

# Estudio de Recuperación de Iones Cobre de Aguas Mineras utilizando Membranas Líquidas Emulsificadas MLE

Wilfredo Yave<sup>1</sup>, Fernando Valenzuela<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Ingeniería de Polímeros  
Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas  
Universidad de Chile  
e-mail: wyave@ing.uchile.cl

<sup>2</sup> Laboratorio de Operaciones Unitarias e Hidrometalurgia  
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas  
Universidad de Chile  
e-mail: fvalenzu@abello.dic.uchile.cl

## Resumen

El presente trabajo muestra los resultados del estudio de implementación y desarrollo del proceso de membranas líquidas emulsificadas MLE para la recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$ . Se utilizó LIX-860 (un salicilaldoxima) como extractante "carrier" para el cobre y SPAN-80 (un emulsificante) para estabilizar la membrana líquida, el *stripping* fue una solución de ácido sulfúrico y la alimentación una solución de 1g/lit de  $\text{Cu}^{2+}$  que fue una simulación de los residuos líquidos producidos por las empresas mineras. Se realizó un estudio de efectos medios con todos los factores que influyen sobre la estabilidad de la membrana y la recuperación del cobre. Los resultados mostraron que una velocidad de agitación de 2000 rpm permite formar emulsiones sumamente pequeñas y muy estables, también se encontró que la concentración del extractante LIX-860, el tiempo y la velocidad de agitación durante la extracción son los factores que controlan el proceso MLE. Finalmente, este estudio permitió estimar las condiciones óptimas del proceso y además, se encontró que técnicamente es factible aplicar este proceso de recuperación a los residuos líquidos vertidos por las empresas mineras de Chile lográndose recuperaciones sumamente significativas.

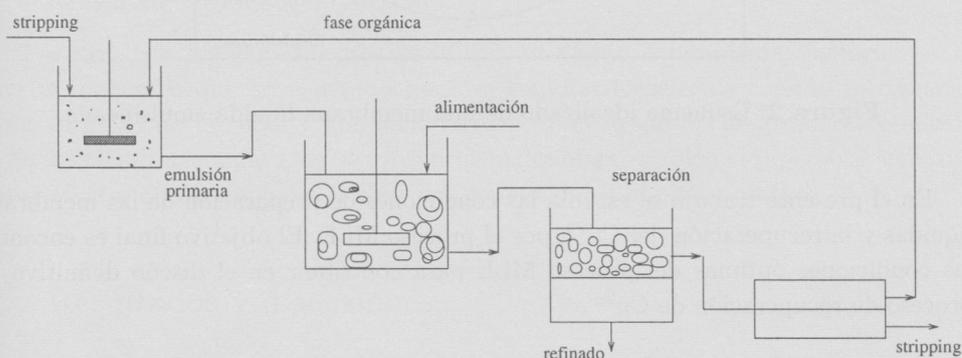
**Palabras claves:** Membranas líquidas, residuos líquidos mineros, cobre.

## 1. Introducción

La constante explotación y el agotamiento de los recursos naturales, junto con la generación de residuos líquidos industriales, en un futuro no muy lejano llegarán a significar un problema muy serio para la humanidad. En los últimos años se han estudiado

varias técnicas de procesos de tratamiento de agua y recuperación de compuestos valiosos de los diferentes residuos líquidos, especialmente de las empresas mineras. Las tecnologías convencionales de tratamiento de agua, tales como las de resinas de intercambio iónico, precipitación, suspensión de sólidos, extracción por solvente, etc., a menudo, tienen dificultad de remover selectivamente los contaminantes de soluciones muy diluidas. Una técnica alternativa y factible es el proceso de membranas líquidas emulsificadas (MLE)[2, 11, 12, 15], este proceso tiene una serie de ventajas respecto a otros procesos de recuperación y se utiliza potencialmente en plantas nucleares para la recuperación de uranio, en la separación de gases, remoción de metales pesados de aguas industriales y mineras, recuperación de colorantes en la industria textil y remoción de componentes valiosos en industrias farmacéuticas [1, 3, 6, 8, 9, 10, 14, 16, 17, 22].

Las membranas líquidas emulsificadas son emulsiones múltiples formadas por una fase acuosa interna (*stripping*), una fase orgánica intermedia (medio de transporte) y otra fase acuosa externa (alimentación). Los primeros trabajos que destacan al proceso MLE son los de Kessler y York [7], quienes describieron la formación de las emulsiones, Sandblom [18, 19] estudió el transporte de los iones a través de las membranas líquidas, pero Li [8, 9, 10] en 1968 fue el primero en descubrir que era posible formar éstas membranas, además, fue el primero en darle una aplicación industrial.

