



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS.**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.**

**LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS E HIDROMETALURGIA.**

**“Estudio de desorción de iones metálicos complejados y micro-encapsulados en matrices poliméricas mediante reactores del tipo columnas continuas”**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

**CARLA DEL ROSARIO IRENE FLORES FUENTES**

*DIRECTORES DE MEMORIA:*

Prof. FERNANDO VALENZUELA LOZANO  
Químico, Master Ingeniería Química

Prof. JAIME SAPAG-HAGAR  
Químico Farmacéutico

*PROFESOR PATROCINANTE:*

FERNANDO VALENZUELA LOZANO  
Químico, Master Ingeniería Química

**Santiago, Chile**

**2014**

**Agradecimientos a FONDECYT por el apoyo económico brindado a través del proyecto N° 1100151.**

*El futuro pertenece a quienes creen en la belleza de sus sueños.*

*Eleanor Roosevelt.*

*Dedicado a la memoria de mi adorada abuela María.*

## Agradecimientos

Agradezco infinitamente a todas las personas que me han acompañado tanto en mi formación académica como también a aquellos que han estado siempre presentes en mi vida y que al pensar en ellos y en los lindos recuerdos vividos me hacen estar feliz y orgullosa de la persona que soy hoy.

A mi profesor tutor Fernando Valenzuela, por acogerme dentro del proyecto, su paciencia, tiempo y sobre todo confianza.

A mi familia a quienes amo profundamente, a mi hermosa madre por sus constantes enseñanzas y lecciones, de cómo enfrentarme al mundo y a todo lo que implica esfuerzo y sacrificio, y quien además ha sido un apoyo fiel. A mí querido hermano que siempre ha sido un ejemplo y un pilar de admiración constante, por su madurez y visión experta, quien ha sabido mantenerme en la realidad siempre que lo he necesitado y a quien le debo todo lo que me gusta de la vida. Y al amor de mi vida, mi padre, quien siempre ha estado de mi lado, quien me ha cuidado y me ha ayudado a proteger todo lo que ambiciono ser, siendo un apoyo incondicional siempre, y porqué sabes llegar a mí siempre que lo he necesitado.

A mí amado Cote y su hermosa familia. Quien llegó a mi vida a completar y superar todas mis expectativas relacionadas a compartir en pareja, de quien me siento feliz y orgullosa por vivir juntos muchos de los procesos más importantes de nuestras vidas, y a quien admiro en todos los aspectos, ya que no dejas de sorprenderme a diario por tu forma de ser, de pensar, de lo que te gusta y tus metas entre muchas más. Te amo mucho.

A mis amigas incondicionales: Daniela, Jessica y Sandra, a quienes adoro con todas mis energías y quienes me han acompañado desde siempre.

A mis amigos de carrera, quienes entienden al 100% lo experimentado en todos los años de estudio y con quienes siempre ha sido muy entretenido compartir, a Ricardo, Alicia, Manu, Juan Pablo, Karla U., Karla G., Raúl, Marito, Mono, Navarro, Silvana, Renzo y Gonzalo F. Y también quienes encontraron un mejor camino comenzando por Química: Gaby, Chio, Martin Gaona y Ciska. A todos los quiero mucho

A Mis amigos y profesores de Laboratorio, en donde descubrí, gracias a todos ustedes, el mejor lugar de trabajo en la universidad: Lore, Iza, Leo, Victor, Luchín, Fabián, Caro, Leonor, Pablo, Valeria, Esponja, Don Eduardo, Fernando y sobre todo a Viviana porque te admiro mucho y siempre tenías una solución y respuesta a todo, eres la mejor y lo vas a seguir siendo en todo lo que te espera.

## Índice

Resumen.....	
Abstract.....	
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>5</b>
2.1 Objetivo General .....	5
2.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>3. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>6</b>
3.1 Reactivos y Equipos .....	6
3.1.1 Reactivos de Síntesis de Microcápsulas.....	6
3.1.2 Soluciones Acuosas Empleadas en los Experimentos de Desorción .....	9
3.1.3 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado .....	10
3.2 Síntesis de Microcápsulas.....	11
3.3 Caracterización de las Microcápsulas.....	11
3.3.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas.....	12
3.3.2 Cuantificación de los Extractantes Contenidos en las Microcápsulas .....	13
3.4 Experimentos de Desorción de Metales en Reactores de Columnas Continuas .....	14
<b>4. Resultados y Discusión.....</b>	<b>19</b>
4.1 Síntesis de Microcápsulas.....	19
4.2 Caracterización de las Microcápsulas.....	21
4.2.1 Analisis Estructural de las Microcápsulas .....	21
4.2.2 Cuantificación de los Extractantes en las Microcápsulas.....	26
4.3 Desorción de las MC en Reactores del Tipo Columnas Continuas .....	29
4.3.1 Desorción de Zn(II) en Columnas Continuas.....	31
4.3.1.1 Efecto de la Fuerza de Acidez de la Solución de Desorción de Zn(II).....	31

4.3.1.2	Efecto de la Altura de la Columna Sobre el Grado de Desorción.....	34
4.3.1.3	Efecto de la Velocidad de Flujo de la Solución de Desorción.....	36
4.3.2	Desorción de Cu(II) en Columnas Continuas.....	38
4.3.2.1	Efecto de la fuerza de acidez de la solución de desorción de Cu(II).....	40
4.3.2.2	Efecto de la Altura de la Columna Sobre el Grado de Desorción.....	42
4.3.2.3	Efecto de la velocidad de flujo de la solución de desorción.....	43
4.4	Análisis de los resultados experimentales de desorción .....	46
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>51</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>53</b>

## Resumen

En esta Memoria de Título se estudió la **desorción** de los iones Zn(II) y Cu(II) mediante soluciones acuosas ácidas, desde microcápsulas poliméricas empacadas en reactores del tipo columnas continuas. La etapa de desorción corresponde a la etapa siguiente a la de adsorción, en la cual los metales fueron removidos desde soluciones acuosas mediante complejación con los extractantes PC-88A y LIX-860 N-IC inmovilizados en la matriz polimérica. La síntesis de microcápsulas hidrofóbicas en base a la matriz polimérica (S-EGDMA) mediante un proceso de polimerización radicalaria *in situ* resultó ser simple y efectiva. En el caso del extractante organofosforado, este fue incorporado durante la síntesis. En cambio el extractante LIX-860 N-IC fue impregnado en la MC mediante ayuda de un solvente, una vez que la matriz polimérica fue obtenida. El análisis estructural indicó que ambos tipos de microcápsulas presentan una forma esférica y una superficie rugosa que beneficia el número de sitios activos para la adsorción, con una distribución de tamaño homogéneo en torno a los 150-200  $\mu\text{m}$ .

Los resultados de desorción de Zn(II) y Cu(II) desde las microcápsulas indican que esta etapa es muy rápida, requiriéndose de una solución acuosa de desorción con la suficiente acidez para producir la ruptura del complejo metal-extractante inmovilizados en la microesferas. El uso de columnas de mayor altura y que contienen por tanto una mayor cantidad de microcápsulas, y el hacer circular la solución de desorción a una menor velocidad de flujo, permiten alcanzar grados mayores de desorción, debido probablemente al favorecerse el tiempo de residencia de la solución en la columna, permitir un mayor contacto entre las fases participantes, provocar un aumento de los sitios activos para la desorción y al reducirse la resistencia a la difusión de los iones hidrógenos en la película acuosa vecina a la interfase de los adsorbentes. Un modelo cinético de desorción de primer orden correlacionó bastante bien los datos experimentales observados con aquellos calculados por la ecuación predictiva.

## **Abstract**

### **“Desorption study of metallic ions microencapsulated onto polymeric matrices by using continuous columns-type reactors”**

It was studied the desorption of Zn(II) and Cu(II) ions using acid aqueous solutions, from microcapsules packed in continuous columns-type reactors. Desorption step corresponds to the following stage to the adsorption step, where the metals are removed from feed aqueous solutions by complexation with the extractants PC-88A y LIX-860 N-IC immobilized onto the polymeric matrix. The synthesis of hydrophobic microcapsules based on the copolymer S-EGDMA, and obtained by means of an *in situ* radicalary polymerization method, was simple and effective. The alkylphosphonic extractant was directly added during the synthesis meanwhile the chelating compound LIX-860 N-IC was impregnated in the microcapsule using a solvent once the polymeric matrix was prepared. The analysis of structure of both type of microcapsules showed that they have spherical shape and a rough Surface which enhance the number of sorption active sites, having an homogeneous size distribution size around 150-200  $\mu\text{m}$ .

Results of Zn(II) and Cu(II) desorption from microcapsules indicate that this step is very fast being necessary the use of a desorption aqueous solution having an enough acidity to break up the metal-extractant complex retained onto the microcapsule. The employ of higher columns that obviously contain a great amount of microcapsules and to make circulate the desorption solution at lower flowrate, would assure higher extent of desorption, likely due to the residence time of solution through the column is increased and allowing a better contact between the participant phases. Furthermore, such combination of variables would provoke an enlargement of sorption active sites and would reduce the diffusion resistance of the hydrogen-ions in the aqueous film close to the interface of the sorbents. A first-order desorption kinetics model correlated fairly well the experimentally observed data with those calculated by the predictive equation.



## **1. Introducción**

Junto con el desarrollo y crecimiento en general que ha experimentado nuestro país en las últimas décadas y que también ha venido ocurriendo a nivel industrial, se han venido también incrementado desgraciadamente en forma paralela los niveles de contaminación ambiental, incluidos efectos de contaminación atmosférica, acumulación de residuos sólidos tóxicos y peligrosos, y polución de los cuerpos de aguas continentales y marinos. Este hecho obliga a que junto con los esfuerzos respecto a innovación de tecnologías que potencien el desarrollo y la productividad industrial, se deben incluir necesariamente también procedimientos que minimicen los problemas de contaminación mediante el empleo de tecnologías limpias, y en el caso de ocurrencia inevitable de episodios de contaminación ambiental, se deben proponer las necesarias metodologías de tratamiento que los mitiguen o los solucionen, en base a tecnologías eficientes y de bajo costo.

Uno de los recursos más importantes en el planeta y cuya escasez constituye ya una amenaza en muchas áreas geográficas, es el agua, elemento de vital importancia para la vida humana, la biota y el desarrollo de las naciones. Sin embargo, no sólo es importante la cantidad de agua disponible, sino también la calidad del recurso. En este sentido, los RILES (residuos industriales líquidos) son de especial preocupación y su uso debe ser vigilado no solo para el correcto cumplimiento de normas ambientales, respecto por ejemplo a su descarga a cuerpos de agua superficiales y subterráneos <sup>(1)</sup>, sino que también como una fuente de agua a reciclar de manera de potenciar su uso, conservando la calidad de éste.

Una de las actividades industriales que emplea dentro de sus procesos grandes volúmenes de agua diariamente, es la minería. En torno a un proceso minero habitual, en promedio, solo el 2 % del mineral extraído corresponde al metal o especies deseadas, el resto

corresponde a diferentes formas de desechos, entre ellos un 50% estéril, 44% relaves de flotación y 4 % escorias de etapas de fundición<sup>(2)</sup>. Respecto a fases líquidas acuosas de descarte de los procesos de la actividad minera, se generan soluciones residuales resultantes de procesos muy variados, como son aquellas generadas en etapas de lixiviación, de extracción por solventes, flotación, planta de filtros, entre otras. Muchos de estos desechos constituyen fases líquidas o semi-líquidas, los cuales suelen ser dispuestos directamente sobre cuerpos de aguas, arruinando ecosistemas cercanos. En la actualidad muchos de estos residuos se disponen en tranques de relave, aguas residuales cuyas composiciones incluyen en general una gran variedad de residuos que incluyen especies tóxicas, entre los que se destacan altas concentraciones de variados metales pesados, aniones y oxianiones, excesos de acidez y salinidad y partículas sólidas finas en suspensión, muchas de ellas de naturaleza coloidal difícil de filtrar. Esta realidad obliga a tratar estas aguas de mina dada su potencial agresividad al medio, reduciendo el contenido de los polutantes a niveles inferiores a los valores fijados por la norma ambiental. Así de esta manera, se soluciona el problema ambiental y se recuperan y se reciclan volúmenes de aguas muy importantes, tanto para la propia actividad industrial como para disponerla para los asentamientos humanos que la requieren para su uso doméstico y actividades agrícolas y ganaderas. Pero adicionalmente, el tratamiento de las aguas o soluciones acuosas residuales industriales y de mina, puede generar un valor económico adicional, al posibilitar la recuperación de especies químicas originalmente contaminantes, pero que al recuperarlas pueden generar retornos económicos. De hecho, hoy en día, muchos riles y residuos industriales sólidos (RISES) se constituyen por ejemplo, en la fuente de obtención de variados metales y no metales de valor<sup>(3)</sup>.

En el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, se ha estado trabajando durante los últimos años en la innovación de nuevas metodologías de tratamiento de aguas de origen industrial y minero, con el fin de desarrollar procesos eficientes y de bajo costo de descontaminación.

Existen diversas metodologías que se han venido estudiando tanto para la remoción de iones metálicos como para aniones, dentro de las cuales podemos mencionar los procesos de precipitación química, el de extracción por solvente (SX) <sup>(4)</sup>, el empleo de membranas líquidas emulsificadas <sup>(5,6)</sup> y de soporte sólido <sup>(7,8)</sup>, métodos de biosorción <sup>(9)</sup>, y uso de adsorbentes naturales y sintéticos <sup>(10,11)</sup>, entre otros. Estos estudios, han dado lugar además de la generación de artículos científicos y presentaciones a congresos de la especialidad, a importante información sobre los procesos ya mencionados, promoviendo a través de ellos, distintos métodos de aplicación a nivel industrial, algunos de los cuales se han presentado en forma de patentes comerciales en diferentes países <sup>(12,13)</sup>.

