



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

CARLA CRIOLLO CÉSPEDES

*“RECUPERACION Y CONCENTRACION DE CADMIO DISUELTO EN AGUAS DE
DESECHOS INDUSTRIALES 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

2007

A mis papitos, Guillermo Criollo y Flavia Céspedes

**Agradecemos a Fondecyt por el apoyo económico a este estudio a través del
proyecto N° 1040567.**

AGRADECIMIENTOS

El mayor y principal de los agradecimientos es para mis padres por su gran dedicación, paciencia y amor a prueba de todo. Los quiero mucho y les agradezco profundamente todos sus cuidados y entrega.

A mi hermano, por su importante compañía y por alegrar mi vida con su sola presencia.

A mi cuñada y a mi lindo sobrinito.

A mi profesor guía Carlos Basualto por su comprensión, enseñanza y ayuda.

Agradezco a los profesores que conforman el laboratorio de Operaciones Unitarias, Fernando Valenzuela, Jaime Sapag, Cristian Tapia.

A todos los profesores que me enseñaron y orientaron durante esta carrera.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Fabián Vargas, Felipe Pozo, Sergio Molina, Víctor Montezuma, Juan Canales, Hugo Cortés, Don Eduardo Ibáñez, Carla Fonseca, Camila Vega, Ximena Calderón y de forma muy especial a Claudio Araneda.

A mis amigas y compañeras de Universidad, Gabriela Valdebenito, Karina Pérez y muy especialmente a Johanna Rojas por ser la mejor compañera, amiga y cómplice durante todos estos años.

A mis amigas Paula Abello y Patricia Bernabé por su apoyo y cariño.

A todos mis familiares, que aunque estén lejos, son una presencia constante en mi vida.

A todas las personas que me acompañaron y de alguna manera me ayudaron durante todo este proceso.

A mis mascotas (Meche y Lulú), en especial a mi Pequeña por su compañía, cariño y naricita húmeda en las largas noches de estudio.

A Dios por todas sus bendiciones y permitirme estar escribiendo estos agradecimientos.

RESUMEN

El presente trabajo corresponde a la tercera y última etapa del proyecto FONDECYT N° 1040567, consistente en el estudio de la recuperación y concentración de cadmio disuelto en aguas de desechos industriales mediante membranas líquidas emulsificadas (MLE) en extractores del tipo estanque agitado en proceso batch (TAB).

La extracción consistió en agitar el sistema de doble emulsión o membrana líquida emulsificada (MLE), donde la solución de alimentación que contenía el metal disuelto se contactó con la emulsión primaria y posteriormente se midió la concentración de cadmio presente en la solución acuosa interna o *stripping*.

En todos los casos la emulsión primaria estuvo constituida por una fase orgánica (fase continua), que a su vez fue formada por el extractante más un agente tensoactivo estabilizante disueltos en kerosen, y una solución acuosa de *stripping* (fase dispersa).

La Membrana Líquida Emulsificada (MLE) se formó al suspender la emulsión primaria en una fase acuosa de alimentación.

El agente extractante y transportador de cadmio fue el ácido di(2-etilhexil)fosfórico, cuyo nombre comercial es D2EHPA, se utilizó siempre en concentración de 0,1 M. Mientras que el agente tensoactivo, destinado a estabilizar la emulsión, fue el reactivo monooleato de sorbitan, cuyo nombre comercial es SPAN 80.

Como fase acuosa interna o de stripping se empleó una solución concentrada de ácido clorhídrico 2 M.

Dentro de las variables estudiadas en el proceso de extracción, transporte y concentración de cadmio con las MLE se consideraron: las concentraciones de tensoactivo SPAN 80 y el tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación. Además, se incluyeron las variables que influían en la estabilidad mecánica de la emulsión primaria. Estas variables fueron: la velocidad de

agitación de la emulsión primaria y la diferencia de potencial aplicado para la ruptura de la emulsión. Se incluyó, también, un estudio de la resistencia mecánica de la emulsión primaria en función de un número creciente de contactos sucesivos con volúmenes de alimentación fresca.

Se determinó que los porcentajes de extracción y de transporte y el factor de concentración de cadmio se ven afectados tanto por el tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación como por el porcentaje de tensoactivo utilizado.

Se determinó que el porcentaje de extracción (% E) presentó sus mejores resultados cuando la concentración del tensoactivo SPAN 80 se encontraba en el rango de 2 a 4 % a los 20 minutos de reacción y cuando la concentración inicial en la fase acuosa de alimentación fue de 0,001 M de cadmio. Los mejores valores de extracción alcanzados estuvieron entre el 95 y 98 % de extracción.

Se encontró que el porcentaje de transferencia de cadmio más alto logrado fue cercano al 70 % cuando se utilizó un 1 % de tensoactivo SPAN 80.

Se logró concentrar la solución de cadmio 45 veces en el mejor de los casos con respecto a la solución acuosa de alimentación, que contuvo en todos los casos 112 ppm de cadmio. Esto significa que se logró concentrar el metal hasta los 5000 ppm en la fase acuosa interna o de *stripping*.

De este modo, se demostró que el uso de las MLE es una tecnología adecuada para la extracción y concentración de cadmio y que es posible su utilización para una aplicación industrial.

SUMMARY

RECOVERY AND CONCENTRATION OF CADMIUM FROM DISSOLVED INDUSTRIAL WASTE WATERS BY EMULSIFIED LIQUID MEMBRANE IN A BATCH PROCESS CARRIED OUT IN AN EXTRACTION AGITATED TANK

The present work corresponds to the third and last stage of the Research Project FONDECYT N° 1040567, consisting in the removal and concentration of cadmium dissolved in waste waters by the use of Emulsified Liquid Membranes (ELM) in a batch process carried out in an extraction agitated tank type (BAT).

The extraction consisted in agitating the double emulsion system or Emulsified Liquid Membrane (ELM) where the feed solution containing the dissolved metal was contacted with a primary emulsion and later measured the concentration of cadmium present in the internal aqueous or stripping solution.

In all the experiments the primary emulsion was composed of an organic phase (continuous phase), which in turn was formed by the extractant plus an stabilizer tensoactive, both dissolved in kerosene, and an stripping aqueous solution (dispersed phase).

The Emulsified Liquid Membrane (ELM) was carried out by suspending the primary emulsion in the aqueous feed phase.

The cadmium extractant and carrier agent used was the di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, with the trade name D2EHPA, always used at a 0,1 M concentration. The tensoactive agent destined to stabilizing the emulsion, was sorbitan monooleate, known with the trade name SPAN-80.

As internal aqueous phase or stripping phase concentrated hydrochloric acid solution 2M was used.

Among the studied variables for the cadmium extraction, transport and concentration process with the ELM, the following were considered: The concentrations of tensoactive SPAN 80 and the time of contact between the primary emulsion and the aqueous feeding.

Moreover, the variables influencing the mechanic stability of the primary emulsion were included. These variables were: the speed of agitación of the primary emulsion and the potential difference applied for breakingdown it. In addition, a study of the mechanical resistance of the primary emulsion with respect to a growing number of successive contacts with volumes of fresh feeding.

It was found that the rates of extraction and transport as well as the concentration factor for cadmium were affected by the contact time between the primary emulsion and the feeding aqueous phase as well as by the percentage of tensoactive used.

It was determined that the rate of extraction (E%) presents its best results when the concentration of tensoactive SPAN 80 was in the range of 2 to 4% after 20 minutes of reaction when the initial cadmium concentration in the aqueous feeding phase was 0,001 M. The best values of extraction achieved were between 95 and 98%.

It was found that the highest cadmium transfer was close to 70% when using a 1% of SPAN 80.

It achieved concentration factors of 45 times were attained in an internal aqueous or stripping solution respect to an initial feeding aqueous solution containing 112 ppm of cadmium. The initial cadmium concentration in the aqueous feeding solution was increased near a value of 5000 ppm at the internal aqueous or stripping phase.