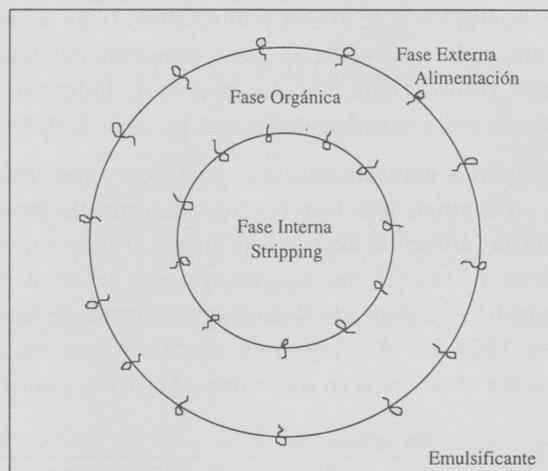


**Figura 1:** Esquema del proceso de Membranas Líquidas Emulsificadas MLE.

En la figura 1 se muestran las diferentes etapas del proceso MLE. Inicialmente, una solución acuosa (*stripping*) se dispersa por agitación vigorosa sobre una solución de tipo orgánica, la solución acuosa denominada stripping es la que se encarga de retener los iones metálicos y además es la que forma la emulsión primaria junto a la fase orgánica. Esta emulsión primaria, se caracteriza por tener forma de gotas finas de fase acuosa encapsuladas por una fase orgánica, la fase orgánica que es el medio de transporte está constituida por un solvente convencional, un agente extractor que facilita el transporte de los iones a través de la membrana y un emulsificante activo que se utiliza para estabilizar la emulsión. Esta emulsión primaria se dispersa sobre la alimentación que contiene los iones metálicos, y una agitación suave permite formar pequeños glóbulos de emulsión múltiple constituidas por tres fases (acuosa / orgánica / acuosa) que es la membrana líquida propiamente dicha. Luego, la emulsión primaria se separa del refinado y se somete a rompimiento para poder recuperar la fase orgánica

y reutilizarla.

La Figura 2 muestra un esquema idealizado de una membrana líquida, donde la fase acuosa interna *stripping* se cubre con la fase orgánica, y ésta a su vez está dispersa en la fase externa que es la alimentación. Las moléculas del emulsificante que estabilizan la emulsión, se disponen en las interfases con la cola hidrofóbica en la fase orgánica y la cabeza hidrofílica en las dos fases acuosas.



**Figura 2:** Esquema idealizado de una membrana líquida emulsificada.

En el presente trabajo se estudia las condiciones de preparación de las membranas líquidas y la recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$  por el proceso MLE. El objetivo final es encontrar las condiciones óptimas del proceso MLE para contribuir en el diseño definitivo del proceso de recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 2. Materiales y método experimental

La solución orgánica se preparó disolviendo 5-dodecilsalicilaldoxima (LIX-860) de PM 263.4 g/mol-g y *sorbitan oleate* (SPAN-80) de PM 428.0 g/mol-g en kerosén de grado comercial, el LIX-860 se utilizó como extractante y el SPAN-80 como emulsificante. Por otro lado, se preparó una solución acuosa de ácido sulfúrico (200 g/l) que se utilizó como la solución interna *stripping* y otra de 1,0 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$  y pH 2,5 como alimentación, ésta última solución fue una simulación de los residuos líquidos producidos por las empresas mineras de Chile, que normalmente contienen de 0,8 a 1,4 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$  [23].

Para preparar la emulsión primaria, se utilizó un reactor tipo *batch* agitado, la solución orgánica y la solución acuosa denominada *stripping* se agitó vigorosamente manteniendo la temperatura constante en  $30^{\circ}\text{C}$ , luego, esta emulsión se dispersó sobre la alimentación en otro reactor *batch* donde se formó la emulsión múltiple. Una vez transcurrido el tiempo de extracción, la emulsión se deja en reposo hasta que ocurra

la separación de la alimentación y la emulsión primaria, luego la emulsión primaria se rompe y se recupera la fase orgánica del *stripping*, el rompimiento de la emulsión se hace por vía térmica o por la aplicación de alto voltaje, aproximadamente 6 kV y 60 Hz [5, 12].