Es en este contexto en donde se enmarca este proyecto de Memoria de Título, proponiendo una alternativa novedosa y viable para la descontaminación de algunos iones metálicos de los residuos líquidos industriales, intentando realizar un aporte al acervo tecnológico del país, que propenda a disminuir los riesgos asociados a la mala gestión de manejos de residuos industriales y mineros <sup>(14)</sup>. El Proyecto Fondecyt N° 1100151 bajo el cual se desarrolla esta Memoria, posee como Objetivo General el tratamiento de aguas residuales industriales y de mina mediante el empleo de dos adsorbentes preparados en el laboratorio siguiendo procedimientos simples. Uno de ellos es el uso de silicatos de calcio nanoestructurados y el otro corresponde al empleo de microcápsulas poliméricas que contienen en su interior extractantes orgánicos no específicos <sup>(15,16)</sup>. Las microcápsulas (MC) son matrices poliméricas insolubles en agua y que contienen inmovilizado en su estructura porosa

un extractante que presentan distintos grupos funcionales, capaz de remover y/o recuperar iones metálicos, y cuyo mecanismo de acción opera normalmente mediante etapas de intercambio iónico con el metal a remover o bien mediante fenómenos de solvatación. Estas microcápsulas poliméricas se sintetizan a través de un proceso de polimerización radicalaria *in-situ*, o bien eventualmente mediante impregnación del solvente orgánico que contiene el extractante en la estructura porosa de un polímero previamente sintetizado, ambos métodos sencillos y de bajo costo.

Respecto al uso de estas microcápsulas poliméricas como adsorbentes de contaminantes presentes disueltos o suspendidos en fase acuosa, en etapas anteriores de este proyecto se ha estudiado con detención el proceso de **adsorción** del metal en la microcápsula, habiendo quedado demostrado que poseen una alta actividad química lo que genera una alta capacidad de carga (habilidad de extracción) de las especies a remover.

En esta Memoria de Título, nos correspondía fundamentalmente estudiar el proceso de **desorción** de los iones metálicos removidos previamente por adsorción en las microcápsulas poliméricas. Es decir, considera la etapa siguiente del proceso, en la cual las microcápsulas saturadas o “cargadas” con los metales removidos, se deben contactar con soluciones acuosas apropiadas de re-extracción o *stripping*, que provoquen la liberación del metal desde la fase sólida hacia una solución acuosa desde donde su recuperación o disposición final sea más sencilla. Así, se logra recuperar el metal removido y se regeneran las microcápsulas para un nuevo ciclo de adsorción-desorción.

Los avances de este grupo de trabajo al respecto, han permitido confirmar el potencial de ésta metodología de tratamiento de aguas residuales industriales <sup>(17,18)</sup>.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Estudiar el proceso de desorción de iones metálicos adsorbidos en microcápsulas poliméricas que contienen extractantes no específicos, mediante contacto con soluciones acuosas apropiadas en reactores del tipo columnas continuas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar microcápsulas en base a las matrices poliméricas estireno-etilenglicol-dimeta-acrilato (EGDMA), inmovilizando en su estructura porosa dos tipos de extractantes: PC-88A (mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico) y LIX-860 N-IC (5-nonilsalicilaldoxima).
- Caracterizar física y químicamente las microcápsulas sintetizadas.
- Realizar experimentos de desorción de iones Zn(II) y Cu(II) adsorbidos en las microcápsulas sintetizadas, mediante contacto con soluciones acuosas ácidas, empleando reactores de columnas continuas.
- Optimizar el proceso de desorción de los iones metálicos desde las microcápsulas poliméricas, mediante el estudio de las variables que lo afectan.
- Analizar los resultados obtenidos mediante la aplicación de modelos apropiados de desorción continua.

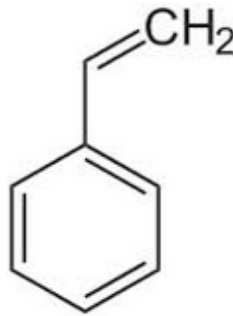
### 3. Procedimiento Experimental

#### 3.1 Reactivos y Equipos

##### 3.1.1 Reactivos de Síntesis de Microcápsulas

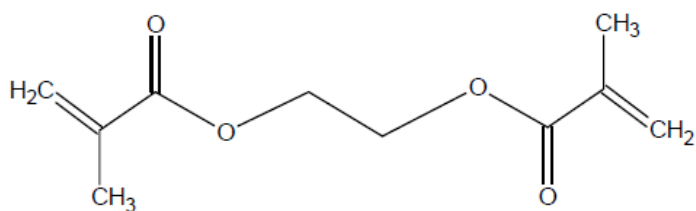
En la reacción de polimerización de síntesis de las microcápsulas se utilizaron los siguientes reactivos:

- **Estireno (S):** Reactivo tóxico e irritante elaborado por ALDRICH con una pureza del 99%. Monómero que posee un peso molecular de 104,41 g/mol y densidad correspondiente a 0,906 g/L. Su estructura química se presenta en la Figura 1.



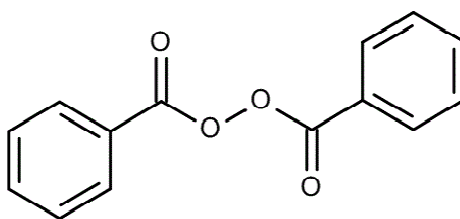
**Fig. 1. Estructura química del monómero estireno.**

- **Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA):** reactivo tóxico e irritante, elaborado por ALDRICH con una pureza del 98% e inhibido con 100 mg/L MEHQ. Monómero de peso molecular 198,22 g/mol, posee una densidad de 0,914 g/L, su punto de inflamación es de 113°C y ebulle a 98-100 °C/ 5 mm Hg. Su estructura química se presenta en la Figura 2.



**Fig. 2. Estructura química del monómero dimetacrilato de etilenglicol.**

- **Peróxido de Benzoílo:** Reactivo tóxico e irritante elaborado por ALDRICH utilizado como iniciador de la reacción polimerización. Su peso molecular es de 242,2 g/mol y densidad correspondiente a 0,670 g/L. Su estructura química se presenta en la Figura 3.



**Fig. 3. Estructura química del peróxido de benzoílo.**

- **Goma Arábica:** Reactivo utilizado como dispersante en la polimerización de las microcápsulas, suministrado por SUDELAB.
- **PC-88A:** Extractante ácido orgánico de nombre 2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico ( $C_{16}H_{35}PO_3$ ). Posee un peso molecular de 306,4 g/mol. Su estructura química se presenta a continuación en la Figura 4.

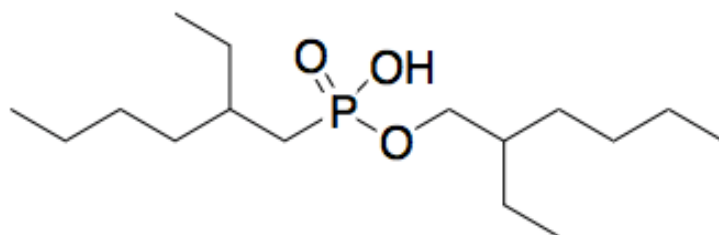


Fig. 4. Estructura química del extractante PC-88A.

- **LIX-860 N-IC:** 5-nonilsalicilaldoxima [ $C_{16}H_{25}O_2N$ ], tiene un peso molecular igual a 305,2 g/mol y una viscosidad de 130 cp a 30 °C. En el presente estudio se ocupa como extractante orgánico del tipo ácido quelante selectivo del ion metálico Cu(II). Su estructura se puede observar en la Figura 5.

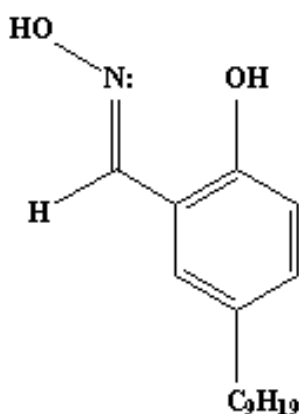


Fig. 5. Estructura química del LIX-860 N-IC.

- **Tolueno:** Reactivo utilizado como solvente en la reacción de polimerización. Elaborado por J.T. Baker grado HPLC. Su peso molecular es de 92,14 g/mol y posee una densidad de 0,87 g/mL.
- **Nitrógeno (N<sub>2</sub>):** Gas de alta pureza (99,999%) para suministrar atmósfera inerte a la reacción de síntesis. Suministrado por AGA S.A.



- **Agua Destilada:** Agua destilada fabricada en la propia Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

### **3.1.2 Soluciones Acuosas Empleadas en los Experimentos de Desorción**

Los experimentos de desorción de los iones metálicos desde las microcápsulas poliméricas incluidos en esta Memoria de Título, se realizaron en forma posterior a aquellos propios de la etapa de adsorción. La adsorción de los metales en las microcápsulas se realizó tanto con soluciones residuales reales industriales y de la minería ya descritas en etapas anteriores de este proyecto de investigación, como con soluciones sintéticas preparadas en laboratorio. En los experimentos de desorción este estudio se procedió a romper los complejos metal-extractantes encapsulados en la matriz polimérica mediante soluciones acuosas apropiadas, utilizándose también en conjunto otros reactivos que se pasan a describir.

- **Ácido Sulfúrico:**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 95-97% de pureza y con un peso molecular de 98,08 g/mol y densidad de 1,84 g/L.
- **Hidróxido de Sodio:** NaOH, cuyo peso molecular es de 40,00 g/mol y densidad de 2,13 g/mL.
- **Sulfato de Cobre:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , cuyo peso molecular corresponde a 249,68 g/mol, empleado en pruebas de saturación de las microcápsulas contenedoras de Cu(II).
- **Sulfato de Zn:**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , cuyo peso molecular corresponde a 287,54 g/mol, empleado en pruebas de saturación de las microcápsulas contenedoras de Zn(II).
- **Soluciones estándar:** de Cu y Zn para la determinación de las concentraciones de estos metales contenidos en las soluciones acuosas experimentales. Estas soluciones

estándar se prepararon utilizando soluciones Stock Titrisol Merck de 1000 mg/L del ión metálico correspondiente.

### **3.1.3 Equipos e Instrumental Analítico Utilizado**

- **Espectrofotómetro de Absorción Atómica:** Marca Perkin Elmer, modelo 3110, usado en la determinación de la concentración de los iones metálicos en estudio (Cu y Zn), utilizando las correspondientes lámparas de cátodo hueco.



**Fig. 6. Equipo Espectrofotómetro de Absorción Atómica.**

- **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM):** Modelo SEM FEI INSPECTOR F50 propiedad de la Universidad de Chile, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas en donde fueron efectuados estos análisis.
- **Estudios de tamaño de partícula y porosimetría ( $V_p$ ,  $D_p$ , y  $S_{BET}$ ):** La determinación del tamaño de poro, diámetro de poro, volumen de poro y área superficial se obtuvo mediante porosimetría BET utilizando un sorptómetro de  $N_2$  a 77 K en un

equipo Micrometrics ASAP 2010. La distribución de tamaño de partícula fue determinada en un equipo Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU.

- **Balanza Analítica:** Precisa 125 A, modelo 300-9251/F.
- **Bomba de transporte de fluidos:** Bomba peristáltica Cole Parmer Instrument Company, Modelo 7523-35, empleada con un cabezal N°14 y las correspondientes mangueras Masterflex de Tygon®.
- **Medidor de pH:** Oakton, Ion 700, equipado con sensor de temperatura y electrodo de vidrio Ag/AgCl.

### **3.2 Síntesis de Microcápsulas**

Se sintetizaron microcápsulas en base a la matriz polimérica de estireno- dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y los extractantes del tipo ácidos débiles de nombre 2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A) y 5-nonilsalicilaldoxima (LIX-860 N-IC).

La síntesis de estas MC se realizó bajo el método de polimerización radicalaria en suspensión <sup>(19)</sup>. Como primer paso se requirió de un reactor de vidrio de tres bocas para disponer en cada una de ellas los siguientes sistemas: burbujeo N<sub>2</sub>, refrigerante y un termómetro. Dentro del reactor ya descrito se incorpora agua destilada (4000 mL) y 40 g de goma arábiga, mezclando a temperatura constante de 343 K hasta total dilución y formando una fase continua. Una vez alcanzado este último punto, se adiciona la fase dispersa (fase orgánica), la cual contiene la mezcla de los monómeros (S-EGDMA) en proporción en peso de 40/60 establecida anteriormente como adecuada, el peróxido de benzoflora (iniciador de la polimerización) y el extractante (PC88A) disuelto en tolueno.

La síntesis comienza al mezclar ambas fases y se mantiene bajo atmósfera inerte durante tres horas manteniendo agitación mecánica de 350 rpm, manteniendo además una temperatura entre 65-75°C. Transcurrida la reacción se detiene la agitación y se deja enfriar hasta alcanzar los 30°, luego se procede a filtrar al vacío utilizando un embudo Büchner y papel filtro n°2 Whatman. Todo esto seguido de enjuagues de agua destilada sobre las MC ya obtenidas, las cuales se dejan reposar bajo secado a temperatura ambiente durante 1 o 2 días.

En el caso de la síntesis de microcápsulas con el extractante quelante LIX-860 N-IC, el procedimiento presenta una variación, ante la imposibilidad de agregar el extractante durante la síntesis, dado el riesgo de degradación que puede sufrir, por deshidratación de los grupo OH<sup>-</sup> vecinales de su estructura, debido al calentamiento a 70°C. Por tanto se sintetizó la matriz polimérica en ausencia del extractante, procediéndose posteriormente a incluir la hidroxioxima en ella, mediante impregnación con la ayuda de diclorometano, muy volátil, el cual a continuación se evapora completamente prácticamente a temperatura ambiente.