So that, it was demonstrated that the use of the ELM is an appropriate technology for the extraction and concentration of cadmium and that it is possible to use it in an industrial application.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos Generales	1
1.2 Membranas Liquidas Emulsificadas (MLE)	3
1.3 Fundamento teórico	5
2. OBJETIVOS	7
2.1 Objetivos Generales	7
2.2 Objetivos Específicos	7
3. MATERIALES Y MÉTODOS	8
3.1 Materiales	8
3.1.1 Soluciones Orgánicas	8
3.1.2 Soluciones Acuosas	10
3.2 Equipos e Instrumentos	10
3.3 Procedimiento Experimental	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
4.1 Efecto de la Variación de Potencial Aplicado sobre el Volumen de <i>Stripping</i> Recuperado	17
4.2 Efecto de la Variación de Velocidad de Agitación de la Emulsión Primaria sobre la Estabilidad de la Emulsión Primaria	18
4.3 Efecto de la Variación de SPAN 80 sobre Volumen de <i>Stripping</i> Recuperado	20
4.4 Experimentos de Contacto Simple	22
4.4.1. Efecto de la Variación del Tiempo de Contacto entre la Alimentación y la Emulsión Primaria sobre el Porcentaje de Extracción de Cadmio	22

4.4.2 Efecto de la Variación de la Concentración de SPAN 80 sobre el Porcentaje de Extracción de Cadmio	24
4.4.3 Efecto de la Variación del Tiempo de Contacto entre la Alimentación y la Emulsión Primaria sobre el Porcentaje de Transporte de Cadmio	25
4.4.4 Efecto de la Variación de la Concentración de SPAN 80 sobre el Porcentaje de Transporte de Cadmio	27
4.4.5 Efecto de la variación del tiempo de contacto entre la alimentación y la emulsión primaria sobre el factor de concentración	29
4.4.6 Efecto de la variación de concentración de tensoactivo sobre el factor de concentración de Cadmio	30
4.5 Experimentos de contacto múltiple	32
4.5.1 Efecto de la variación de tensoactivo SPAN 80 sobre el porcentaje de extracción de cadmio	32
4.5.3 Efecto de la variación de tensoactivo SPAN 80 sobre el factor de concentración del metal	34
4.5.4 Desestabilización de la emulsión primaria y pérdidas de mecánicas de la doble emulsión	35
4.6 CONCLUSIONES	38
4.7 REFERENCIAS	40

1. INTRODUCCION

1.1 Aspectos Generales

La contaminación por parte de la industria minera y metalúrgica a partir de sus desechos líquidos (riles) es un problema ambiental muy serio que se enfrenta actualmente. Estos drenajes poseen metales pesados que son liberados al medio ambiente, causando contaminación de medios acuíferos superficiales y subterráneos por metales pesados en forma soluble.

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.

Muchos de los metales encontrados en este tipo de soluciones pueden constituir por un lado, una fuente potencial para la obtención de metales valiosos y escasos de conseguir o en estado crítico por su costos de explotación y por otro lado, el contenido de estos metales en solución pueden representar un peligro ambiental dada su toxicidad.

Uno de estos metales es el cadmio altamente tóxico, siendo una verdadera amenaza a la salud humana.¹⁻⁸

Es habitual encontrar este ión metálico en riles de industrias que trabajan con aleaciones metalúrgicas y en materiales cerámicos, en electrodos como en material fotográfico, en industria de pigmentos, textiles, manufactura química en general y en drenajes de minas de plomo y zinc.

Debido a todo esto su remoción desde los riles ha despertado un gran interés.

Hay varias tecnologías para la remoción de los metales entre las que se encuentran:

- Precipitación química.⁹
- Intercambio iónico con resinas sólidas (IX).^{10,11}
- Extracción con solventes (SX).¹²⁻¹⁴

La precipitación química tiene el problema de presentar la redisolución de sus precipitados y la gran cantidad de reactivos necesarios para generar esta precipitación viene a constituir otra fuente más de contaminación.

El proceso con intercambio iónico es complicado de realizar ya que las resinas se saturan y hay que cambiarlas de forma constante, sumado a esto hay que recuperar el metal que se encuentra adsorbido en la resina. Este último procedimiento no es siempre cuantitativo haciendo este proceso poco efectivo.

Un proceso altamente utilizado es el de extracción con solventes, siendo muy efectivo para recuperar y concentrar metales desde soluciones diluidas, presentando una alta selectividad.¹⁵⁻¹⁹

Sin embargo, este proceso presenta inconvenientes²⁰⁻²¹, como es el de necesitar grandes cantidades de solventes, grandes tamaños de plantas, pérdida de solvente por formación de *crud* o borra en la interfase acuosa orgánica que corresponde a la presencia de partículas sólidas en suspensión y que estabilizan una tercera fase, o por *entrainment*, que es el arrastre mecánico de una fase a otra, por volatilización y/o degradación de los reactivos orgánicos.

En virtud de tener una metodología que sea eficiente y que no tenga los inconvenientes de los procesos anteriormente descritos, ha venido siendo estudiado el uso de **Membranas Líquidas Emulsificadas (MLE)**.²²⁻³¹

1.2 Membranas Líquidas Emulsificadas

Las membranas son una emulsión del tipo acuoso en orgánico en acuoso (w/o/w)

Fig.1.1. La membrana líquida emulsificada es una mezcla que posee 2 fases inmiscibles entre sí, la cual se dispersa en una tercera fase, que corresponde a la de alimentación, la cual es una solución que contiene el metal a extraer y concentrar.

La fase orgánica corresponde al extractante y un solvente el que se dispersa por agitación y temperatura controlada en una solución acuosa interna, la que recibe el nombre de *stripping*, el resultado de esta agitación es la obtención de la emulsión estable denominada emulsión primaria, que está conformada de pequeñas gotitas de fase acuosa encapsuladas por la fase orgánica.

El extractante se elige de forma selectiva para el metal que se desee extraer, actuando como un transportador ya que facilita el transporte del metal a través de la membrana orgánica.

El transporte es mediante mecanismo facilitado o de transporte acoplado.

La membrana se estabiliza mediante un surfactante o tensoactivo.

El surfactante posee una cola apolar lipofílica y una cabeza polar hidrofílica, la que se orienta según su afinidad en la gotita acuosa de fase interna.

La emulsión primaria se contacta con alimentación mediante una nueva agitación procediéndose a la extracción del metal.

Después de la extracción la fase de alimentación se encontrará empobrecida en el metal, recibiendo el nombre de refino, el metal se encontrará en la fase acuosa interna altamente concentrado debido al menor volumen en el que se encuentra.

Luego de esto, se transfiere la MLE a un sistema que provoque la ruptura de la emulsión para recuperar tanto la solución acuosa interna con el metal concentrado como la fase orgánica para reutilizar sus componentes.

La ventaja que presenta la membrana líquida emulsificada respecto a los procesos de extracción con solventes es el bajo volumen necesario de solvente, siendo estos de alto valor económico, además de su reutilización y con esto ahorro en costos.

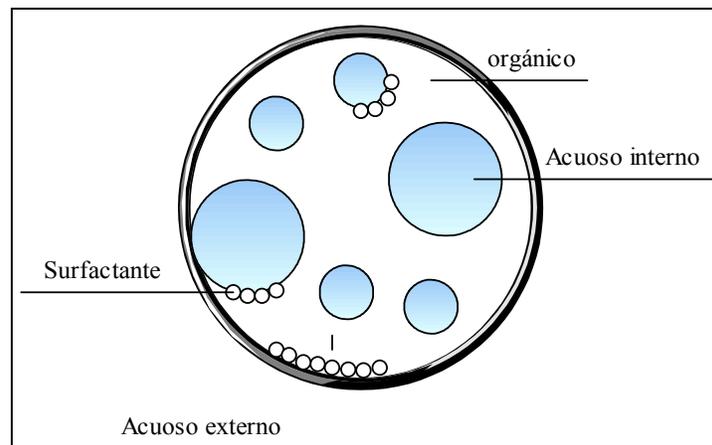


Figura 1.1 Representación esquemática de los glóbulos de la doble emulsión.

La presente memoria corresponde al tercer año del proyecto FONDECYT N° 1040567 y en ella se estudió el diseño y la implementación de un sistema continuo de extracción de cadmio mediante MLE escala de laboratorio.

1.3 Fundamento Teórico

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

- El metal reaccionará químicamente en la etapa de extracción con la molécula extractante transportadora de acuerdo al tipo de especie que el ión metálico esté formando en solución acuosa y a la funcionalidad del extractante.
- 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 o de alimentación, hacia la fase acuosa interna o de *stripping*. En este caso también se transportan protones en sentido contrario al metal. Por lo tanto, el mecanismo que rige esta transferencia acoplada se denomina Transporte Acoplado.

Las etapas fundamentales para el fenómeno de transferencia de masa son (Figura1.2):

- 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 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 de las gotas acuosas de la difusión del extractante (HR) descargado del metal hacia la interfase externa.
- 5) Difusión del metal liberado hacia el seno de la fase acuosa interna o de *stripping*.

