes-SX. En: Int. Ingenieros Minas de Chile (eds). Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Santiago, Chile. 2001, 444-521.
22. Naim M., Monir A., Desalination using supported liquid membranes. Desalination, 153 (3): 361, 2003.
23. Cserhádi T., Forgács E., Oros G., Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. Environment International, 28 (5): 337, 2002.
24. Koslowsky C., Walkowiak W., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. Water Research, 36 (19): 4870, 2002.

25. Stanish I., Monbouquette H., Engineering A23187/EDTA-containing metal-sorbing vesicles for selective extraction of divalent heavy metal ions. Journal of Membrane Sciences, 192 (1): 99, 2001.
26. Kedari C., Pandit S., Misra S., Ramanujam A., Mass transfer mechanism of the carrier-facilitated transport of uranium (VI) across 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester immobilised liquid membrane. Hydrometallurgy, 62: 47, 2001.
27. Urtiaga A., Alonso A., Ortiz I., Daoud J., El-Reefy S., Pérez de Ortiz S., Gallego T., Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. Journal of Membrane Science, 164 (2): 229, 2000.
28. Kulkarni P., Recovery of uranium(VI) from acidic wastes using tri-*n*-octylphosphine oxide and sodium carbonate based liquid membranes. Chemical Engineering Journal, 92 (3): 209, 2003.
29. Alizadeh N., Salimi S., Jabbari A., Transport study of palladium through a bulk liquid membrane using hexadecylpyridinium as carrier. Separation and Purification Technology, 28 (3): 173, 2002.
30. Sata T., Yang W., Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis. Journal of Membrane Science, 206 (1): 31, 2002.
31. Kulkarni P., Mukhopadhyay S., Bellari P., Ghosh K., Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process . Hydrometallurgy, 64: 49, 2002.
32. Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures, U.S. Pat. 3.779.907, 1973.

33. Hatton T.A., D.S. Wardius, Analysis of staged liquid surfactant membrane operations. American Institute of Chemical Engineers Journal, 30 (6): 934, 1984.
34. Reis M. T., Carvalho J. M., Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes Journal of Membrane Science, 237 (1-2): 97-107, 2004.
35. Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N., Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions. Hydrometallurgy, 84: 43-53, 2006.
36. Matsumoto M., Kondo K., Nakashio F., Effect of Anionic Surfactant on Copper Extraction with *E*-2-Hydroxy-5-nonylbenzophenoneoxime. Journal of Chemical Engineering of Japan, 23 (3) : 359, 1990.
37. Separation of Co (II) and Ni (II) ions by supported and hybrid liquid membranes. Separation and Purification Technology, 22-23: 551, 2001.
38. Wan Y., Zhang X., Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes. Journal of Membrane Science, 196 (2): 185, 2002.
39. Stanish I., Monbouquette H., Selective, carrier-mediated uptake of dilute aqueous heavy metal ions by metal-sorbing vesicles in the presence of excess Mg^{2+} and Ca^{2+} . Journal of Membrane Science, 179 (1): 127, 2000.
40. Uddin M., Kthiresan M., Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: equilibrium and kinetic studies. Separation and Purification Technology, 19 (1): 3, 2000.

41. He D., Ma M., Effect of paraffin and surfactant on coupled transport of cadmium (II) ions through liquid membranes. Hydrometallurgy, 56: 157, 2000.
42. Kargari A., Kaghazchi T., Mardangahi B., Soleimani M., Experimental and modeling of selective separation of gold(III) ions from aqueous solutions by emulsion liquid membrane system, Journal of Membrane Science, 279 (1-2): 389-393, 2006.
43. Chakravarti, A., Chowdhury, S., Mukherjee, D., Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper (II) from waste waters, Colloid Surfaces A, 166:7-25, 2000.
44. Cabrera J., Descontaminación de Drenajes Ácidos de Mina por Medio de Membranas Líquidas Emulsificadas en un Reactor del Tipo Celda Agitada de Transferencia (Cta). Memoria para optar al título de Químico. Santiago, Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005. 7.
45. Merck Research Laboratories. The Merck Index, Twelfth Edition, Whitehouse Station, N.J., USA. Merck and CO., Inc., 1996.
46. Poblete M. Extracción de Cadmio (II) Mediante Membranas Líquidas Emulsificadas en un Reactor del Tipo Celda de Transferencia Agitada. Memoria para optar al título de Químico. Santiago, Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2005.