### **3.3 Caracterización de las Microcápsulas**

#### **3.3.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas**

Se realizó la caracterización morfológica de las microcápsulas empleando diferentes metodologías. En particular, y con el propósito de obtener información sobre su estructura, se realizaron análisis de microscopía de barrido electrónico (análisis SEM) en un equipo SEM FEI INSPECTOR F50 el cual se encuentra disponible en el Departamento de Química Farmacológica y Toxicológica de nuestra Facultad. Mediante este análisis es posible deter-

minar la forma y la superficie de las microcápsulas. Se analizaron tres grupos diferentes de microcápsulas, el primero de ellos corresponde al grupo de microcápsulas sintetizadas sin ser utilizadas como adsorbentes, el segundo grupo correspondió a microcápsulas saturadas con el ion metálico afín a cada extractante empleado, siendo el último grupo aquellas microcápsulas utilizadas en los experimentos de desorción, teóricamente libres del metal complejoado, de manera de observar el posible desgaste o modificación de la estructura del adsorbente tras el ciclo adsorción-desorción descrito.

Por otra parte, también fue posible determinar la distribución del tamaño de partícula de las microcápsulas empleando un equipo Malven Mastersizer Hydro 2000 MU, para lo cual se requiere un tratamiento de las muestras con agua y un surfactante no iónico, el cual favorece la dispersión y humectación de las partículas en el medio acuoso.

El volumen de poro ( $V_p$ ), el diámetro promedio de las microcápsulas ( $D_p$ ) y el área superficial se determinaron mediante porosimetría BET, utilizando un sorptómetro de  $N_2$  Micromeritics ASAP 2010. Este estudio se realizó desgasificando la muestra al vacío bajo una presión de  $5 \cdot 10^{-3}$  mmHg y una temperatura de 323 K durante 2 h.

### **3.3.2 Cuantificación de los Extractantes Contenidos en las Microcápsulas**

Para la determinación del extractante PC-88A inmovilizado en las microcápsulas previamente sintetizadas, se procedió a emplear un método de titulación potenciométrica, para lo cual se tomó 1 g de microcápsulas, el cual se dejaba contactar durante una semana con 50 mL de metanol, con el fin de hacer migrar todo el contenido del extractante organofosforado retenido en la microcápsula hacia la solución alcohólica. Luego de esto se procede a filtrar al vacío de forma de separar la solución alcohólica y dividirla en porciones de 10

mL, las cuales se titulan con una solución 0,0520 M de NaOH. Para cuantificar el rendimiento de microencapsulación (RM) se utilizó la siguiente ecuación:

$$RM = \frac{X_{PC88A} \cdot m_{MC}}{m_{PC88A}} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

donde  $X_{PC88A}$  corresponde al contenido de extractante por unidad de masa de MC expresado como g PC88A/g microcápsula,  $m_{MC}$  corresponde a la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis (g) y  $m_{PC88A}$  representa la cantidad de extractante adicionado en la síntesis (g).

A su vez, la cuantificación del extractante LIX-860 N-IC en las microcápsulas, las cuales fueron obtenidas mediante impregnación, se realizó mediante balance de masa.

### **3.4 Experimentos de Desorción de Metales en Reactores de Columnas Continuas**

Los experimentos de desorción corresponde a la etapa de recuperación de los iones metálicos retenidos dentro de las microcápsulas una vez producida la adsorción de estos, debido a la reacción química producida con el extractante encapsulado en la matriz polimérica. De esta forma y mediante experimentos de desorción adecuados, se logra por una parte recuperar los metales adsorbidos en soluciones puras y concentradas constituidas por la soluciones de desorción, y por otra parte, se posibilita la regeneración de las microcápsulas para un nuevo ciclo de adsorción, al regenerarse en su interior el extractante químicamente activo del proceso. Es decir, la solución de desorción debe contener un agente de desorción escogido adecuadamente que permita romper el complejo metal-extractante formado durante la adsorción, posibilitando así su recuperación. Considerando que los extractantes utilizados en este estudio en la etapa de adsorción son de naturaleza ácida (el ácido débil organofosforado y el reactivo quelante), los agentes de desorción deben corresponder a soluciones ácidas concentradas, particularmente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl o HNO<sub>3</sub>. Considerando la eventual

aplicación industrial de estas microcápsulas, así como es necesario lograr altos rendimientos de adsorción de los contaminantes en ellas, de la misma forma es absolutamente necesario que la etapa de desorción sea igualmente eficiente y cuantitativa. Es decir, las mismas microcápsulas deben poder ser usadas repetidas veces en ciclos continuos de adsorción-desorción.

Los estudios de desorción realizados en esta memoria de Título se dividieron en dos partes: la primera corresponde a experimentos realizados con microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del extractante PC-88A, microcápsulas que demostraron ser eficientes al momento de remover Zn <sup>(20)</sup>. Los otros experimentos corresponden a estudios de desorción de Cu(II) desde microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del extractante quelante LIX-860 N-IC, las cuales probaron ser eficientes para remover Cu(II) desde las soluciones acuosas tratadas.

Los experimentos fueron realizados en reactores continuos del tipo columnas de vidrio, las cuales presentan alturas efectivas de carga de microcápsulas de 5, 10 y 20 cm y un diámetro interno de 1,2 cm. Se aseguró en la preparación de las columnas un empaque adecuado de las microcápsulas en su interior, de modo de posibilitar una alta capacidad de desorción del metal respectivo y que no presentaren pérdidas de carga muy altas al momento de trabajar con ellas, de forma de no afectar el flujo de las soluciones acuosas en las columnas.

Las microcápsulas empleadas en estos experimentos de desorción corresponden a aquellas obtenidas en etapas de adsorción, las cuales sin embargo fueron contactadas con soluciones del metal respectivo, de forma de saturarlas con el ion correspondiente, evitando así que al inicio del proceso quedara extractante activo no complejoado. Las soluciones de desorción o *stripping* fueron hechas circular en las columnas mediante bombas peristálticas

mediante flujo ascendente y cuya velocidad volumétrica era ajustada apropiadamente. En la Figura 7, se presenta un esquema del sistema experimental empleado durante los experimentos de desorción.



**Fig. 7. Sistema continuo de desorción utilizado.**

Durante los experimentos de saturación de las microcápsulas empleadas en la desorción de Zn(II), es decir, aquellas que contienen el complejo Zn(II)/PC-88A, se pesaron 100 g de las microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del complejo indicado y la fracción de extractante que quedó sin reaccionar durante la etapa de adsorción, dejándolas contactar con una solución de 300 mg/L de Zn(II) durante 24 h, aproximadamente en un reactor de vidrio provisto de agitación magnética. El mismo procedimiento se empleó para la saturación de las microcápsulas de matriz S-EGDMA contenedoras del complejo Cu(II)/LIX-860 N-IC y del extractante LIX-860 NIC que no reaccionó en la etapa de adsorción. En este caso se utilizó una solución de 600 mg/L de Cu(II) también dejándolas con-



tactar durante 24 h aproximadamente. Cabe destacar que la acidez de ambas soluciones fue ajustada a un pH de 3,5, el cual corresponde a un pH adecuado observado durante la adsorción de ambos iones metálicos con los respectivos extractantes. A continuación se procedió a filtrar las soluciones resultantes durante la saturación, procediéndose a lavar las microcápsulas obtenidas con agua destilada, permitiendo posteriormente su secado a temperatura ambiente durante un día. Se determinó la cantidad de ion metálico retenido en las microcápsulas, mediante un *stripping* analítico, contactando 1 g de microcápsula saturadas con el metal con 50 mL de una solución 6N de ácido sulfúrico, asegurándose de esta forma provocar la ruptura completa del complejo metal-extractante.

Durante los experimentos de desorción realizados con las microcápsulas contenedoras del complejo Zn(II)/extractante organofosforado, se trabajó bajo las siguientes condiciones: variación de altura de columna de 5, 10 y 20 cm, empleando una solución de desorción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cuya concentración era de 150 g/L y manteniendo una velocidad de flujo de 6 mL/min. Para evaluar la variación de la fuerza de acidez de la solución de retro-extracción se utilizaron concentraciones de 0, 25, 75 y 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, manteniendo una velocidad de flujo de 12 mL/min y columnas de 20 cm de altura. Por último, al evaluar el efecto de la velocidad de flujo de la solución acuosa de desorción sobre el proceso, se trabajó con velocidades de 3, 6 y 12 mL/min y utilizando una columna de 20 cm de alto y una concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución de *stripping* de 150 g/L.

Por otra parte, durante los experimentos de desorción de cobre efectuados sobre las microcápsulas contenedoras del complejo Cu(II)/extractante quelante, se utilizaron las siguientes condiciones experimentales: columnas de 5, 10 y 20 cm de altura, utilizando velocidades de flujo de 3, 6 y 12 mL/min y concentraciones ácidas en las soluciones de desorción variables entre 0 y 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En todos los experimentos de desorción descritos en los párrafos anteriores, se tomaron muestras de las fases acuosas que eluían de las columnas (soluciones resultantes de la desorción) de forma de poder medir en ellas el contenido de los metales mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica en el equipo indicado en la sección 3.1.3.

## **4. Resultados y Discusión**

### **4.1 Síntesis de Microcápsulas**

De acuerdo a los procedimientos descritos en la sección correspondiente, fue posible obtener dos tipos de microcápsulas en base a la misma matriz polimérica con una porosidad y red tridimensional que favorece la retención del extractante en su interior. Por un lado se sintetizaron microcápsulas que contienen el extractante alquifosforado PC-88A en las cuales fue inmovilizado durante la síntesis, correspondiendo las otras a las preparadas mediante encapsulación del extractante LIX-860 N-IC, el cual fue incorporado posterior a la síntesis de la matriz polimérica, mediante el método de impregnación física con ayuda del solvente diclorometano. A continuación en la Tabla 1 se resumen las cantidades de reactivos utilizados en cada una de las fases participantes en la síntesis de estas microcápsulas.

**Tabla 1: Síntesis de microcápsulas.**

<b>Reactivos [g]</b>	<b>MC PC-88A</b>	<b>MC LIX-860 NIC</b>
<b>Goma Arábica</b>	48,07	48,09
<b>Tolueno</b>	146,40	146,38
<b>Estireno</b>	19,33	19,75
<b>Entrecruzante EGDMA</b>	62,87	63,66
<b>Extractante</b>	53,67	-
<b>Peróxido de Benzoílo</b>	18,51	18,58

El rendimiento de síntesis (RS) se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$RS = \frac{m_R}{m_T} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (2)$$

donde  $m_R$  representa la masa de microcápsulas obtenidas en la síntesis (g),  $m_T$  representa la suma de los componentes de la fase orgánica, a excepción del solvente (g).

El rendimiento de síntesis promedio de ambos adsorbentes se resume en la Tabla 2:

**Tabla 2: Rendimiento de síntesis promedio de las microcápsulas.**

Matriz Polimérica (S -EGDMA)	PC-88A	LIX-860 N-IC
$m_R$ [g]	127,78	80,81
$m_T$ [g]	151,70	10,91
RS	84,23	79,30

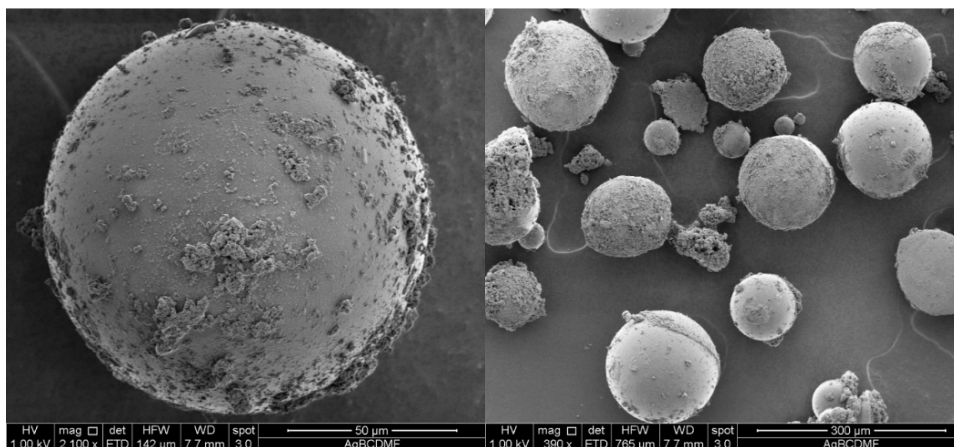
El procedimiento de microencapsulación del extractante resultó ser muy simple, siendo obtenido en estas experiencias un rendimiento razonablemente alto, similar a los obtenidos en experimentos previos, lo que confirma la reproducibilidad de la síntesis de las microcápsulas. La síntesis de la matriz polimérica se realizó controlando la velocidad de agitación de las fases dispersa y continua, pues esta variable es la que regula y controla el rango de tamaños de MC a producir y las características internas, como el grado de porosidad y el diámetro de poro a obtener y en general la reproducibilidad de las microcápsulas a obtener. Efectivamente, en este estudio se controló la velocidad de agitación de la mezcla de los componentes en el reactor de síntesis, en un valor adecuado determinado previamente. La presencia del monómero entrecruzante EGDMA favorece la producción de una estructura polimérica ramificada, como una red tri-dimensional porosa, asegurando así la formación de una matriz polimérica suficientemente hidrofóbica que retiene los extractantes en su interior, sin permitir la entrada de las soluciones acuosas a tratar durante la etapa de adsorción metalúrgica, pero que es suficientemente flexible que permite la necesaria difusión de las especies en o desde su interior. Obviamente, un mayor contenido de extrac-

tantes encapsulados en la matriz polimérica afecta en forma positiva la posibilidad de complejar los iones metálicos presente en las soluciones acuosas a tratar.