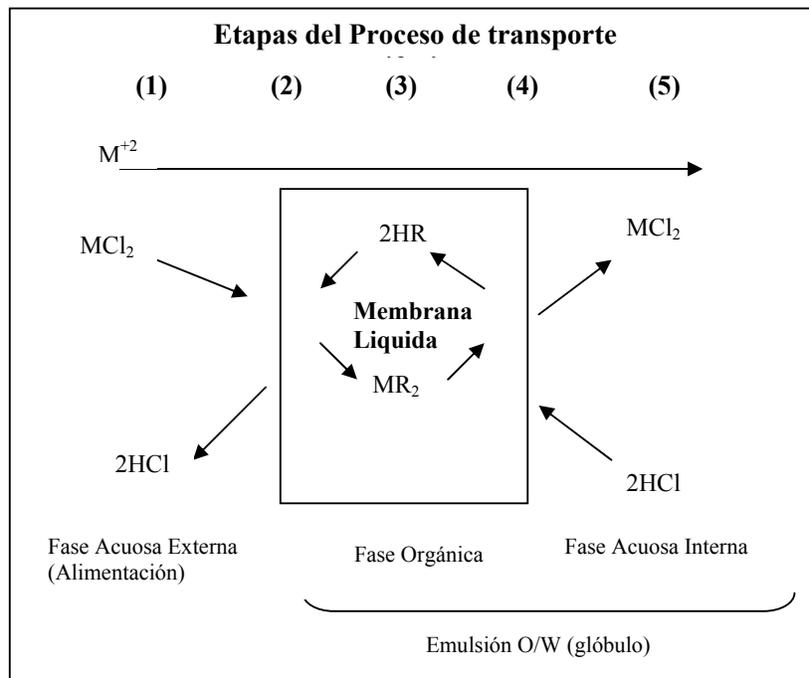


Figura 1.2 Representación esquemática de la permeación del metal en la MLE.

2. OBJETIVOS

1.2 Objetivo General

Determinar las condiciones que permitan generar e implementar un proceso de operación continuo a escala de laboratorio y semi-piloto para recuperar y concentrar el

contenido de cadmio existente en soluciones acuosas diluidas mediante un extractor basado en membranas líquidas emulsificadas (MLE).

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Encontrar un método eficiente de ruptura de la emulsión primaria.
- 2) Estudiar cómo afectan las distintas variables químicas e hidrodinámicas sobre el porcentaje de extracción (% E), el porcentaje de transporte (% T) y el factor de concentración (F) de cadmio.
- 3) Determinar las condiciones óptimas para descontaminar una solución residual industrial que contiene cadmio.
- 4) Determinar las condiciones óptimas para la obtención de la mayor concentración de cadmio posible en la fase acuosa interna o de *stripping*.
- 5) Determinar la capacidad de reutilización de la emulsión primaria en extracciones sucesivas.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1 Materiales

En el desarrollo de esta memoria se utilizaron diversos reactivos y soluciones.

A continuación se da un detalle de ellos.

3.1.1 Soluciones orgánicas

El extractante utilizado fue D2EHPA (Figura 3.1) a distintas concentraciones.

El diluyente ocupado fue Kerosén de aviación, marca Esso-Chile.

Como agente estabilizante se utilizó un tensoactivo comercial llamado SPAN 80.

D2EHPA: Acido di(2-etilhexil)fosfórico.

Es un líquido incoloro y de consistencia viscosa, con características corrosivas

Fue el único extractante utilizado para el transporte de Cadmio, de fórmula molecular $C_{16}H_{35}O_4P$ y peso de 322,48 g/mol.

Presenta una densidad de 0,96 g/cm³ a 25 °C y una temperatura de inflamación de 196°C.

Los experimentos fueron realizados con D2EHPA de la empresa SIGMA.

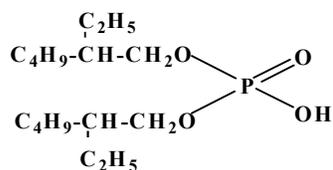


Figura 3.1 Estructura de DEHPA

Kerosén: Este diluyente es un hidrocarburo derivado de la destilación del petróleo a 325°C, posee componentes alifáticos, aromáticos, del tipo ramificados y lineales.

La elección de este solvente fue debida a su baja volatilidad, no habiendo pérdidas de este durante la agitación.

Es insoluble en fase acuosa, presenta una masa molecular promedio de 170 g/mol, una densidad relativa de 0,80 y un punto de inflamación entre 65 °C y 85 °C.

SPAN 80: El tensoactivo utilizado fue Monooleato de Sorbitan, cuyo nombre comercial es SPAN 80 de marca Munich Ltda., cuya fórmula molecular es $C_{24}H_{44}O_6$ y peso molecular de 428,60 g/mol. Presenta una densidad relativa de 1,08 a 25 °C, es insoluble en agua y soluble en fase orgánica, tiene un color amarillo y se encuentra al estado líquido a 25°C. Presenta un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4,3.

Este compuesto se sitúa en la interfase de las emulsiones tanto primaria como secundaria, presenta una cabeza polar con grupos hidroxilos y una larga cadena alifática hidrocarbonada.

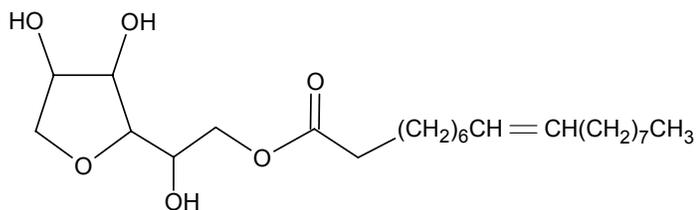


Figura 3.2 Estructura del tensoactivo Monooleato de Sorbitan

3.1.2 Soluciones acuosas

En la fase acuosa se utilizaron soluciones concentradas de ácido clorhídrico para el *stripping* o retroextracción.

Como soluciones de alimentación, se prepararon soluciones de cadmio de concentración constante de 10^{-3} M.

Solución de cadmio: $\text{CdCl}_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua destilada y tamponada con acetato de sodio-ácido acético pH 5.

Los reactivos anteriormente mencionados son de calidad p.a.

Solución *Stripping*: Fue preparada con ácido clorhídrico 37% fumante Merck calidad p.a.

Soluciones estándares de cadmio: Para la preparación de estos estándares, utilizados en la técnica de espectrofotometría de absorción atómica, se empleó el reactivo titrisol de marca Merck de 1000 mg de cadmio.

Para la calibración del pHmetro marca OAKTON modelo pH 500, se utilizaron patrones de pH de marca VWR.

3.2 Equipos e Instrumentos

Con el fin de pesar los reactivos de cadmio, tensoactivo y extractante se utilizó una balanza “Precisa 125 A”, modelo 300-925/F, Suiza.

Para la preparación de la emulsión primaria se utilizó un agitador digital Ultraturrax OMNI Macro, de alta cizalla, generando emulsiones de glóbulos pequeños. El conjunto agitado se encuentra en un baño termorregulado Memmert D-91126.

La extracción de cadmio en sistema MLE, se realizó en un tanque de vidrio, que tiene por misión simular uno de tipo industrial, denominado TAB (reactor tipo tanque agitado en batch). El contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa externa se realiza mediante mezclado suave con un agitador mecánico Ika-Werk RW 20, con un impulsor de hélice marina de 3 aspas, con lo que se forma la emulsión secundaria.

Las experiencias se realizan en un baño termostático a 25°C de tipo Poly Science.

El pH se determinó con el pHmetro antes mencionado.

La determinación de las concentraciones de Cd^{2+} se realizó con un equipo de espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer 3110, a llama aire /acetileno en la proporción 2/1.

La ruptura de la emulsión se realizó mediante un aparato de coalescencia que consta de un transformador de alto voltaje, marca Turbolamp 220/15 Kv, un regulador de voltaje variable de marca Variac 500 Watt M10-520 y un reservorio de vidrio donde se encuentran los dos electrodos de acero inoxidable N° 308.

3.3 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental general para la formación de la emulsión primaria consistió en contactar en un recipiente adecuado, tal como se observa en la Figura 3.3, 50 mL de fase orgánica con 25 mL de fase acuosa de *stripping*, quedando en una proporción de 2/1. Posteriormente, ambas fases se agitaron vigorosamente con un agitador de alta cizalla a altas revoluciones, según el estudio particular considerado entre 800 a 3.000 r.p.m., durante un lapso de 10 min. Este agitador Ultraturrax marca OMNI modelo Macro ES se puede observar en la Figura 3.3. La fase acuosa de retroextracción o *stripping* consistió en una solución de ácido clorhídrico 2 M en todos

los casos. La fase orgánica estuvo constituida por una solución de extractante D2EHPA 0,1 M y el tensoactivo SPAN 80 entre 1 y 4% disueltos en kerosene.