En la tabla 1 se muestra las condiciones experimentales de trabajo.

| Factores                                     | Límite inferior y superior |           |
|--|----------------------------|-----------|
| Emulsificante (SPAN-80)                      | 2 - 5                      | % peso    |
| Extractante (LIX-860)                        | 3 - 8.5                    | % peso    |
| Rel. Vol. <i>Stripping</i> / Fase-orgánica   | 0.25 - 0.5                 | Rel. Vol. |
| Velocidad de agitación (emulsión primaria)   | 1000 - 2000                | rpm       |
| Tiempo de agitación (emulsión primaria)      | 8 - 20                     | min.      |
| Rel. Vol. Emulsión-primaria / Alimentación   | 0.16 - 0.25                | Rel. Vol. |
| Velocidad de agitación (etapa de extracción) | 200 - 400                  | rpm       |
| Tiempo de agitación (etapa de extracción)    | 30 - 60                    | min       |

La estabilidad de la membrana líquida se cuantificó por la separación de fases. El porcentaje de recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$  se calculó por la diferencia de concentración en la alimentación al inicio y al final del proceso, para la cual se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica modelo GBC-902.

Para realizar los experimentos se utilizó un diseño experimental factorial en dos niveles, debido a que este método permite estudiar los efectos cuando se tiene una gran variedad de factores y que además es muy utilizado en las primeras etapas de investigación. Luego, para los factores principales que controlan el proceso se utilizó un diseño factorial con puntos estrella y con repetición en el punto central.

### 3. Resultados y discusiones

#### 3.1. Estabilidad de la Membrana

Dentro el análisis de efectos medios de los factores sobre la estabilidad de la membrana, se observó que la concentración del emulsificante y la del extractante favorecen en la estabilidad de la membrana, era de esperar que un incremento de emulsificante favorezca positivamente [4, 13], sin embargo, el extractante también presentó el mismo comportamiento y esto se debe a que todos los compuestos generalmente presentan un carácter emulsificante propio y característico. Relaciones en volumen 1:1 de *stripping*/fase-orgánica no permiten formar membranas estables debido a que ocurre una separación de fases en pocos minutos, y las relaciones bajas de 1:4 presentan una gran estabilidad, pero este comportamiento dificultaría de gran manera en la ruptura de la emulsión al final del proceso. La velocidad de agitación y el tiempo de agitación están muy relacionadas entre sí, el comportamiento de ambos sobre la estabilidad son muy similares, un incremento de ambos factores favorecen en la estabilidad de la membrana y en la recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que velocidades mayores de agitación forman emulsiones muy pequeñas y estables.

Después del análisis, se encontró que una concentración de 2 % en peso de emulsificante (SPAN-80), una relación 1:2 de *stripping*/fase-orgánica y un tiempo de agitación de 8 min. son condiciones óptimas para formar y mantener estable las membranas durante el tiempo de extracción del  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.2. Recuperación del ión $\text{Cu}^{2+}$

Los resultados de recuperación mostraron que la velocidad de agitación durante la formación de la emulsión primaria influye mucho en la recuperación, ya que cuando se agita violentamente el tamaño de las gotas de la emulsión primaria son muy pequeñas y eso significa un área de superficie mayor. Esta gran área permite que la complejación del metal con el extractante en la interfase, así como la transferencia de éstos a través de la membrana líquida sean favorecidas.

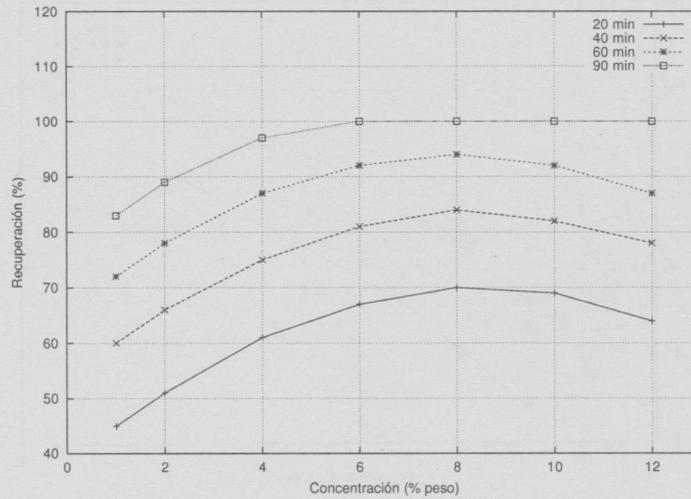
Se observó que concentraciones mayores de LIX-860 permiten recuperar el  $\text{Cu}^{2+}$  de manera significativa [21, 23], pero un exceso de éste en la fase orgánica puede impedir al transporte del complejo formado en la interfase (resistencia al transporte). También se encontró que la velocidad de agitación en la etapa de extracción es muy importante, ya que velocidades menores no dispersan uniformemente la emulsión primaria en la alimentación y una velocidad mayor en ésta etapa favorecería en la recuperación, pero puede que rompan las emulsiones primarias, perjudicando la formación de la membrana líquida y la recuperación. El tiempo de agitación también es importante porque controla la cinética de reacción en la interfase y la velocidad de flujo a través de la membrana líquida.