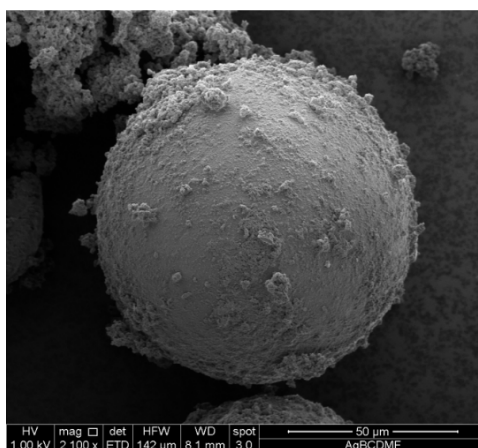
## **4.2 Caracterización de las Microcápsulas**

### **4.2.1 Análisis Estructural de las Microcápsulas**

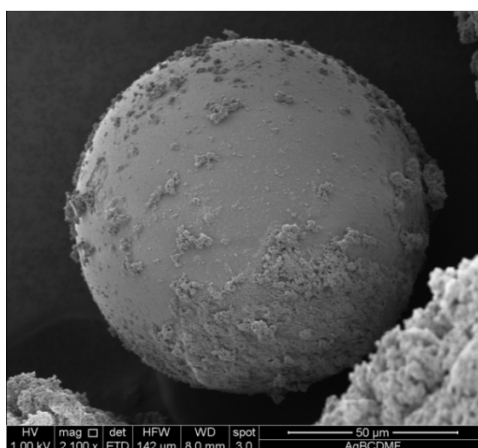
Las microcápsulas a utilizar como adsorbentes deben ser caracterizados tanto del punto de vista morfológico como respecto al contenido de extractante que efectivamente se logra encapsular en su estructura polimérica. Respecto a sus características físicas, uno de los principales ensayos que pueden realizarse es el de su análisis morfológico mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, los cuales fueron realizados en el equipo SEM FEI INSPECTOR F50. Se obtuvieron micrografías de las microcápsulas con ambos extractantes, los compuestos PC-88A y la oxima LIX-860 N-IC. En particular, se obtuvieron micrografías de las microcápsulas con el extractante previo a la adsorción, otras con las microcápsulas con el extractante complejado con el respectivo ion metálico y finalmente con las microcápsulas después de la etapa de desorción. Respecto a las microcápsulas con el extractante alquilfosfónico PC-88A, en las Figuras 8, 9 y 10 se observan en todos los casos una clara esfericidad de los adsorbentes y un tamaño de partícula variable entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ . Si bien estas micrografías no lo muestran, en otras tomadas anteriormente con un equipo más sensible, se observaba también una estructura muy porosa y superficie rugosa.



**Fig. 8. Micrografías de microcápsulas sintetizadas con el extractante PC-88A.**



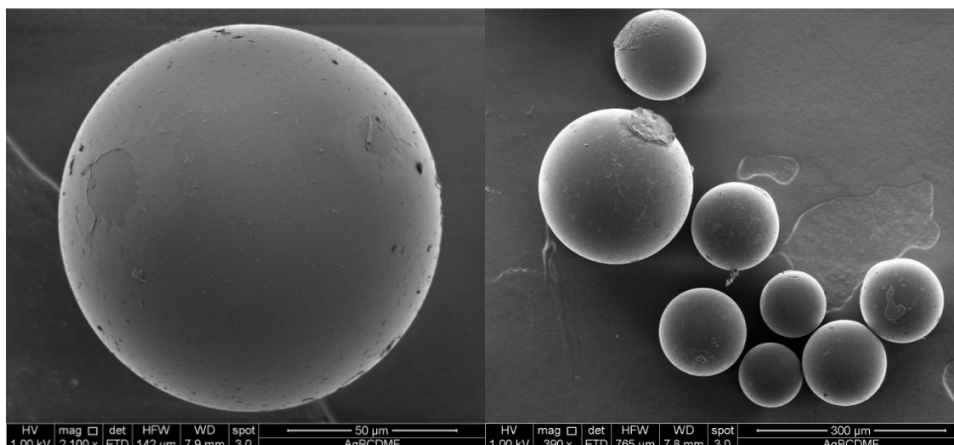
**Fig. 9. Micrografía de MC con el extractante PC-88A, saturadas con Zn(II).**



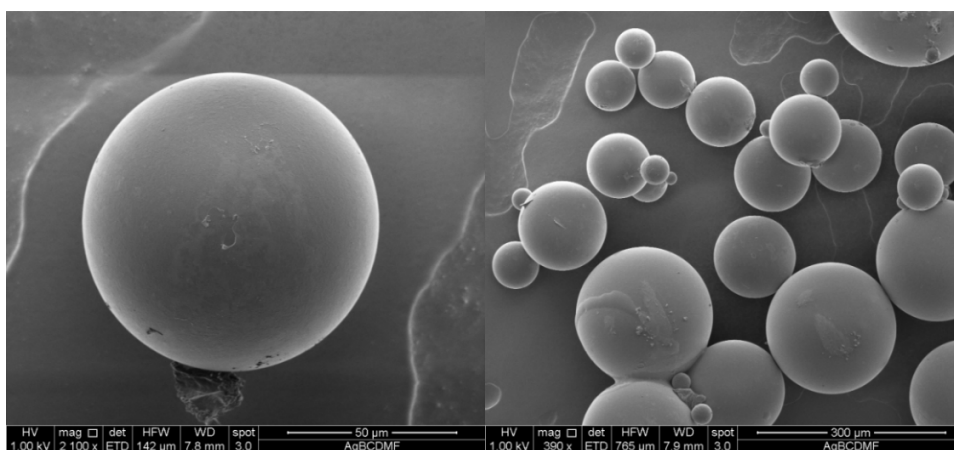
**Fig. 10 Micrografía de MC con el extractante PC-88A tras la desorción del metal.**

Se observa en las figuras precedentes que la forma de las microcápsulas no cambia durante el proceso, manteniéndose su clara forma esférica, a pesar del contacto con la solución cargada con el metal y particularmente con la solución de *stripping* o desorción de muy fuerte carácter ácido. Es claro que cada poro de las microesferas genera un sitio activo para la adsorción de los iones metálicos en ellas, por tanto es absolutamente necesario que después de la adsorción la estructura porosa y las especificaciones de los poros no varíe, hecho demostrado en los experimentos de desorción metalúrgica. Sin embargo, queda de manifiesto en estas micrografías, que el uso de un exceso de extractante respecto a la masa de monómeros durante la síntesis de las microcápsulas facilita la adherencia de los compuestos a microencapsular en la superficie rugosa de las microesferas, bloqueando muchos de sus sitios de adsorción vacíos limitando de esta forma su actividad química como removedor de metales. Incluso en la Figura 10 se muestra que aún a pesar de la desorción, se observa la adherencia sobre la superficie de la microcápsula, material de la síntesis, el cual corresponde básicamente al extractante.

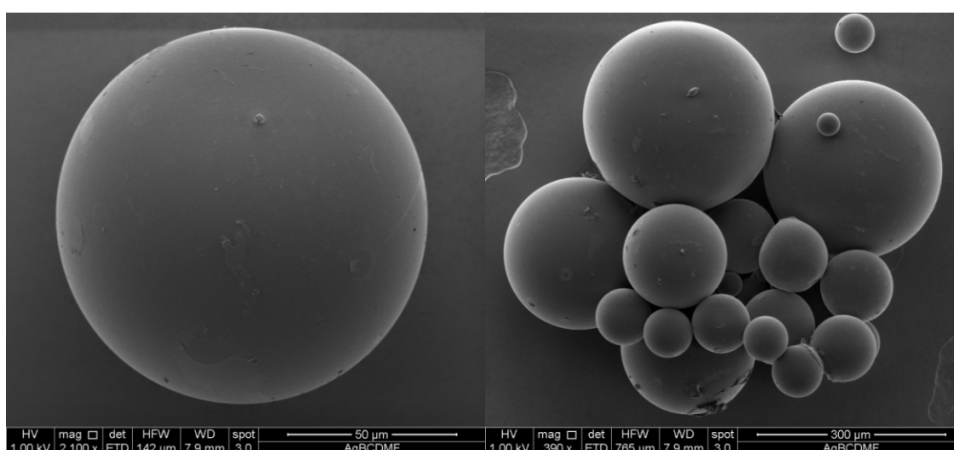
A continuación se presenta en las Figuras 11, 12 y 13 el mismo tipo de micrografías pero para las microcápsulas contenedoras del extractante quelante LIX-860 N-IC. Se observa en este caso, por un lado que las microcápsulas tienden a ser perfectamente esféricas, con una variación de tamaño en un rango entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ , sin observarse en ellas mayor adherencia de extractante sobre su superficie. Es válido recordar que estas microesferas fueron sintetizadas empleando el método de impregnación asistida con el solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se observa también que la forma esférica se mantiene, tanto en las microcápsulas cargadas con  $\text{Cu(II)}$  como en aquellas posteriores a la etapa de desorción.



**Fig. 11.** Micrografía de microcápsulas sintetizadas con el extractante LIX-860 N-IC.



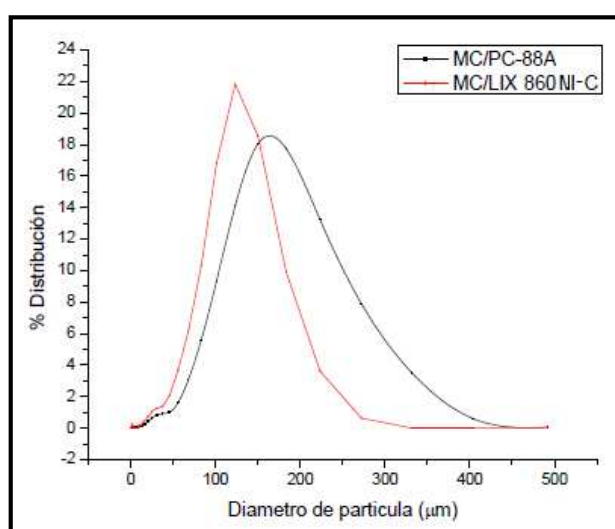
**Fig. 12.** Micrografías de MC con el extractante LIX-860 N-IC saturadas con Cu(II).



**Fig. 13.** Micrografía de MC con el extractante LIX-860 tras la desorción del metal.



Etapas anteriores de este proyecto de investigación, bajo el cual se realiza esta memoria de Título, nos han indicado claramente que el tamaño de las microcápsulas y su estructura porosa es afectada directamente por la velocidad de agitación a la cual se realiza la síntesis de las microesferas. En la Figura 14 se presentan los resultados específicos obtenidos respecto a la distribución de tamaño de ambos tipos de microcápsulas realizada usando el equipo Malven Mastersizer Hydro 2000 MU.



**Fig. 14. Distribución de tamaño de ambos tipos de las microcápsulas.**

Se aprecia distribuciones de tamaño homogéneas y prácticamente en el mismo rango de tamaño para ambos adsorbentes. Esta información se complementa con los análisis de porosimetría realizados a estas microcápsulas en el equipo de sorptometría de  $N_2$  a una temperatura de 77 K y cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.

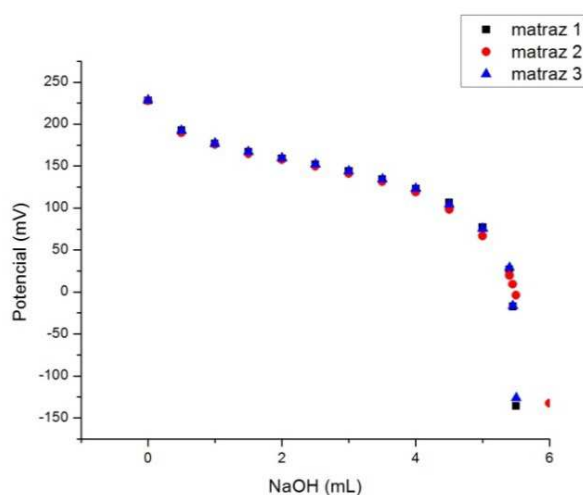
**Tabla 3: Análisis de porosimetría de las MC empleadas en este estudio.**

MC	$S_{BET}$ [ $m^2/g$ ]	$D_p$ [nm]	$V_p$ [ $cm^3/g$ ]
PC88A	19,10	32,60	0,156
LIX-860 N-IC	6,40	43,10	0,014

De la tabla se puede determinar que las microcápsulas con el extractante alquilfosfónico resultaron ser de mayor superficie y mayor volumen de poro, que las obtenidas con el extractante quelante oxímico, en base a la misma matriz polimérica, pero mediante impregnación. Este resultado permitiría establecer que las MC con PC-88A debieran poseer un mejor comportamiento como adsorbentes al ofrecer una mayor área al contacto con la solución contenedora de los metales, y que además, como podrían contener un mayor volumen de extractante en su interior, su capacidad de carga de los iones metálicos debiera también resultar ser superior.

#### **4.2.2 Cuantificación de los Extractantes en las Microcápsulas**

Para la determinación de la cantidad del extractante ácido PC88A inmovilizado al interior de la matriz polimérica de (S-EGDMA), se procedió de acuerdo al método de titulación potenciométrica descrito en la sección anterior. A continuación se presenta una curva típica de titulación basada en el gasto de solución titulante de NaOH requerida.



**Fig. 15. Curva de titulación potenciométrica para microcápsulas con PC-88A.**

La medición se realizó en triplicado, observándose una excelente reproducibilidad en el método de titulación. El volumen de NaOH promedio utilizado en las tres experiencias corresponde a aproximadamente 5,54 mL, por lo que se obtiene una cantidad de 1,385 mmol de PC88A y por tanto, se encapsulan 0,42 g del extractante por gramo de MC sintetizada. Estos datos muestran ser muy congruente con los resultados presentados en experiencias anteriores, lo que demuestra una alta reproducibilidad en la síntesis. En la Tabla 4 se presenta el rendimiento de microencapsulación (RM), y el resultado del contenido de extractante en las microesferas.