La formación de la emulsión secundaria o doble emulsión consistió en contactar y agitar moderadamente, a 360 r.p.m. con un agitador marca Ika-Werk RW20, 50 mL de la emulsión primaria formada en la etapa anterior con 250 mL de fase acuosa de alimentación en un recipiente especialmente diseñado para estos experimentos. Dicho recipiente, de geometría cilíndrica, el cual se denomina Tanque Agitado Batch (TAB) y que se puede observar en la Figura 3.4, posee una capacidad de 1.000 mL y las siguientes dimensiones: 7 cm. de diámetro interno y 20 cm. de alto. La fase acuosa de alimentación estuvo constituida por una solución de cloruro de cadmio 10^{-3} M y un buffer de ácido acético-acetato de sodio 0,0063 M. El tiempo de agitación de esta doble emulsión se varió entre 10 y 25 min. según el caso.

Una vez terminado el experimento respectivo se procedió a separar ambas partes resultantes, la acuosa o refino y la emulsión primaria. Esta separación se realizó mediante un embudo de decantación de 500 mL.

En todos los experimentos realizados se determinaron las concentraciones de cadmio en las fases acuosas remanentes mediante la metodología de absorción atómica a una longitud de onda de 228,8 nm. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo 3110.



Agitador Ultraturrax
OMNI Macro ES.



Figura 3.3

Recipiente para la formación de la
emulsión primaria.

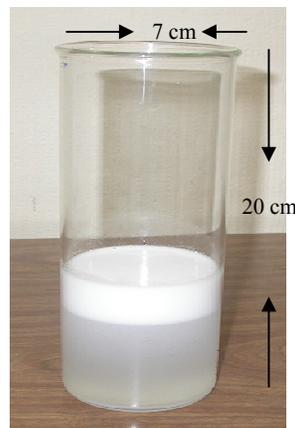


Figura 3.4 Tanque agitado (TAB).

El análisis de la fase acuosa interna requirió la ruptura de la emulsión primaria resultante. Dicha ruptura se realizó con la ayuda de un coalescedor electrostático que se construyó de acuerdo a las características y dimensiones presentadas en trabajos de otros autores³². El diseño de este equipo se presenta en la Fig. 3.5.

La emulsión fue colocada en un reservorio en el cual se introdujeron los electrodos aplicándole un alto voltaje que, dependiendo del caso, fue entre 340 a 15.000 V, durante un tiempo de 5 min, tal como se observa en la Figura 3.6.

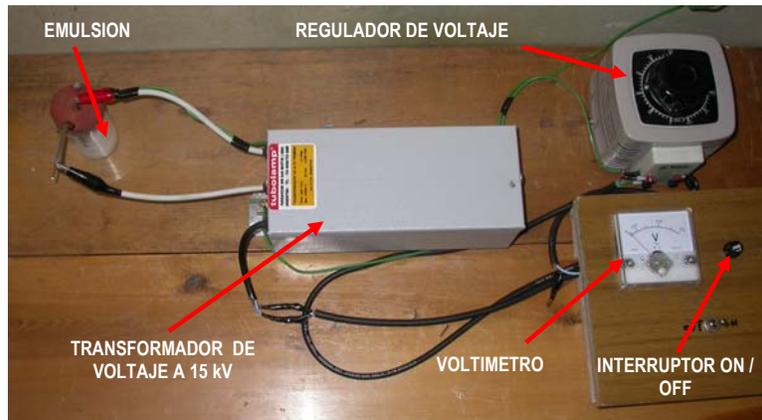


Figura 3.5 Coalescedor electrostático.



Figura 3.6 Reservorio donde se encuentran los electrodos y la emulsión

4. Resultados y Discusión

Los resultados de los experimentos se representaron como: porcentaje de extracción, porcentaje de transferencia y factor de concentración de cadmio, de acuerdo a las siguientes definiciones.

1) Porcentaje de Extracción de cadmio

El porcentaje de extracción (%E) representa el porcentaje de masa de cadmio que se extrae hacia la emulsión primaria respecto de la masa de cadmio inicial contenida en la fase acuosa de alimentación. Este porcentaje se representa mediante la Ecuación (1).

$$\% E = \frac{m_{Cd\ E1ria}}{m_{Cd0}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (1)}$$

Esta razón también se puede representar mediante la Ecuación (2):

$$\% E = \left(\frac{[Cd]_0 - [Cd]_{ref}}{[Cd]_0} \right) \cdot 100\% \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde $[Cd]_0$ representa la concentración de cadmio en la alimentación y $[Cd]_{ref}$ la concentración final de cadmio en el refino. Los porcentajes de extracción en todos los experimentos se determinaron con esta Ecuación (2).

2) Porcentaje de Transferencia de cadmio

El porcentaje de transferencia (%T) de cadmio representa la masa de cadmio transferida entre ambas fases acuosas, de alimentación externa y de *stripping* interna. Este porcentaje se calcula mediante la Ecuación (3).

$$\% T = \frac{m_{Cd\ strip}}{m_{Cd\ 0}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde $m_{Cd\ strip}$ representa la masa de cadmio transferida hacia la fase acuosa interna de *stripping* y $m_{Cd\ 0}$ la masa de cadmio inicial contenida en la alimentación. La ecuación (3) también se puede representar mediante la Ecuación (4).

$$\% T = \frac{[Cd]_{strip} \cdot V_{strip}}{[Cd]_0 \cdot V_0} \cdot 100\% \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde $[Cd]_{strip}$ representa la concentración de cadmio en el *stripping*, $[Cd]_0$ la concentración inicial de cadmio en la alimentación, V_{strip} el volumen de fase acuosa de *stripping* y V_0 el volumen de la fase acuosa de alimentación. En todos los casos el porcentaje de transferencia (%T) de cadmio se calculó con esta Ecuación (4).

3) Factor de concentración de cadmio

Este factor representa el real potencial de la tecnología de MLE, pues nos da cuenta de la capacidad de poder concentrar el cadmio en la fase acuosa de *stripping*, de mucho menor volumen que la fase acuosa de alimentación. Se representa simplemente como la razón entre las concentraciones en el *stripping* y en la alimentación mediante la Ecuación (5).

$$F = \frac{[Cd]_{strip}}{[Cd]_0} \quad \text{Ec. (5)}$$

La Ecuación (5) se utilizó en el cálculo del factor de concentración (F) logrado en los experimentos de contactos sucesivos entre la emulsión primaria con alimentación fresca.

Todas las determinaciones en fase acuosa se realizaron mediante la técnica de absorción atómica descrita en la sección 3.2.

4.1. Efecto de la variación de potencial aplicado sobre el volumen de *stripping* recuperado

Se realizó una serie de experimentos con el fin de determinar el efecto de la variación del potencial eléctrico aplicado sobre la emulsión cargada mediante el coalescedor electrostático descrito en la Sección 3.3. En estas condiciones, la emulsión primaria se desestabiliza y se libera un volumen de fase acuosa de *stripping*. De este modo, sería posible determinar un potencial de trabajo óptimo en todas las series de experimentos sucesivos.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de trabajo: 1% de concentración de tensoactivo SPAN 80, concentración de extractante D2EHPA de 0,1 M y el tiempo de permanencia de la emulsión primaria en el coalescedor de 5 minutos. Mientras que el rango de voltaje aplicado estuvo entre 300 y 15.000 V.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.1.

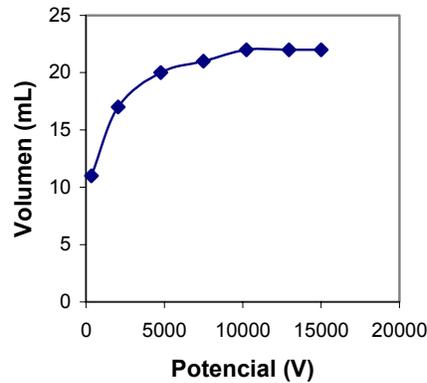


Figura 4.1 Efecto del potencial aplicado sobre la ruptura de la emulsión.

En la Figura 4.1 se puede observar que a mayor potencial aplicado el volumen de fase acuosa de *stripping* recuperado es mayor. También se observa que se alcanza un volumen máximo de 22 mL, que representa un 88% del volumen total, logrado a partir de los 10.000 V.

Este valor de 10.000 V se tomó como el potencial aplicado estándar en todos los experimentos posteriores.

4.2. Efecto de la variación de velocidad de agitación de la emulsión primaria sobre la estabilidad de la emulsión primaria

Se realizaron experimentos en los cuales se varió la velocidad de agitación de la emulsión primaria con el fin de determinar su estabilidad, sin un contacto posterior con la alimentación acuosa. Es decir, sin considerar el funcionamiento de la emulsión secundaria. Para determinar dicha estabilidad se correlacionó la velocidad de agitación con el volumen recuperado de la fase acuosa interna, de retroextracción o *stripping*. La ruptura de esta emulsión primaria se realizó mediante el coalescedor electroestático

especificado en la sección 3.3 a 10.000 V durante 5 minutos. En estos experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de trabajo: tiempo de agitación de 10 min, concentración de tensoactivo SPAN 80 de 1%, concentración de extractante D2EHPA de 0,1 M y temperatura de trabajo de 25°C.

Mientras que los valores de velocidad de agitación de la emulsión primaria considerados fueron de: 800, 1200, 1500, 2000, 2500 y 3000 r.p.m.

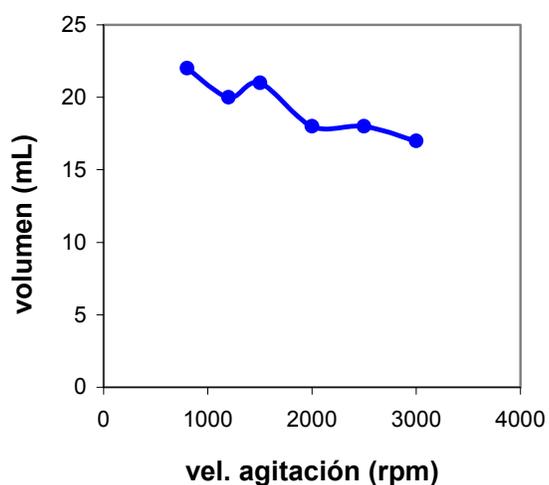


Figura 4.2 Efecto de la velocidad de agitación de la emulsión primaria sobre el volumen de *stripping* recuperado.

Para preparar la emulsión primaria de todos los experimentos de esta serie se contactaron 25 mL de fase acuosa de *stripping* con 50 mL de fase orgánica y se obtuvieron 75 mL de emulsión. Debido a la aplicación de una muy alta diferencia de potencial los volúmenes de fase acuosa recuperados superaron el 65 % en todos los casos.

En la Figura 4.2 se observa que, para un tiempo fijo de 5 min de aplicación de una diferencia de potencial, a medida que se aumenta la velocidad de agitación el volumen

de fase acuosa de *stripping* recuperado tiende a ser menor. Este comportamiento observado se debería al hecho de que mientras mayor es la velocidad de agitación, los glóbulos de fase acuosa dispersos en la fase orgánica serían de menor tamaño, tal como se ha visto en trabajos realizados anteriormente³³. Es así como glóbulos de mayor diámetro se desestabilizarían con mayor facilidad y rapidez debido a la aplicación de un alto voltaje determinado.

4.3. Efecto de la variación de la concentración de SPAN 80 sobre volumen de *stripping* recuperado

Se realizaron experimentos en los cuales se varió la concentración de tensoactivo SPAN 80 con el fin de determinar la estabilidad de la emulsión primaria. La estabilidad de las emulsiones de concentración variable en tensoactivo se correlacionó con el volumen recuperado de la fase acuosa interna, de retroextracción o *stripping*, cuando se aplica una diferencia de potencial definida. La ruptura de esta emulsión primaria se realizó mediante el coalescedor electroestático especificado en la sección 3.3 a 10.000 V durante 5 minutos. En estos experimentos se mantuvieron constantes las siguientes condiciones de trabajo: tiempo de agitación en 10 min, concentración de extractante D2EHPA 0,1 M y temperatura de trabajo en 25°C, mientras que, los valores del tensoactivo utilizados fueron de: 1, 2, 3 y 4 % de SPAN 80 en cada uno de los experimentos.

Las emulsiones obtenidas en todos los casos fueron de consistencia lechosa, firme y estable. Luego de la aplicación de los 10.000 V durante cinco minutos, dichas emulsiones se rompieron parcialmente, tal como se observa en la secuencia de fotografías de la Figura 4.3.

Los volúmenes de fase acuosa interna recuperada se presentan en la Tabla 1. En esta tabla se observa que la tendencia es que a mayor concentración de tensoactivo SPAN 80 el volumen recuperado es menor. La máxima cantidad de fase acuosa de *stripping* recuperada fue de 22 mL que corresponde a 2% de SPAN 80, en tanto que el volumen mínimo recuperado fue de 16 mL cuando la concentración de tensoactivo fue del 4%. Este comportamiento indica claramente que a mayor concentración de tensoactivo la emulsión primaria es más estable.

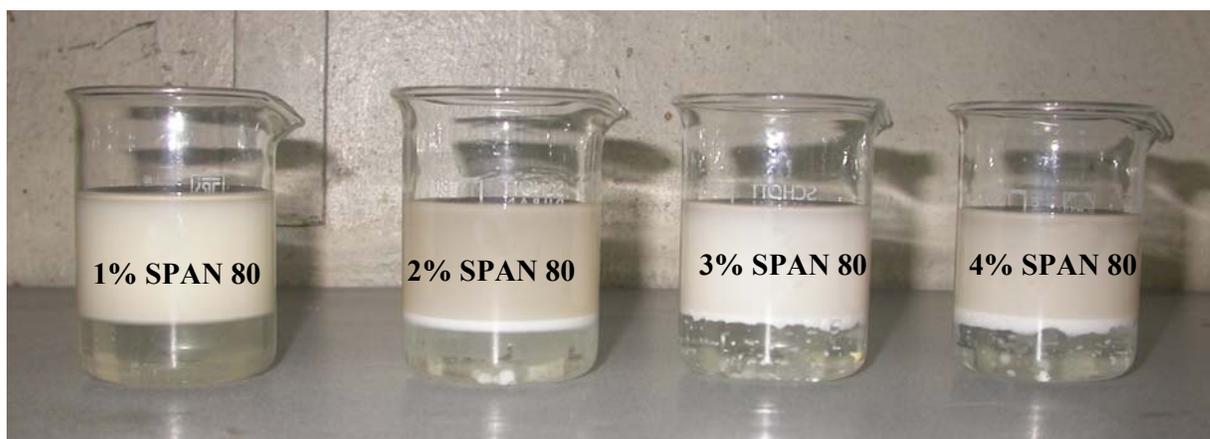


Figura 4.3 Efecto de la concentración de tensoactivo sobre el volumen de *stripping* recuperado.

Tabla 1. Volumen de fase acuosa interna recuperado

% SPAN 80	Vol fase acuosa recuperado (mL)
1	21
2	22
3	19
4	16

Producto de esta primera parte del estudio, que corresponde a la estabilidad de la emulsión primaria, se determinó que para todos los experimentos posteriores se consideraran 1.500 r.p.m. y 10.000 V, como velocidad de agitación y potencial de

ruptura de la emulsión primaria, respectivamente. Sin embargo, se decidió no condicionar la cantidad de SPAN 80 a un valor fijo a esta altura del estudio, considerando estudiarlo más adelante como aparece después en este mismo trabajo.

4.4. Experimentos de contacto simple

En esta serie de experimentos se quiso determinar el comportamiento del porcentaje de extracción y transferencia de cadmio en función de las diferentes variables consideradas, tanto de carácter químico como hidrodinámico.

4.4.1. Efecto de la variación del tiempo de contacto entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria sobre el porcentaje de extracción de cadmio

Se realizaron experimentos para determinar la influencia del tiempo de contacto entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria sobre el porcentaje de extracción de cadmio considerando sólo los primeros 25 minutos de reacción de extracción.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales: de tensoactivo en 1%, del extractante D2EHPA en 0,1 M y de cadmio en la solución acuosa externa de alimentación en 144,4 ppm. Se realizaron tomas de muestras a los 10, 15, 20 y 25 minutos de iniciados los experimentos con objeto de determinar el grado de avance de la reacción de extracción de cadmio en el tiempo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.4.

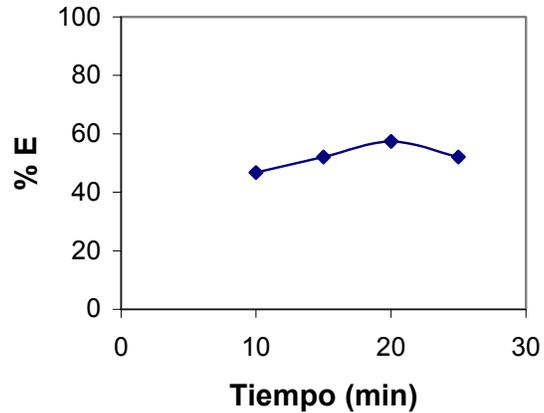


Figura 4.4 Porcentaje de extracción obtenido en función del tiempo de contacto entre la fase de alimentación y la emulsión

En la Figura 4.4 se observa que el porcentaje de extracción aumenta moderadamente a medida que incrementa el tiempo de contacto de la emulsión primaria con la solución de alimentación de cadmio. La forma de la curva indica que se produce un máximo de extracción aproximadamente a los 20 minutos, a partir de este tiempo el porcentaje de extracción tiende a disminuir levemente.