**Tabla 4: Rendimiento de microencapsulación del extractante PC-88A.**

Extractante PC-88A	$X_{PC-88A}$ [g PC-88A/ g microcápsulas]	$m_{MC}$ [g]	$m_{PC-88A}$ [g]	RM [%]
(S-EGDMA)	0,424	127,78	54,22	<b>100,0</b>

De los resultados incluidos en la Tabla 4, correspondientes a microesferas en base a la matriz estireno y dimetacrilato de etilenglicol, se observa una alta encapsulación del extractante, siendo éste retenido prácticamente en su totalidad dentro del volumen proporcionado por la matriz polimérica. Es el entrecruzante utilizado en la síntesis el que posibilita la generación de una estructura tridimensional porosa muy flexible e hidrofóbica de la matriz polimérica, lo que evita su pérdida por difusión a la solución tratada. Esta hidrofobicidad de las microesferas es la que evita que la solución acuosa penetre en la matriz polimérica, ocurriendo la reacción química con el extractante en la interfase S/L de la microcápsula que está en contacto con la fase acuosa de alimentación. El mismo hecho es el que posibilita que durante la etapa de desorción, la reacción química que provoca la ruptura del complejo

ocurra también en la superficie del adsorbente, completando un mecanismo global de adsorción mediante transferencia de masa con reacción química.

La cuantificación del extractante LIX-860 N-IC se realizó mediante balance de material. Para ello, durante la síntesis de las microcápsulas con el extractante oxímico, se procedió a tomar una masa medida de las microcápsulas preparadas y se les contactó con una cantidad también medida del extractante LIX-860 N-IC, de forma de poder medir posteriormente el porcentaje de impregnación de él en las MC de acuerdo a sus pesos experimentales y teóricos (ecuación 3), indicado en la Tabla 5.

$$\%MC_{\text{impregnadas}} = \frac{m_{\text{real, MC impregnadas}}}{m_{\text{teórica, MC impregnada}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

**Tabla 5: Rendimiento de microencapsulación para extractante LIX-860 N-IC.**

Extractante LIX-860 N-IC	MC a Impregnar [g]	Cantidad Extractante [g]	MC con Extractante [g]	Cantidad de LIX-860 N-IC/g MC impregnada	[%] MC impregnadas
(S-EGDMA)	68,27	66,67	119,40	0,428	<b>88,48</b>

Se observa en la Tabla 5 que se obtiene un muy buen rendimiento de impregnación y un contenido de 0,428 g LIX-860 N-IC/g MC impregnada, lo que permite verificar la alta capacidad de carga que este tipo de microcápsulas posee hacia Cu(II), además de su ya comprobada selectividad hacia este catión respecto a otras especies iónicas existentes en solución. A su vez, la matriz polimérica S-EGDMA, asegura una suficiente hidrofobicidad para mantener el extractante y su complejo con el metal, establemente retenido en su estructura.

### **4.3 Desorción de Metales de las MC en Reactores del tipo Columnas Continuas**

Sin duda que cualquier aplicación práctica de la metodología de microencapsulación de extractantes en tratamiento de aguas contaminadas requiere necesariamente poder diseñar un extractor continuo dado los volúmenes de soluciones acuosas a tratar y en un proceso que permita la regeneración de las microcápsulas para un nuevo ciclo de adsorción. Esto se logra mediante una etapa de desorción de los contenidos de los iones metálicos encapsulados en la matriz polimérica mediante soluciones apropiadas. De paso, se logra también recuperar el metal removido en una solución bastante pura, la cual al ir recirculándose en el proceso de desorción, permite su concentración en el metal de interés, y desde la cual su recuperación final se simplifica. El escalamiento de un proceso de desorción en columnas continuas a una escala mayor (semi-piloto o mayor) es posible mediante metodologías de semejanza dinámica y números adimensionales, herramienta habitual de la ingeniería, la cual permite validar los resultados experimentales obtenidos con columnas a escala de laboratorio y proyectarlos en el diseño de columnas de mayores dimensiones.

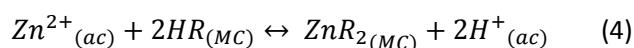
Todos los experimentos de desorción en esta memoria, se realizaron empleando columnas continuas de lecho fijo empacadas con las microcápsulas cargadas mediante saturación con el metal a remover, tal como fue explicado en la sección anterior de este reporte. La solución de retroextracción o desorción se escogió de acuerdo a la funcionalidad de los extractantes empleados en la etapa de adsorción, correspondiendo en este estudio, a soluciones acuosas ácidas, dado el carácter ácido de ambos extractantes utilizados en la desorción. PC-88A y LIX-860 N-IC, corresponden efectivamente a compuestos ácidos, el primero un extractante ácido débil alquifosforado siendo el segundo una hidroxioxima que compleja Cu(II) mediante formación de compuestos quelatos. Es decir, la solución ácida de

desorción actúa como rompedora de los complejos formados en la etapa de adsorción, re-vertiendo éstas, dada la alta fuerza ácida que poseen.

La solución acuosa de desorción se hizo circular a través de la columna contenedora de las microcápsulas mediante bombas peristálticas, ocurriendo en función del tiempo, la transferencia de masa del ion a desorber desde la microcápsula donde se encuentra complejoado con el extractante, hacia la solución acuosa ácida aceptora de desorción. Durante los experimentos se procedió a tomas muestras de la fase acuosa que abandonaba o eluye de la columna, de forma de poder analizar el contenido de los metales que contienen, siendo posible así construir la curva de desorción. En estas curvas se gráfica la concentración del metal a la salida de la columna en función del tiempo, sin embargo, a veces se grafica en función del volumen de solución acuosa de desorción que se hace circular por la columna. Al inicio del proceso, la solución de desorción encuentra mucho metal disponible en las microcápsulas, por tanto el contenido del metal a la salida es alto. Sin embargo, a medida que avanza la etapa de retroextracción, cada vez que da menos metal que desorber, reduciéndose la concentración de los metales a la salida de la columna, llegando incluso a cero cuando la desorción se ha completado. En esta Memoria hemos dividido el estudio de desorción en una primera parte para la de Zn(II) y la segunda para la retroextracción de Cu(II), revisando en cada uno de estos casos las principales variables que afectan el proceso.

### **4.3.1 Desorción de Zn(II) en Columnas Continuas**

En la etapa de adsorción, Zn(II) fue removido de las soluciones acuosas que los contenían mediante adsorción con microcápsulas contenedoras del extractante alquifosforado mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfónico (PC-88A), mediante la formación de un complejo mediante intercambio catiónico a través del hidrógeno ácido que contiene asociado al grupo OH<sup>-</sup> enlazado al átomo de fósforo, tal como se presenta en la estructura de la Figura 4. Su ruptura en la etapa de desorción requiere emplear una solución fuertemente ácida capaz de romper el complejo que regenere el extractante, sin dañar la estructura de la microcápsula polimérica. En la siguiente ecuación se presenta la reacción química correspondiente que representa el equilibrio de adsorción-desorción indicado <sup>(21)</sup>.



En la cual HR representa el extractante orgánico, ZnR<sub>2</sub> el complejo formado con el metal en la etapa de adsorción, y los subíndices *ac* y *MC*, representan especies en la fase acuosa y en la microcápsula, respectivamente. Habitualmente este extractante dimeriza en solventes alifáticos <sup>(22,23)</sup>, sin embargo, durante la síntesis de las microcápsulas a 70°C la estructura dimerizada se pierde, ya que el solvente se evapora en su totalidad, quedando retenido en la microcápsula solo el complejo ZnR<sub>2</sub>.

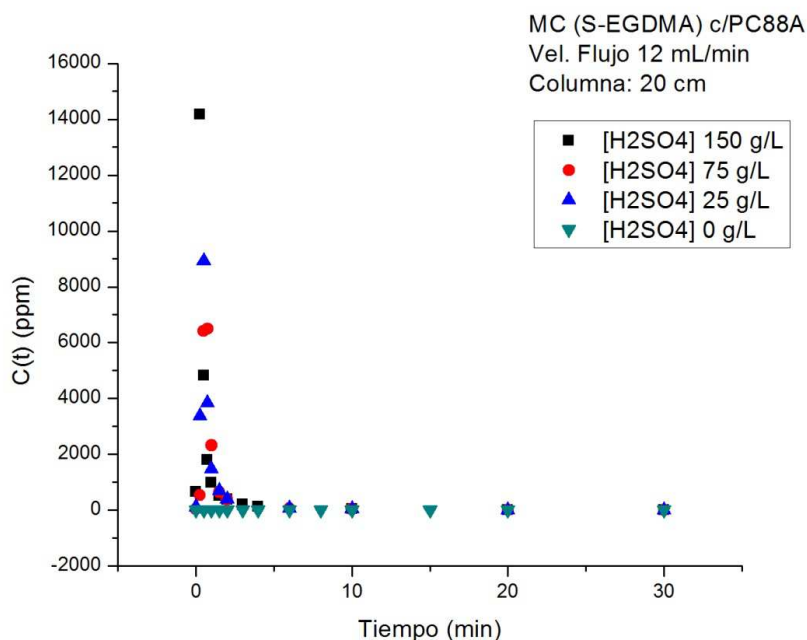
#### **4.3.1.1 Efecto de la Fuerza de Acidez de la Solución de Desorción de Zn(II)**

De acuerdo a lo planteado en la ecuación 4, para provocar la desorción de Zn(II) complejado con el extractante alquifosfónico en la microcápsula, se requiere contactar las microcápsulas con una solución ácida, de manera de romper el complejo formado. Cuán ácida debe ser esta solución, dependerá de la estabilidad del complejo metal-extractante

formado, requiriéndose una mayor fuerza de acidez mientras más estable sea el complejo a menores valores de pH. En la etapa de adsorción, se determinó que los complejos Zn(II)-PC-88A se estabilizan a partir de pH 3,0 aproximadamente, siendo favorecida la extracción de este ion metálico en soluciones acuosas cuyo pH se ajustaba alrededor de 5,0. Sin embargo, es claro que la acidez de esta solución de *stripping* o desorción, afecta no sólo el equilibrio de desorción, sino también la cinética del proceso. Respecto al equilibrio de *stripping* es normal emplear una concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en exceso respecto al valor estequiométrico.

Se realizaron experimentos de desorción de Zn(II) con soluciones ácidas, empleando las diferentes microcápsulas sintetizadas, en base al copolímero estireno/dimetacrilato de etilenglicol (S-EGDMA). A continuación pasamos a describir los resultados. Se realizaron experimentos variando la concentración del ácido sulfúrico entre 0 y 150 g/L (0-1,5 M), manteniendo constante las variables de altura de columna (20 cm) y velocidad de flujo (12 mL/min) a la cual se hace circular la solución en la columna empacada con microcápsulas saturadas con Zn(II). A continuación se presenta en la Figura 16 los resultados obtenidos en estos experimentos. En la figura, se grafica en abscisa la concentración del metal a la salida de la columna (eluato)  $C(t)$  en función del tiempo. Se observa que a medida que avanza el proceso, menor es el contenido en el ion metálico en la solución de desorción, salvo en el caso que se empleó como agente de desorción una solución constituida solamente por agua (0 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Se aprecia también en general una rapidísima cinética de desorción, alcanzándose en un breve lapso de tiempo, soluciones de *stripping* con una muy baja o nulo contenido del metal, las cuales inicialmente eluían de la columna con contenidos del metal del orden de varios g/L.





**Fig. 16. Desorción de Zn desde MC (S-EGDMA) en función de la acidez de la solución de retroextracción.**

Corresponde si precisar que en estos experimentos la solución de desorción no era recirculada hacia la columna, correspondiendo siempre a hacer circular en la columna, soluciones frescas de retro-extracción. En la práctica industrial, la solución de desorción, manteniendo la acidez libre necesaria para provocar la ruptura del complejo metal/extractante, se debiera hacer circular al menos hasta alcanzar una concentración del metal cercano a su saturación, a la temperatura a la cual se realiza la desorción.

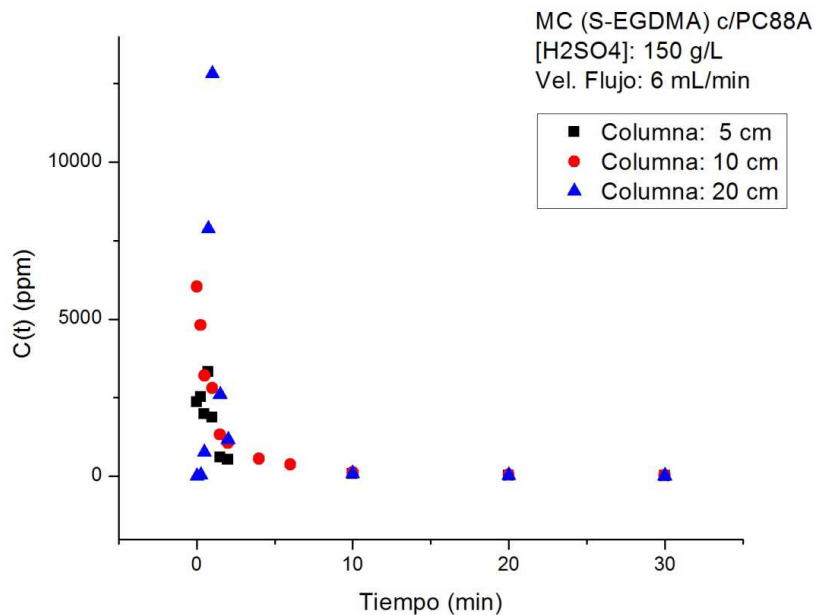
Si bien se observa una mayor y más rápida desorción al ir aumentando el contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución de desorción, también es claro que basta con un contenido de 25 a 50 g/L de ácido en la solución acuosa de desorción, al ser suficiente para romper el complejo formado establemente alrededor de pH 5,0, y transferir cuantitativamente el metal a la solución acuosa. Esta acidez es inferior a la requerida en las etapas de *stripping* de Zn(II)

complejado con el extractante alquilfosfónico, en reactores del tipo mezclador-decantador <sup>(24)</sup>, debido probablemente a que en la reacción de desorción en las microcápsulas, los complejos  $ZnR_2$  están disponibles en la superficie de las microcápsulas o bien difunden espontáneamente desde el interior de los poros (difusión intraparticular) hacia la superficie de las microcápsulas, facilitando el contacto con la solución ácida de desorción y evitando las dificultades de la separación de fase propias de la extracción líquido-líquido.