El aumento inicial del porcentaje de extracción indica que a mayor tiempo de contacto se extrae mayor cantidad de metal desde la solución de alimentación. Sin embargo, pasados los 20 minutos se originaría una desestabilización de la doble emulsión en un grado considerable. Este efecto produciría un retorno del cadmio extraído hacia la fase acuosa de alimentación en el porcentaje observado en la Figura 4.4.

4.4.2. Efecto de la variación de la concentración de SPAN 80 sobre el porcentaje de extracción de cadmio

Se realizaron experimentos de variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80 con el fin de estudiar su efecto sobre la concentración final de cadmio presente en la fase acuosa externa, o de refino, y así poder determinar así el grado de extracción alcanzado.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes la concentración extractante D2EHPA 0,1 M y el tiempo de contacto entre la fase de alimentación y la emulsión primaria en 15 minutos, mientras que, las concentraciones del agente tensoactivo fueron de 1, 2, 3 y 4%.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.5.

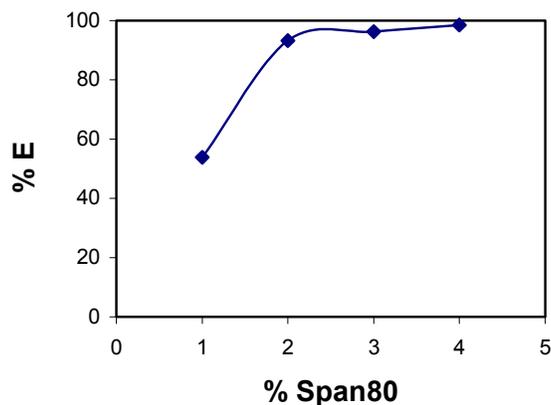


Figura 4.5 Porcentaje de extracción obtenido en función de la variación de la concentración de SPAN 80

En la Figura 4.5 se observa que se produce un incremento en el porcentaje de extracción (%E) a medida que se aumenta la concentración del tensoactivo SPAN 80 entre 1 y 2%. Mientras que para valores mayores de tensoactivo se aprecia que esta variable no influye significativamente sobre el porcentaje de extracción, alcanzándose un valor máximo de extracción cercano al 98% que permanece prácticamente constante.

Se sabe que la concentración del agente tensoactivo juega un rol clave en la cantidad de área interfacial disponible para la reacción de extracción, lo que implica que a mayor

concentración el tamaño de las gotas es menor produciendo mayor área. Es probable que a valores de concentración de SPAN 80 superiores a 2% se tenga un área de reacción suficientemente grande como para lograr el máximo de extracción a los 15 min. de iniciado el experimento. Por esta misma razón, es posible que entre 1 y 2% de concentración de SPAN 80 exista una directa relación entre el área de reacción alcanzada y la cantidad de cadmio extraído desde la fase acuosa de alimentación.

4.4.3. Efecto de la variación del tiempo de contacto entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria sobre el porcentaje de transporte de cadmio

Se realizaron experimentos para determinar la influencia del tiempo de contacto, entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria, sobre el porcentaje de transporte de cadmio hacia la fase acuosa interna o de *stripping*. En estos experimentos se tomaron en consideración sólo los primeros 25 minutos de reacción de transporte.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales: de tensoactivo en 1%, del extractante D2EHPA en 0,1 M y de cadmio en la solución acuosa externa de alimentación en 144,4 ppm. Se tomaron muestras a los 10, 15, 20 y 25 minutos de iniciados los experimentos con objeto de determinar el grado de avance de la reacción de transporte de cadmio en el tiempo. La ruptura de las emulsiones, para liberar el cadmio que alcanzó la fase acuosa interna, se realizó con el coalescedor electrostático descrito en la sección 3.3 aplicando 10 kV.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6.

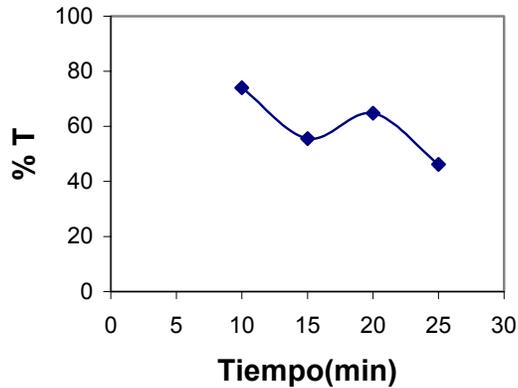


Figura 4.6 Porcentaje de transporte de cadmio alcanzado en el tiempo

En la Figura 4.6 se observa que a mayor tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación el porcentaje de transferencia de cadmio presenta una tendencia general a la disminución. Comienza con un máximo de 75 % y termina con un mínimo de 45% aproximadamente, cuando los tiempos son 10 y 25 minutos, respectivamente. Es probable que este comportamiento se deba a: i) una desestabilización de la emulsión primaria en el tiempo y/o ii) que superados los 10 min de proceso de transporte comience a jugar un rol cada vez más importante la reacción de retroextracción o *stripping*.

4.4.4. Efecto de la variación de la concentración de SPAN 80 sobre el porcentaje de transporte de cadmio

Se realizaron experimentos de variación de la concentración de tensoactivo con el fin de estudiar su efecto sobre el porcentaje de cadmio transferido hacia la fase acuosa interna o de *stripping*.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes la concentración de extractante D2EHPA 0,1 M y el tiempo de contacto entre la fase de alimentación y la emulsión primaria en 15 minutos, mientras que las concentraciones del agente tensoactivo fueron de 1, 2, 3 y 4% de SPAN 80. Con objeto de determinar el porcentaje de cadmio transferido hacia la fase acuosa interna, se realizó la ruptura de las emulsiones con el coalescedor electrostático descrito en la sección 3.3 aplicando 10 kV.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.7.

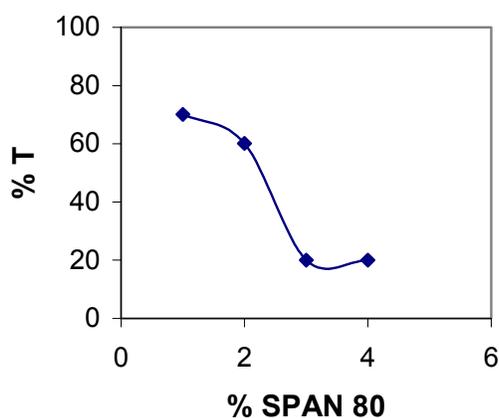


Figura 4.7 Porcentaje de transferencia de cadmio como efecto de la variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80.

En esta Figura 4.7 se aprecia que al aumentar la concentración de tensoactivo disminuye el porcentaje de transferencia de cadmio hacia la fase acuosa interna o de *stripping*. También se observa que presenta un máximo valor de 70% y un mínimo de 20%, aproximadamente, cuando las concentraciones de tensoactivo son de 1% y de 3 a 4%, respectivamente. Este comportamiento se debería a que se produce un hinchamiento de la emulsión primaria proporcional a la concentración de SPAN 80. Es decir, el paso de fase acuosa externa de alimentación hacia la emulsión primaria, tendría como efecto una dilución de la fase acuosa interna o de *stripping* al momento de proceder con la ruptura

de la emulsión primaria, mediante el coalescedor electrostático. Este efecto de hinchamiento, o efecto *swelling*, se observa claramente en la secuencia de fotografías de

la

Figura

4.8.



4.4.5. Efecto del tiempo contacto entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria sobre el factor de concentración

Se realizaron experimentos para determinar la influencia del tiempo de contacto entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria sobre el factor de concentración (F) de cadmio logrado en la fase acuosa interna o de *stripping*. En estos experimentos se tomaron en consideración sólo los 25 minutos iniciales del proceso de transporte.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales: de tensoactivo en 1%, del extractante D2EHPA en 0,1 M y de cadmio en la solución acuosa externa de alimentación en 144,4 ppm. Se tomaron muestras a los 10, 15, 20 y

25 minutos de iniciados los experimentos con el objeto de determinar el grado de concentración de cadmio logrado en la fase acuosa interna en relación a la fase acuosa externa de alimentación en función del tiempo, es decir, el factor de concentración de cadmio alcanzado en función del tiempo de experimentación. La ruptura de las emulsiones se realizaron de la forma descrita en la sección 3.3 aplicando 10 kV.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.9.