Se aprecia por otra parte la nula desorción obtenida cuando la concentración de la solución de *stripping* es de 0 g/L, es decir al emplear agua. Esto confirma que la desorción es un fenómeno de quimiosorción, al tener que provocar la reacción química entre el complejo metal-extractante y los iones hidrógenos de la solución ácida de desorción. Aún más, tal como se mencionó, una mayor acidez de esta solución favorece el desplazamiento de la reacción química de desorción hacia la derecha (equilibrio) y beneficia la velocidad a la cual se alcanza la ruptura del complejo (cinética), al desplazar el equilibrio  $Zn^{2+}/2H^+$  planteado en la ecuación 4.

#### **4.3.1.2 Efecto de la Altura de la Columna Sobre el Grado de Desorción**

Para el estudio de la influencia de esta variable sobre la desorción de Zn desde las microcápsulas de matriz polimérica (S-EGDMA), se realizaron experimentos con tres columnas de tamaños diferentes, específicamente de 5, 10 y 20 cm de altura. La velocidad de flujo de circulación en la columna de la solución de desorción empleada en todos estos experimentos fue de 6 mL/min, soluciones que contenían una concentración de ácido sulfúrico de 150 g/L, ya probada como adecuada, para la ruptura del complejo metal-extractante inmovilizado en la estructura porosa de la microcápsula. En la Figura 17 se presentan los resultados alcanzados.



**Fig. 17. Desorción de Zn desde MC (S-EGDMA) en función de la altura de columna.**

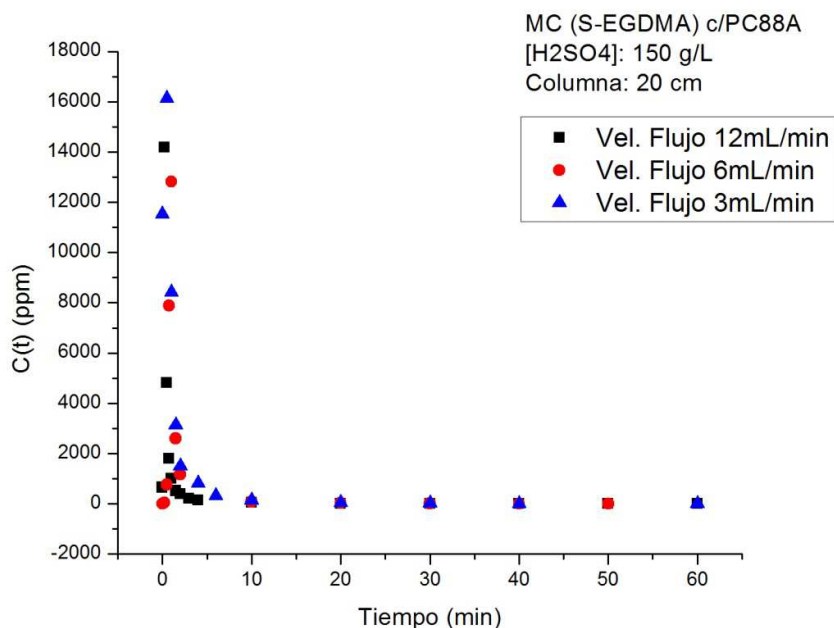
Sin perjuicio que se observa en todos los casos una desorción prácticamente completa, la concentración del metal a la salida de la columna de mayor altura (20 cm) resultó ser mucho más alta, superior a los 15 g/L, respecto a la de menor altura (5 cm), cuyo eluato no superó los 2,5 g/L de Zn(II). Este hecho es obviamente explicable, dado que en la columna de mayor altura fue posible empacar una cantidad de microcápsulas cuatro veces mayor, conteniendo en ellas por tanto una cantidad neta de metal mayor, el cual al ser efectivamente desorbido, generó una solución de desorción resultante que abandona la columna con una mayor concentración del metal. También se explicaría, entre otras razones, que al aumentar el tiempo de residencia de la solución en las columnas de mayor altura, permite un mejor contacto con las microcápsulas a desorber favoreciendo por un lado la ocurrencia de la reacción química que gobierna la desorción y facilitando por otro, el fenómeno de trans-

ferencia de masa del metal involucrado desde la microesfera hacia la solución de *stripping*. Es esperable que a medida que la altura efectiva de la columna decrece, la solución de desorción extrae todo el metal de las microcápsulas a un tiempo menor (*breakthrough point*), disminuyendo la capacidad neta de desorción de la columna.

Los valores observados en la etapa de adsorción indican además que a medida que se aumenta la altura de la columna, aumenta también la cantidad de metal adsorbida en la microcápsula, al poder empacarla con una mayor cantidad de microcápsulas, aumentando así el número de sitios activos de adsorción disponibles. Por tanto, esta variable también afecta la desorción, dado que al ocurrir eficientemente esta, se renuevan una mayor cantidad de estos sitios activos de adsorción, permitiendo un tiempo útil mayor de uso de una misma columna en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

#### **4.3.1.3 Efecto de la Velocidad de Flujo de la Solución de Desorción**

Sin duda que una de las variables fundamentales en experimentos de adsorción realizados en columnas continuas es el efecto de la velocidad volumétrica de circulación de la solución de retro-extracción sobre el lecho de microcápsulas. En estos experimentos se efectuaron corridas experimentales variando la velocidad de flujo en los siguientes caudales: 3, 6 y 12 mL/minuto. Se mantuvo en todos ellos constante una concentración de  $H_2SO_4$  de 150 g/L en la solución de desorción, y empleando en todos estos casos el reactor de 20 cm de alto. A partir de los datos experimentales de contenidos del metal obtenidos a la salida de la columna, se construyeron las curvas de desorción respectivas. En la Figura 18 se presentan los resultados obtenidos.



**Fig. 18. Efecto de la velocidad de flujo sobre la desorción de Zn desde MC (S-EGDMA).**

De los resultados experimentales expuestos en la Figura 18, se observa una muy alta cinética de desorción en todos los casos, confirmándose por un lado que una acidez de 150 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución de desorción es adecuada para romper el complejo Zn(II)-PC-88A, observándose también que a las tres velocidades de flujo probadas en este estudio y para la columna de 20 cm de altura, se logra prácticamente una completa desorción del metal desde la matriz polimérica. Sin embargo, y al igual que en otras pruebas de desorción, una más lenta circulación de la solución acuosa en la columna, permite un mayor tiempo de residencia de ella en la columna, mejorando el contacto con las microcápsulas cargadas con el metal, generando un eluato con un mayor contenido de metal, superior a los 16 g/L, y liberando por tanto un mayor número de sitios activos de adsorción para un nuevo ciclo de trabajo. Esto se debería muy probablemente a que bajo la condición de una menor veloci-

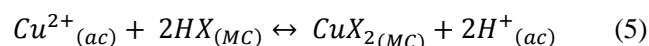
dad de flujo de la solución acuosa, la resistencia a la difusión de los iones hidrógenos en la capa o *film* acuoso cercano a la superficie de la microcápsula y la limitación a la difusión intraparticular del complejo metal-extractante al interior de la estructura porosa de la microesfera se reducirían fuertemente.

En consecuencia, la combinación de una columna lo más alta posible y el uso de un apropiado flujo lento de circulación de la solución acuosa a tratar, asegura una óptima desorción del metal desde las microcápsulas, beneficiando así el proceso completo de adsorción-desorción. Si bien no estaba en los objetivos de esta Memoria, estudios anteriores han confirmado que es posible reutilizar una misma camada de microcápsulas, después incluso de varios ciclos de adsorción-desorción. Los resultados aquí descritos, permiten escalar una columna de mucha mayor altura y diámetro, de gran capacidad operativa, la cual al operarla a una velocidad de flujo apropiada, permitiría una gran capacidad de tratamiento de soluciones acuosas contaminadas.

#### **4.3.2 Desorción de Cu(II) en Columnas Continuas**

En esta parte del estudio se procedió a realizar experimentos de desorción de Cu(II) encapsulado en microesferas en base a la matriz S-EGDMA y contenedoras del extractante LIX-860 N-IC quelante, cuyo mecanismo de adsorción se basa en un fenómeno de transferencia de masa con reacción química. Las etapas de transferencia de masa corresponden por un lado a etapas de difusión en flujo laminar, de los iones Cu(II) presentes en la solución acuosa a tratar, hacia la superficie de las microcápsulas donde reaccionan con el extractante, y por otro a etapas de difusión intraparticular del complejo metal-extractante al interior de la matriz polimérica. En la etapa de desorción lo que se debe provocar es la ruptura de este complejo mediante contacto con soluciones acuosas ácidas, y facilitar la difusión del

metal liberado hacia la solución acuosa de desorción. Es decir tanto la etapa de adsorción como la de desorción, ocurren mediante un mecanismo de intercambio catiónico, el cual se muestra en la siguiente ecuación:



Donde HX representa el extractante orgánico,  $CuX_2$  el complejo formado con el los iones Cu(II) en la etapa de adsorción, y los subíndices *ac* y *MC*, representan especies en la fase acuosa y en la microcápsula, respectivamente <sup>(25,26)</sup>. La reacción inversa de la ecuación 5 representa la etapa de desorción en la cual una fuerte solución acuosa ácida rompe el complejo cobre-extractante y libera la oxima para un nuevo ciclo de adsorción. Cabe recordar que en este caso, las microcápsulas fueron obtenidas mediante impregnación de la oxima en la matriz polimérica una vez sintetizada esta. El complejo quelato Cu(II)/hidroxioxima, que se presenta en la Figura 19, es muy estable y su formación es muy selectiva hacia cobre <sup>(27)</sup>, respecto a Fe(III) y otros metales contaminantes que co-existen en soluciones acuosas, lo que obliga a estudiar la acidez necesaria para provocar la desorción.



**Fig. 19. Estructura del complejo Cu(II)/5-nonilsalicilaldoxima.**

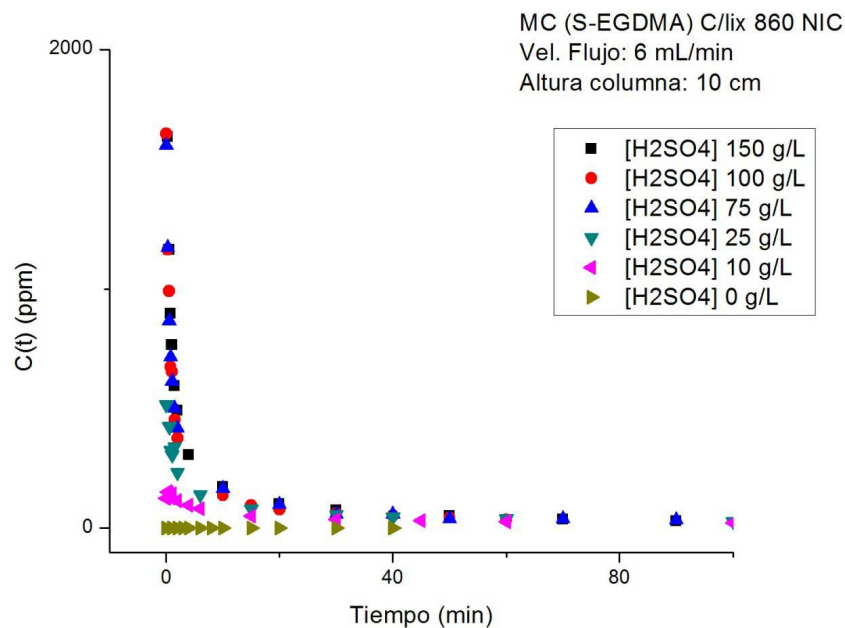
#### **4.3.2.1 Efecto de la Fuerza de Acidez de la Solución de Desorción de**

##### **Cu(II)**

Experimentos similares a los efectuados para la desorción de Zn(II) desde microcápsulas con el extractante alquilfosfónico, se efectuaron para estudiar la desorción de Cu(II) desde microesferas conformadas por la matriz polimérica (S-EGDMA) y contenedoras del extractante ácido quelante LIX-860 NIC. De acuerdo a lo anteriormente indicado, la principal variable química que afectaría el proceso es la concentración en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la solución acuosa de retroextracción. Se realizaron experimentos en los cuales el contenido del ácido varió entre 10 y 150 g/L, además de realizar corridas experimentales empleando solamente agua como agente de desorción. En esta parte del estudio se empleó la columna de 10 cm de altura, siendo la fase acuosa ácida hecha circular a una velocidad de flujo de 6 mL/min. Los resultados se presentan en la Figura 20, en la cual se observa cómo va progresando la desorción de Cu(II) desde las microcápsulas en función del tiempo y a las diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada en la solución de *stripping*.

Los resultados señalados en la Figura 20 muestran claramente que se requiere un mínimo de fuerza de acidez (concentración de ácido sulfúrico) para revertir la ecuación química propuesta en la ecuación 5. Se observa que se alcanza una rapidísima desorción del ion metálico y un alto contenido del metal en la solución resultante que eluye de la columna, al utilizar un mínimo de 75 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución acuosa. Esta capacidad de desorción disminuyó considerablemente al disminuir el contenido del ácido a 25 g/L, quedando claro que la desorción con agua es absolutamente nula, lo que confirma el proceso de retroextracción mediante transferencia de masa acompañada de la reacción química de *stripping*. Por tanto, la optimización del proceso pasa por considerar tanto las variables químicas como las hidrodinámicas de funcionamiento de las columnas.





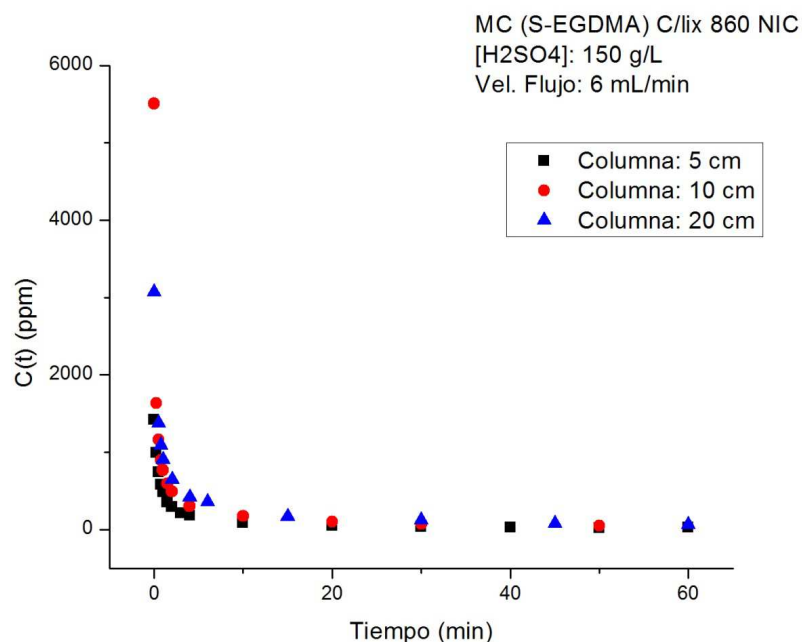
**Fig. 20. Desorción de Cu(II) desde MC en función de la acidez de la solución de reextracción.**

Durante esta etapa de desorción, la solución fuertemente ácida no afecta los sitios de enlace del metal en la estructura porosa de la microcápsula, facilitando su reuso sucesivo, generándose un adsorbente con propiedades superiores a otros adsorbentes de uso corriente<sup>(28)</sup>. Dado que la microcápsulas son hidrofóbicas, la solución acuosa de desorción no penetra en los poros de la microesfera, sino que sólo se forma un menisco en la boca del poro para generar la interface de reacción química. Es claro que el potencia químico que causa la transferencia de masa del metal desde el interior de la microcápsula hacia la película estanca de la solución acuosa de desorción, es el gradiente de concentración del metal y en sentido inverso el de los iones hidrógeno en las dos fases

#### **4.3.2.2 Efecto de la Altura de la Columna Sobre el Grado de Desorción**

Experimentos análogos a los del estudio de desorción de Zn(II) se realizaron para la desorción de Cu(II) desde las microcápsulas que contienen este ion complejado con el extractante oxímico LIX-860 N-IC. Se realizaron varios experimentos utilizando columnas cuya altura efectiva de empaque de microesferas eran de 5, 10 y 20 cm. La solución acuosa empleada para la desorción contenía una concentración de ácido sulfúrico de 150 g/L siendo esta bombeada en todos los casos a una velocidad de flujo de 6 mL/min. En la Figura 21 se presentan los resultados experimentales alcanzados. Es claro que la desorción se alcanza en general en un muy breve lapso de tiempo, confirmando que un contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 150 g/L en la solución de *stripping* es adecuada. Pero también se aprecia que a mayor altura de columna, las soluciones que eluyen de la columna lo hacen con una concentración del metal mayor, resultado esperado al empacarse las columnas en este caso con una mayor cantidad de microcápsulas, las que disponen de una mayor cantidad de metal.

Es claro que una mayor transferencia de masa del metal desde la superficie de la microcápsula hacia la solución de *stripping* es obtenida, una vez producida la reacción química de desorción, debido a la existencia de una mayor cantidad de metal complejado con el extractante en un mayor número de sitios activos de adsorción disponibles en la etapa previa. Normalmente al operar columnas de adsorción en aplicaciones prácticas, la solución de desorción que posee una altísima acidez y un muy bajo contenido del metal al inicio del proceso, es recirculada a columnas empacadas con nuevas microcápsulas saturadas en el complejo metal/extractante, posibilitando alcanzar grados de enriquecimiento en el metal muy alto, lo que hace muy sencillo su recuperación final.



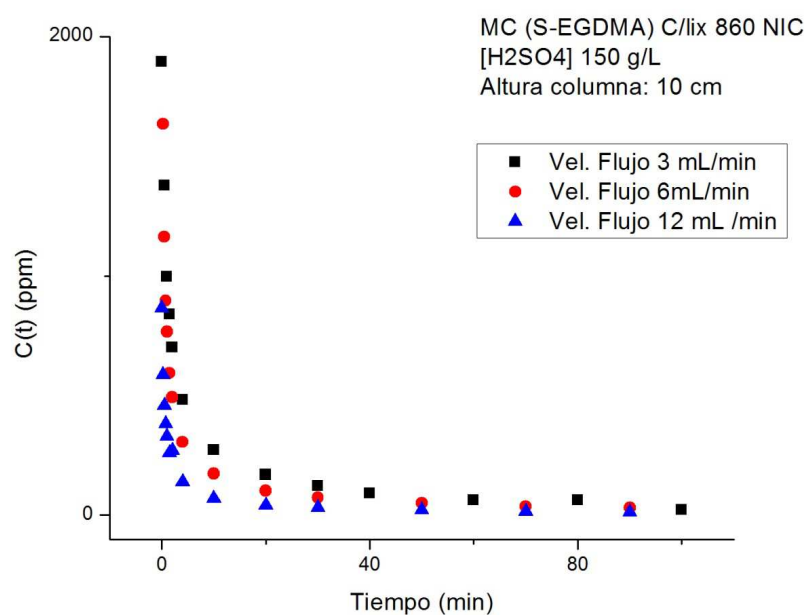
**Fig. 21. Desorción de Cu sobre MC (S-EGDMA) en función de la altura de columna.**

En este caso también el potencial químico que causa la transferencia de masa del metal desde la microcápsula a la solución de desorción, es el gradiente de concentración del ion metálico entre ambas fases. La reacción química de desorción ocurre en la interfase sólido-líquido de la microesfera, sin disolución del extractante orgánico o de su complejo con el metal en la fase acuosa. La estructura porosa de la microcápsula no es en si una barrera selectiva, sin embargo la selectividad proviene del equilibrio termodinámico entre ambas fases.

#### **4.3.2.3 Efecto de la Velocidad de Flujo de la Solución de Desorción**

Finalmente, y análogamente a los experimentos realizados para la desorción de Zn(II) desde microcápsulas con el extractante PC-88A, se realizaron una serie de pruebas

experimentales en las cuales se estudió el efecto de la velocidad de flujo de la solución de retro-extracción sobre la desorción del metal. Se efectuaron experimentos haciendo circular dicha solución a velocidades de 3, 6 y 12 mL/min, manteniendo en ellas una concentración de 150 g/L de ácido sulfúrico y empleando en todos los casos una columna de 10 cm de altura. En la Figura 22 se presentan los resultados obtenidos, graficando la concentración del metal que eluye de la columna en función del tiempo. Se observa al igual que en todos los casos anteriores, una muy rápida desorción, produciéndose prácticamente una completa o cuantitativa ruptura de los complejos Cu(II)-hidroxioxima, en breves minutos. Se observa también que a mayor velocidad de flujo de circulación de la solución de desorción en la columna, la desorción se alcanza a tiempos menores sin embargo se logran grados menores de desorción, manifestado en la obtención de soluciones que eluyen de la columna con menores contenidos del metal. De acuerdo a lo esperado, este resultado estaría influenciado por el menor tiempo de residencia de la solución en la columna en estas condiciones. Es decir, una mejor desorción del metal es lograda mientras menor es el flujo de circulación de la solución en la columna. Este hecho podría ser explicado dado que a una menor velocidad de flujo de la solución, disminuiría también la resistencia a la difusión de los iones Cu(II) desde la superficie de la microcápsula a la solución de desorción. De esta manera, el contacto entre los complejos metal/extractante en la microcápsula y los iones hidrógenos de la solución de desorción se vería beneficiada, al vencer las correspondientes resistencias a la difusión de especies. Se observa por ejemplo que para velocidades de flujo de 3 mL/min es posible alcanzar soluciones eluidas con contenidos de Cu(II) de casi 2 g/L, concentración que baja a menos de la mitad al emplear una velocidad de flujo de 12 mL/min. Se observa en la Figura 22 que en general, el punto de quiebre en la desorción se alcanza a tiempos menores a medida que aumenta la velocidad de flujo de la solución de saturación.



**Fig. 22. Efecto de la velocidad de flujo sobre la desorción de Cu desde MC (S-EGDMA).**

Este hecho, de acuerdo a Kondo et al <sup>(29)</sup>, indicaría que la etapa determinante en la adsorción del metal estaría controlada por la difusión de ion metálico en la película acuosa vecina a la superficie de la microcápsula, hecho que deberemos comprobar en una etapa siguiente de este estudio.

Analizando todos estos resultados de desorción para ambos metales desde sus respectivas microcápsulas, nos indican que, al igual que en la etapa de adsorción <sup>(16)</sup>, la combinación de una alta columna y el uso de una apropiada baja velocidad de flujo, asegura una óptima capacidad de desorción del sistema. Los resultados también confirman que, al igual que en procesos de extracción líquido-líquido, la ruptura de los complejos de extractantes ácidos con soluciones fuertemente ácidas en las etapas de desorción, mantienen su eficacia siguiendo un mismo mecanismo basado en las reacciones químicas de retroextracción seña-

ladas en esta Memoria, al cual se suman los correspondientes efectos difusivos de las especies participantes. La disponibilidad de los complejos retenidos en los poros de las microcápsulas y el uso de una columna empacada con suficientes microcápsulas saturadas con los metales, permite una desorción cuantitativa hacia la solución acuosa de desorción. De esta manera, podemos concluir que estas microcápsulas sintetizadas en un proceso simple y de bajo costo, se constituyen efectivamente en promisorios adsorbentes para la remoción de metales pesados, especialmente desde soluciones residuales industriales diluidas.

#### **4.4 Análisis de los Resultados Experimentales de Desorción.**

Con el propósito de poder escalar los resultados obtenidos en columnas pequeñas como las empleadas en este estudio, hacia reactores de mayores dimensiones, se requiere intentar modelar los valores experimentales de cinética desorción, de acuerdo a diferentes modelos que puedan interpretarlos ajustadamente. Estos modelos deben describir el comportamiento en estas columnas empacadas, considerando que la concentración del metal a remover desde las microcápsulas va variando en el tiempo y en el espacio al interior de la columna empacada. Es posible en función del tiempo, plantear balances de masa que den cuenta de la concentración del adsorbato (los iones metálicos en este caso) tanto en la fase líquida (la solución de desorción) como en la fase sólida (las microcápsulas). Esta descripción debe dar cuenta del balance de masa del soluto adsorbido, el cual dependerá del mecanismo responsable de la adsorción y que puede estar controlada por la difusión del soluto hacia la solución de *stripping* o bien por la reacción química entre el metal y el extractante.

Dentro de los modelos de desorción revisados <sup>(30,31)</sup>, el mejor ajuste lo presentó el siguiente modelo de desorción de primer orden <sup>(32)</sup>, el cual se basa en la siguiente ecuación:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{-k_i t} \quad (6)$$

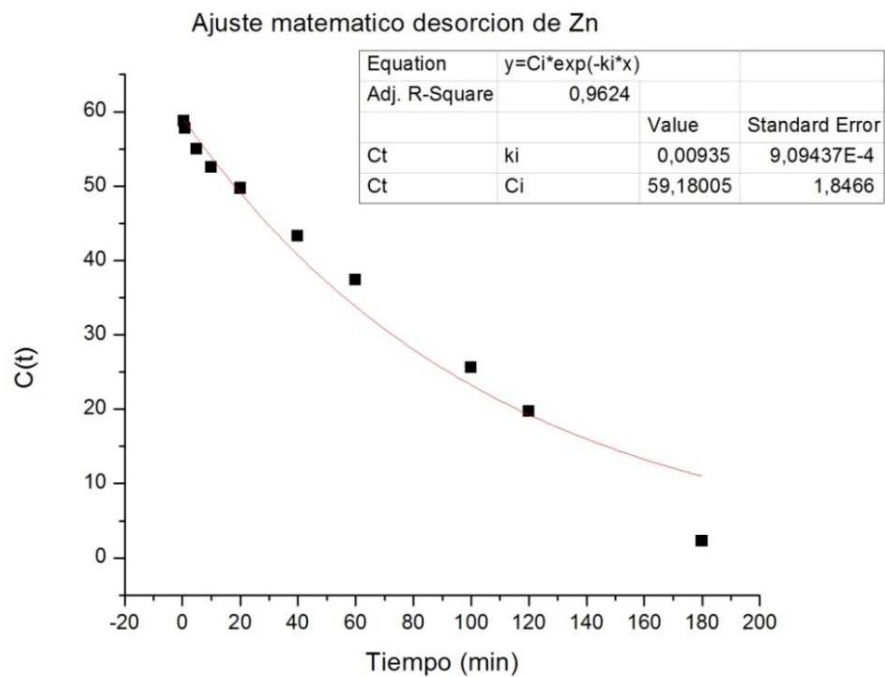
en la cual  $C(t)$  representa la concentración del metal remanente en las microcápsulas retenidas en la columna-reactor a tiempo  $t$ ,  $C_i$  corresponde a la concentración inicial del metal en el sitio  $i$  de adsorción, representado en este caso por cada poro de la matriz polimérica de la microcápsula. A su vez  $k_i$  representa el coeficiente de velocidad de desorción aparente de los metales enlazados en el sitio  $i$ . Dicha ecuación asume que todos los iones metálicos serían desorbidos a  $t = \infty$ , lo que en la práctica efectivamente ocurrió. Es decir que la  $\sum C_i$  debe ser igual a la concentración inicial del metal en la microcápsula.