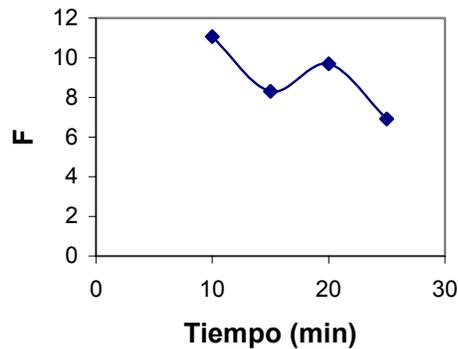


Figura 4.9 Factor de concentración como función de la variación del tiempo de contacto de la emulsión primaria con la fase acuosa de alimentación.

En Figura 4.9 se observa que en términos generales a medida que el tiempo aumenta, el factor de concentración disminuye. La máxima concentración del metal en la fase acuosa de *stripping* es de 11 veces respecto a la alimentación a los 10 minutos de iniciado el experimento, mientras que la concentración mínima lograda fue de 7 veces, aproximadamente, a los 25 minutos de iniciado el experimento.

Si bien conceptualmente el factor de concentración no tiene relación con el porcentaje de transporte numéricamente son proporcionales por definición.

Esta disminución en el factor de concentración podría deberse a las mismas razones discutidas en la sección 4.4.4. Es decir, desestabilización de la doble emulsión en el tiempo y a un incremento importante de la reacción de retroextracción o *stripping*.

4.4.6. Efecto de la concentración de tensoactivo sobre el factor de concentración de cadmio

Se realizaron experimentos de variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80 con el fin de estudiar su efecto sobre el factor de concentración de cadmio logrado en la fase acuosa interna o de *stripping*.

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes la concentración de extractante D2EHPA 0,1 M y el tiempo de contacto en 15 minutos, entre la fase acuosa de alimentación y la emulsión primaria, mientras que las concentraciones del agente tensoactivo fueron de 1, 2, 3 y 4%. Con objeto de determinar el porcentaje de cadmio transferido hacia la fase acuosa interna en el tiempo, se realizó la ruptura de las emulsiones con el coalescedor electrostático descrito en la sección 3.3 aplicando 10 kV.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.10

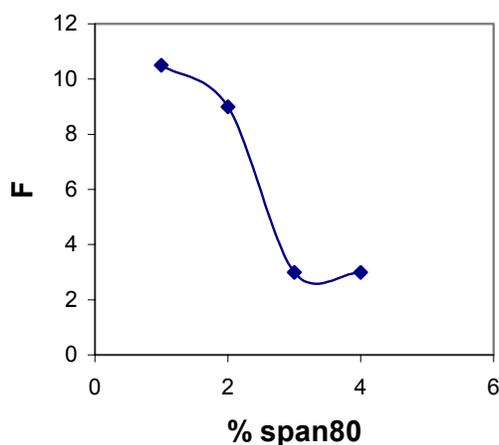


Figura 4.10 Factor de concentración de cadmio como efecto de la variación de la concentración de SPAN 80.

En la figura 4.10 se observa que la tendencia general del factor de concentración (F) es a la disminución mientras se incrementa la concentración de tensoactivo SPAN 80. Este factor de concentración muestra un máximo de 10,5 veces y un mínimo de 3 veces, cuando las concentraciones de tensoactivo corresponden a 1 y 3%, respectivamente. Este comportamiento se debería a que se produce un hinchamiento de la emulsión primaria, denominado efecto *swelling*, debido a la captación de parte de la fase acuosa de alimentación externa por el hecho de tener un exceso de agente tensoactivo. Como consecuencia, mientras más volumen de fase acuosa externa ingresa a la emulsión primaria, se produce una mayor dilución del metal concentrado en la fase acuosa interna o de *stripping*.

4.5. Experimentos de contacto múltiples

Se realizaron experimentos de contactos sucesivos de emulsión primaria con volúmenes de fase acuosa de alimentación en los cuales la emulsión primaria resultante de cada etapa se contactó con volúmenes de alimentaciones frescas. El objetivo de este estudio fue determinar la capacidad máxima de carga en cadmio lograda en la fase acuosa interna o de *stripping*, alcanzados en cada contacto en función de la variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80.

4.5.1. Efecto de la variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80 sobre el porcentaje de extracción de cadmio

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes la concentración del extractante en 0,1 M, la velocidad de agitación de la emulsión primaria en 1.500 r.p.m. y la velocidad de agitación de la emulsión secundaria en 360 r.p.m, mientras que se varió la concentración del tensoactivo SPAN 80 a fin de determinar el porcentaje de extracción de cadmio logrado en cada contacto. Las concentraciones de tensoactivo empleadas en este estudio fueron de 0,4, 1 y 2 %.

Los resultados obtenidos se observan en la Figura 4.11.

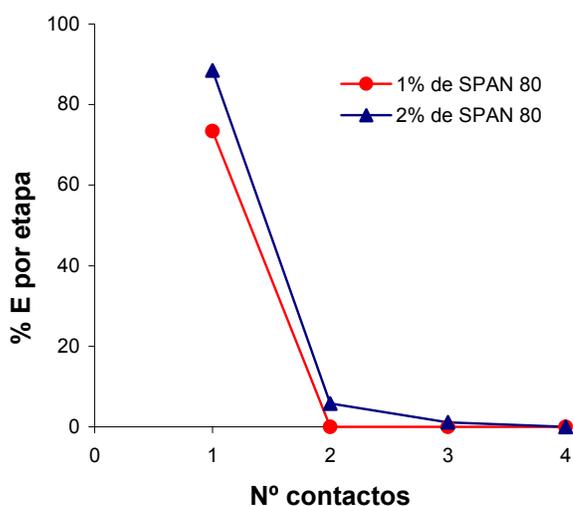


Figura 4.11 Porcentaje de extracción de cadmio logrado en cada contacto a distintas concentraciones de tensoactivo SPAN 80.

En la Figura 4.11 se puede observar que en todos los casos el porcentaje de extracción logrado en cada etapa es significativo sólo en la primera extracción, presentando valores de 74 y 88% cuando las concentraciones de tensoactivo SPAN 80 son de 1 y 2% respectivamente. Sin embargo, la emulsión que contiene 2% de agente surfactante extrae cerca de un 5% y 2% en la segunda y tercera etapa, respectivamente. Tal como se analizó en la sección 4.4.2, mientras mayor es la concentración de tensoactivo las áreas interfaciales de reacciones de extracción y

retroextracción o *stripping* son mayores, lo que implicaría una mayor disponibilidad del extractante que actúa como transportador entre ambas fases acuosas. Como consecuencia de este hecho, se observaría una mayor capacidad de extracción en el tiempo y en los contactos sucesivos.

En esta parte del estudio no se consideró la emulsión que contenía 0,4% de tensoactivo por presentar un comportamiento errático. Este hecho se debería a que la emulsión se desestabiliza rápidamente porque carece de la concentración adecuada de agente estabilizante (SPAN 80).

4.5.3. Efecto de la variación de la concentración de tensoactivo SPAN 80 sobre el factor de concentración del metal

En esta serie de experimentos se mantuvieron constantes la concentración del extractante en 0,1 M, la velocidad de agitación de la emulsión primaria en 1500 r.p.m. y la velocidad de agitación de la emulsión secundaria en 360 r.p.m. El voltaje aplicado en el coalescedor para la ruptura de la emulsión primaria fue de 10.000 V durante 5 minutos, mientras que se variaron las concentraciones del tensoactivo a fin de determinar cómo se ve afectado el factor de concentración (F) de cadmio logrado en la fase acuosa interna, de retroextracción o *stripping*, en cada contacto. Dichas concentraciones consideradas fueron de 0,4, 1 y 2 %.

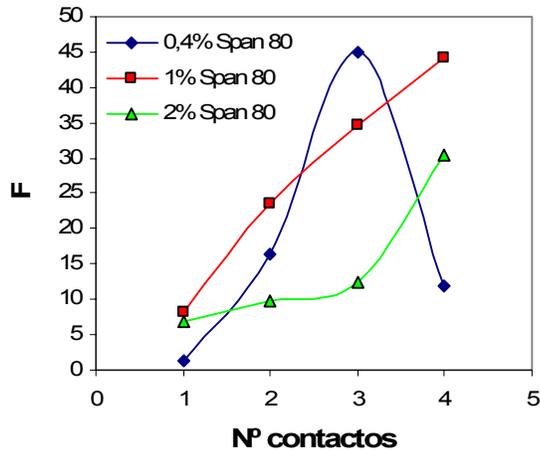


Figura 4.13 Porcentaje de transporte en función del número de contactos, a distintas concentraciones de tensoactivo SPAN 80.