La obtención del dato  $C_i$  se realizó mediante un experimento que permite cuantificar de manera total la cantidad de metal retenido por las microcápsulas dentro de una columna de vidrio. Para esto se contactó un gramo de cada una de los tipos de MC saturadas en el metal (PC-88A/Zi(II) y LIX-860 N-IC/Cu(II)) con 50 mL de ácido sulfúrico 6N, posibilitando así la migración total de los metales hacia dicha solución acuosa. En base a estos valores y a un balance de masa del metal en ambas fases, fue posible calcular en función del tiempo, el correspondiente valor de  $C(t)$ . A continuación se presentan los datos obtenidos para cada uno de los procesos de desorción analizados, en experimentos realizados con una velocidad de flujo de la solución de retroextracción en la columna de 12 mL/min.

Se procedió a graficar estos datos de acuerdo al modelo cinético de desorción de primer orden establecido en la ecuación 6, los cuales se presentan en la Figura 23, observándose un ajuste bastante bueno de los datos experimentales respecto a los valores descritos por el modelo teórico. Se obtuvo un valor de  $R^2$  de 0,9624 y un error estándar para la constante cinética razonablemente bajo.

**Tabla 6: Datos experimentales obtenidos en la desorción de Zn(II) desde microcápsulas de matriz (S-EGDMA) contenedoras del extractante PC88A.**

Tiempo (min)	Volumen recolectado (mL)	Concentración de Zn(II) en solución (ppm)
0,5	6	8,88
1	12	27,38
5	60	123,13
10	120	144,20
20	240	163,13
40	480	170,94
60	720	174,32
100	1200	177,07
120	1440	177,69
180	2160	178,94



**Fig. 23. Cinética de desorción de Zn(II) desde las microcápsulas en base a PC-88A.**

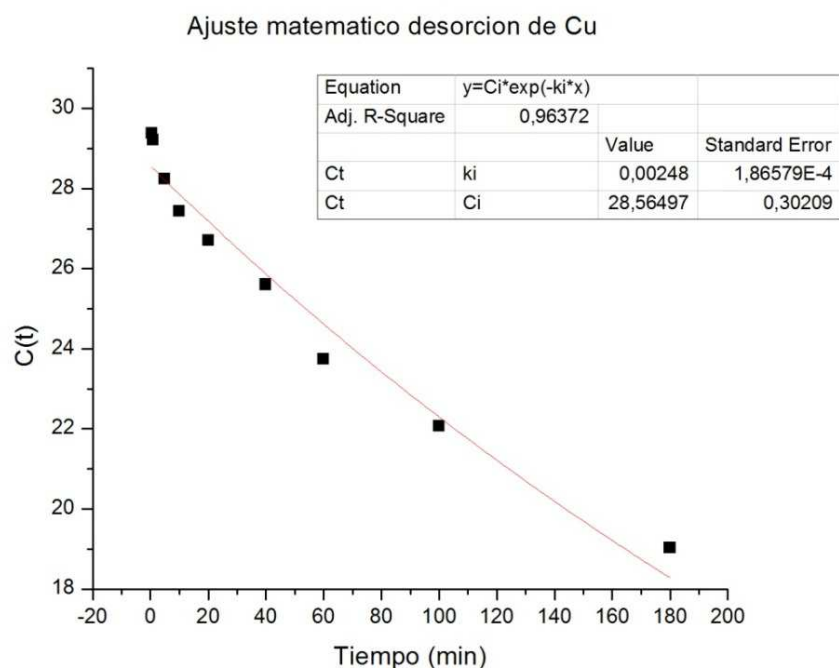


El mismo tipo de ajuste se realizó para la desorción de Cu(II) desde las microcápsulas que los contienen complejados con LIX-860 N-IC. En la Tabla 7 se presentan los valores medidos del metal acumulados en la solución de desorción en función del tiempo.

**Tabla 7: Datos experimentales obtenidos en la desorción de Cu(II) desde microcápsulas de matriz (S-EGDMA) con el extractante LIX-860 N-IC.**

Tiempo (min)	Volumen recolectado (mL)	Concentración de Cu(II) en solución (ppm)
0,5	3	518,25
1	6	526,70
5	30	545,81
10	60	555,36
20	120	567,25
40	240	574,76
60	360	575,12
100	600	578,85
120	720	580,73
180	1080	581,62

En este caso, los valores expuestos corresponden a experimentos de desorción de Cu(II) en los cuales se empleó una velocidad de flujo de 6 mL/min. Al igual que en el caso de los valores graficados para cinc, corresponden a valores hacia el final del proceso, cuando ya queda muy poco metal por desorber. En la Figura 24 se presenta el ajuste entre los valores experimentales y los valores calculados por el modelo cinético, donde se grafica los contenidos residuales del metal en las microcápsulas en función del tiempo. Se observa igualmente un ajuste bastante satisfactorio de los datos experimentales a los de la curva calculados por el modelo cinético de primer orden, midiéndose un valor de  $R^2$  de 0,96372 y un error estándar para la constante cinética también del orden de  $10^{-4}$ .



**Fig. 24: Cinética de desorción de Cu(II) en las microcápsulas en base a LIX-860 N-IC.**

Sin embargo, el grado de desorción fue mayor en el caso del Zn(II), quedando al final del proceso un contenido de este metal mucho más bajo en las microcápsulas que en el caso del Cu(II), obteniéndose además una constante cinética también mayor.

Sin embargo, analizando globalmente estos resultados, podemos concluir que la rapidísima desorción de ambos iones metálicos, sigue un modelo cinético de primer orden, dependiente fuertemente del contenido del metal remanente en las microcápsulas. La etapa siguiente de este estudio es hacer un estudio termodinámico, mediante determinación de energías de activación, para poder discriminar si son las etapas difusivas de las especies en el sistema o la reacción química la que gobierna el proceso cinético en general.

## **5. Conclusiones**

Se estudió la desorción de los iones Zn(II) y Cu(II) mediante soluciones acuosas ácidas, desde microcápsulas poliméricas empacadas en reactores del tipo columnas continuas, en las cuales se encontraban complejados con los extractantes PC-88A y LIX-860 N-IC. De los resultados obtenidos y su correspondiente discusión, se puede concluir lo siguiente:

1. La síntesis de microcápsulas hidrofóbicas en base a la matriz polimérica (S-EGDMA) mediante un proceso de polimerización radicalaria *in situ* resultó ser simple y efectiva. En el caso del extractante organofosforado, este fue incorporado durante la síntesis. En cambio el extractante LIX-860 N-IC fue impregnado en la MC mediante ayuda de un solvente, una vez que la matriz polimérica fue obtenida. El análisis estructural indicó que ambos tipos de microcápsulas presentan una forma esférica y una superficie rugosa que beneficia el número de sitios activos para la adsorción, con una distribución de tamaño homogéneo en torno a los 150-200  $\mu\text{m}$ .
2. Los resultados de los estudios de desorción de Zn(II) y Cu(II) desde las microcápsulas demuestran que esta etapa es muy rápida, para lo cual se requiere de una solución acuosa de desorción con la suficiente acidez para producir la ruptura del complejo metal-extractante inmovilizados en la microsferas. Se estudió también el efecto de la altura efectiva de la columna empacada con las microcápsulas y la influencia de la velocidad de flujo con que se hace circular la solución acuosa ácida de desorción a través de la columna. Se concluye que el uso de columnas de mayor altura y que contienen por tanto una mayor cantidad de microcápsulas, y el hacer circular la solución de desorción a una menor veloci-

dad de flujo, permiten alcanzar grados mayores de desorción, debido probablemente al favorecerse el tiempo de residencia de la solución en la columna y permitir un mayor contacto entre las fases participantes. También se provoca un aumento de los sitios activos para la desorción y al reducirse la resistencia a la difusión de los iones hidrógenos en la película acuosa vecina a la interfase de los adsorbentes. Un modelo cinético de desorción de primer orden fue propuesto para predecir los resultados experimentales obtenidos en la desorción de ambos metales. El modelo correlacionó bastante bien los datos experimentales observados con aquellos calculados por la ecuación predictiva, tal como se infiere de los gráficos respectivos y de los parámetros estadísticos calculados.

3. Los resultados globales de este estudio confirman lo promisorio del uso de estas microcápsulas poliméricas contenedoras de extractantes no-específicos como adsorbentes para la remoción de iones metálicos, especialmente desde soluciones residuales industriales diluidas.

## **6. Bibliografía**

- (1) “Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado” República de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Santiago, Julio de 1998.
- (2) G. Montenegro, C. Fredes, E. Mejías, C. Bonomelli, L. Olivares. *Agrociencia*. 43, 427-435. (2009).
- (3) CODELCO: Proyecto expansion Andina 244 [En línea]  
<[http://www.codelco.com/expansion-andina-244/prontus\\_codelco/2011-07-06/122116.html](http://www.codelco.com/expansion-andina-244/prontus_codelco/2011-07-06/122116.html)> [Consulta: 2 de Abril 2014].
- (4) F. Valenzuela, J. Andrade, J. Sapag, C. Tapia, C. Basualto, *Minerals Engineering*, 8, 893-904 (1995).
- (5) Gimenes M.L., Almeida Neto A.F., Vieira M.G.A., da Silva M. G. C., *Chem. Eng. Transactions*, 32, 2023-2028 (2013).
- (6) C. Basualto, M. Poblete, J. Marchese, A. Ochoa, A. Acosta, J. Sapag, F. Valenzuela, *J. Braz.Chem. Soc.*, 17, 1347-1354 (2006).
- (7) F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, J. Romero, W. Höll, C. Fonseca, C. Araneda, *Desalination Water Treatment*, 24, 327-335 (2010).
- (8) F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, J. Sapag, *J. Membr. Sci.*, 155, 163-168 (1999).
- (9) H. Valdes, J. Romero, J. Sánchez, S. Bocquet, G. Rios, F. Valenzuela, *Chem. Eng. J.*, 151, 333-341 (2007).
- (10) B. Sivaprakash, N. Rajamohan, A. Mohamed Sathik, *Inter. J. Chemtech. Res.*, 2, 155-162 (2010).

- (11) J. Kakitani, T. Hata, T. Kajimoto, T. Imamura, *J. Environ. Qual.*, 35, 912-917 (2006).
- (12) D. Cotorás, F. Valenzuela, M. Zarzar, P. Viedma, *Patente en Perú, INDECOPI, N° Titulo 5528* (2009).
- (13) D. Cotorás, F. Valenzuela, M. Zarzar, P. Viedma, *Australian Patent Application AU 2005219091*, Date Accepted: 1 September 2010, Date Sealed: 6 January 2011.
- (14) Ali I, Asim M, Khan T., *J. Environ Manage*, 113 (2012) 170.
- (15) C. Araneda, C. Fonseca, J. Sapag, C. Basualto, M. Yazdani-Pedram, K. Kondo, E. Kamio, F. Valenzuela. *Sep. Sci. Technol.*, 63,517-523 (2008).
- (16) C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, D. Cotorás, F. Valenzuela. *Chem. Eng. Res. Des.*, 89,2761-2769 (2011).
- (17) F. Valenzuela , A. Valdés, V. Ide, C. Basualto, J. Sapag, C. Araneda. *Solvent Extraction Ion Exchange*, 30, 422-430 (2012).
- (18) G. Barassi, A. Valdés, C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia and F. Valenzuela. *J. Hazard. Mater.*, 172, 262-268 (2009).
- (19) Carolina Paz Cuadros Villagra “*descontaminación de soluciones acuosas contaminadas con iones metálicos mediante adsorción en columnas continuas empacadas con microcápsulas poliméricas sintetizadas por vía radicalaria*” Memoria para optar al título de Químico, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas (2013).
- (20) F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto and J. Sapag, *Sep. Sci. Technol.*, 42, 363-377 (2007).

- (21) F.Valenzuela, V. Ide, N. Narváez, S. Yañez, N. Luis, C. Basualto, J. Sapag, C. Araneda, *Solvent Extraction Research and Development, Jpn.* 21, 21-35 (2014).
- (22) F.Nakashio, K. Kondo, A. Murakami, Y. Akiyoshu, *J. Chem. Eng. Jpn.* 15, 274-279 (1982).
- (23) Y. Sato, F. Valenzuela, T. Tsuneyuki, K. Kondo, F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.* 20, 317-321 (1987).
- (24) F. Valenzuela, S. Poblete, J. Sapag, C. Tapia, C. Basualto, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 40, 025-031 (1995).
- (25) F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J. Sapag, *Minerals Engineering*, 18, 1224-1232 (2005).
- (26) F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, *Sep. Sci. Technol.*, 35, 1409-1421 (2000).
- (27) F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag, *Minerals Engineering*, 18, 33 – 40, (2005).
- (28) A. Baran, E. Bicak, S. Baysal, A. Önal, *Bioresour. Technol.*, 98, 661-665 (2006).
- (29) E. Kamio, K. Kondo, *J. Chem. Eng.*, 35 N°6, 574 – 581, (2002).
- (30) E. Njikam, S. Schiewer, *J. Hazad. Mater*, 213-214 (2012) 242-248.
- (31) A. Chatterjee; S. Schiewer *Water, Air, Soil Pollution*, 225:1854 (2014).
- (32) G. Kandpal, P.C. Srivastava, B. Ram. *Water, Air, Soil Pollution*, 161:353-363 (2005).