En la Figura 4.1.3 se observa que el comportamiento del factor de concentración, calculado mediante la Ecuación (5), tiende a incrementarse a medida que aumenta el número de contactos para las tres concentraciones de tensoactivo utilizadas. Sin embargo, también se observa que la curva que representa el uso de 0,4 % de SPAN 80 presenta un máximo al tercer contacto y luego decae abruptamente. Este hecho se debería a que la concentración del tensoactivo no es lo suficientemente alta como para asegurar la estabilidad mecánica de la emulsión primaria, en el tiempo y en los contactos sucesivos.

Por otro lado, cuando se comparan las curvas que representan los usos de 1 y 2 % de surfactante, se observa que el mejor resultado se obtiene en el caso de 1 % de SPAN 80. En este caso se logra un factor de concentración de 45, aproximadamente. Esto significa, en la práctica, que es posible concentrar 45 veces el cadmio en la fase acuosa interna cuando se compara con el cadmio total inicial en la fase acuosa de alimentación. Los mejores factores de concentración de cadmio obtenidos a 1% de tensoactivo, respecto a los de 2% de tensoactivo, se debería a la menor viscosidad presente en el medio.

4.5.4. Disminución de la estabilidad mecánica de la emulsión primaria con el incremento del número de contactos

Se realizó una serie de experimentos de contactos sucesivos entre una emulsión primaria y volúmenes de alimentación fresca con el fin de estudiar el comportamiento del resultante de la emulsión primaria. Este comportamiento permitiría correlacionar la estabilidad de la emulsión primaria con el número de contactos máximo posible de realizar, antes de la ruptura de dicha emulsión primaria. Si se determina que se presenta un aumento del volumen de la emulsión habría efecto *swelling*, en cambio, una disminución del volumen indicaría claramente una ruptura de la emulsión con pérdida de parte de la fase acuosa interna.

En estos experimentos se mantuvo constante la concentración del extractante D2EHPA en 0,1M y el tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la solución de alimentación de cadmio en 10 min, mientras que, se consideraron 0,4, 0,7 y 1% de concentraciones de tensoactivo SPAN 80. En todos los casos se contactaron 50 mL de emulsión primaria con 250 mL de alimentación fresca.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.14.

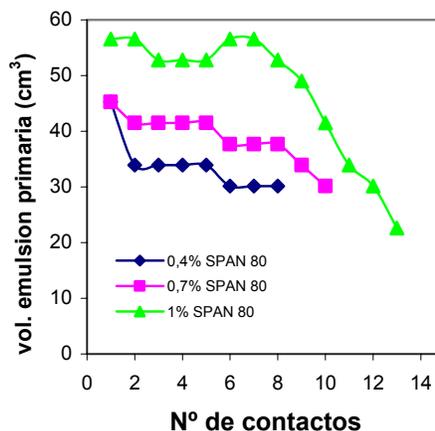


Figura 4.14 Efecto del número de contactos sobre el volumen de la emulsión primaria a distintas concentraciones de tensoactivo.

En la Figura 4.14 se observan los volúmenes de emulsión primaria obtenidos después de cada contacto con la fase acuosa de alimentación. Debe considerarse que en todos los casos al inicio se contactó 50 mL de emulsión y de no producirse cambios, en términos de pérdidas o incremento del volumen, debió obtenerse los mismos 50 mL. Sin embargo, en la Figura 4.14 se observa que en los casos de aquellos experimentos en que se utilizaron 0,4 y 0,7 % de surfactante no fue posible obtener una emulsión lo suficientemente estable. En ambos casos ni siquiera resistieron el primer contacto. Se comprobó una pérdida sistemática del volumen de emulsión primaria a medida que aumenta el número de contactos. Por otro lado, el experimento que utilizó 1 % de SPAN 80 presentó un comportamiento totalmente diferente. En este caso, se observó un incremento del volumen de dicha emulsión hasta el noveno contacto. Al décimo se obtuvo el mismo volumen inicial y en los contactos posteriores se obtuvo una disminución de dicho volumen. Este comportamiento indica que se presenta un hinchamiento de la emulsión primaria hasta el noveno contacto, incorporando fase acuosa de alimentación a la emulsión primaria, conocido como efecto *swelling*. En estas condiciones de trabajo, el número crítico de contactos sería 10, lo que indicaría que sería posible realizar este número máximo de 10 contactos. En los contactos posteriores se obtuvieron volúmenes decrecientes de emulsión primaria al aumentar el número de contactos, lo que indica su desestabilización debido a su ruptura. Cabe destacar que en esta serie de experimentos sólo se determinó la disminución o incremento del volumen de la emulsión primaria y se la correlacionó con su estabilidad mecánica. No se consideró su capacidad extractiva o el comportamiento del factor de concentración de cadmio.

Es importante señalar que en todos los experimentos realizados se observó una disminución de la consistencia o firmeza de la emulsión primaria a medida que se incrementaba el número de contactos con fase acuosa de alimentación fresca.

5. CONCLUSIONES

- Se demostró que la velocidad de agitación de la emulsión primaria tenía influencia sobre su estabilidad mecánica. Se estableció como condición óptima una velocidad de agitación de 1500 r.p.m.
- Se determinó que era necesario aplicar una diferencia de potencial eléctrico de 10 kV para la ruptura de la emulsión primaria y la consecuente liberación del volumen de fase acuosa interna o de *stripping*.
- En los experimentos de contacto simple se demostró que el porcentaje de extracción (%E), el porcentaje de transferencia (%T) y el factor de concentración (F) de cadmio se ven afectados tanto por el tiempo de contacto entre la emulsión primaria y la fase acuosa de alimentación como por el porcentaje de tensoactivo utilizado.
- El porcentaje de extracción (%E) presentó sus mejores resultados cuando la concentración del tensoactivo SPAN 80 se encuentra en el rango de 2 a 4 % a los 20 minutos de reacción, alcanzando valores entre 95 y 98% de extracción.
- Se encontró que, para estas condiciones específicas de trabajo, la concentración de 1 % de tensoactivo presentó los valores más altos de porcentaje de transferencia y de factor de concentración del metal. Estos valores óptimos fueron de 70% de transferencia y de 10,5 para el factor de concentración.
- Respecto a los experimentos de contacto múltiple, se encontró que sólo el primer contacto logró un porcentaje de extracción significativo. También se demostró que el porcentaje de extracción varía dependiendo de la concentración utilizada de tensoactivo. La mejor extracción de cadmio se logró cuando se utilizó una concentración de 2 % de SPAN 80, alcanzando un valor de 88% de extracción.

- Se encontró que la estabilidad mecánica de la emulsión primaria esta asociada a la concentración de tensoactivo utilizada y al número de contactos al cual es sometida la emulsión. Para las condiciones de trabajo utilizadas en este estudio, que consideró un 1 % de SPAN 80, se determinó que es posible realizar un máximo de 10 contactos antes de su ruptura.
- Se determinó que en las condiciones de trabajo utilizadas es posible alcanzar factores de concentración de cadmio de hasta 45 veces, pasando de 112 ppm en la fase acuosa de alimentación a 5000 ppm en la fase acuosa interna de *stripping*, aproximadamente.

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. 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.
10. Basualto C., Marchese J., Valenzuela F., Acosta A., Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method. Talanta, 59 (5): 999, 2003.
11. Sato T., Watanabe H., Suzuki H., Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO. Hydrometallurgy, 23: 297, 1990.
12. 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.

13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Wisniewski M., Extraction of arsenic from sulphuric acid solutions by Cyanex 923. Hydrometallurgy, 46: 235, 1997.
18. Aminian H., Bazin C., Solvent extraction equilibria in copper (II)-Iron (III)-LIX984 system. Minerals Engineering, 13 (6): 667-672, 2000.
19. 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

20. Domic, E., Extraccion por solventes-SX. En: Int. Ingenieros Minas de Chile (eds). Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Santiago, Chile. 2001, 444-521.
21. Naim M., Monir A., Desalination using supported liquid membranas. Desalination, 153 (3): 361, 2003.
22. Cserhádi T., Forgács E., Oros G., Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. Environment International, 28 (5): 337, 2002.
23. Koslowsky C., Walkowiak W., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. Water Research, 36 (19): 4870, 2002.
24. 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.
25. 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.

26. Urriaga 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.
27. 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.
28. 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.
29. Sata T., Yang W., Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. Journal of Membrane Science, 206 (1): 31, 2002.
30. 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.
31. Li N. Liquid Membranes Process for Separation of Aqueous Mixtures, U.S. Pat. 3.779.907, 1973.

32. Nielsen, D. N., Jong, B. W. , Stubbs A. M. “Copper Extraction from Aqueous Solutions with a Liquid Emulsion Membranas: A preliminary Laboratory Study”. US Dept. of Interior. Bureau of Mines. Report of Investigators 9375.

33. Unidad de Investigación, “Determinación de las condiciones óptimas en la preparación de la emulsión primaria del tipo w/o”. Cristina González Sánchez.