Por último, se encontró que la concentración del extractante, el tiempo de extracción y la velocidad de agitación son los factores principales que controlan el proceso. Para entender mejor el proceso de recuperación, en las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

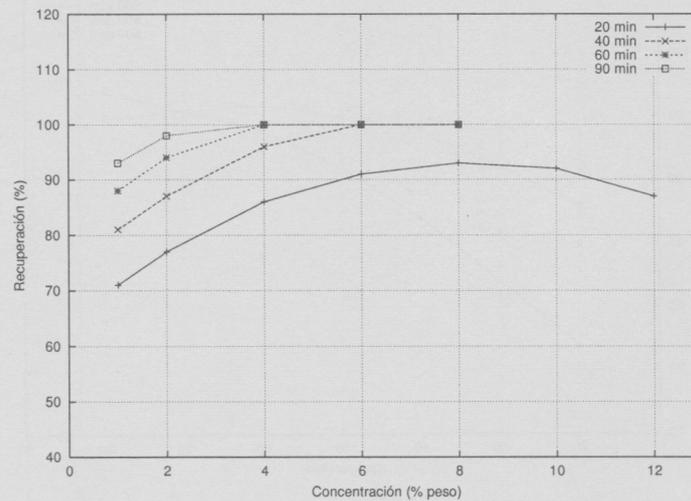
Las Figuras 3 y 4 muestran claramente que el tiempo extracción afecta considerablemente en la recuperación, se sabe que esto se debe a una mayor transferencia de los iones a través de la membrana líquida. También se ve que existe una concentración máxima de LIX-860 a la cual puede recuperarse la mayor cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$ , debido a que concentraciones mayores impiden el transporte del complejo formado en la interfase entre el extractante y el ión metálico a través de la membrana líquida (resistencia al transporte).

En la figura 5 se observa que cuando se incrementa la velocidad de agitación a 400 rpm, el tiempo de extracción no influye considerablemente en la recuperación. Por otro lado, lo interesante de la figura 6 es que la recuperación puede disminuir cuando se incrementa la velocidad de agitación a 500 rpm después de 40 minutos, esto se debe principalmente a que velocidades mayores rompen las emulsiones primarias e impiden la formación de las membranas. También se observa que a velocidades menores se requieren mayores tiempos de extracción, y esto es por la mala dispersión de la emulsión primaria sobre la alimentación.

En las Figuras 7 y 8 se observa como el incremento de concentración de 4 a 5 %



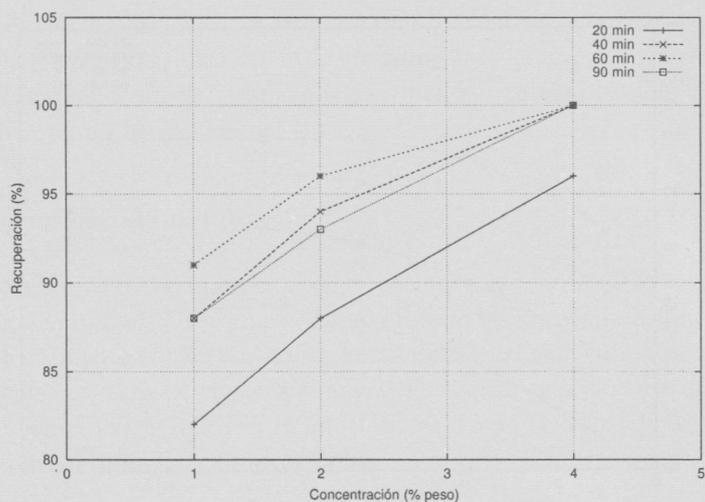
**Figura 3:** Variación del porcentaje de recuperación con la concentración del LIX-860 a diferentes tiempos de extracción y velocidad de agitación de 200 rpm.



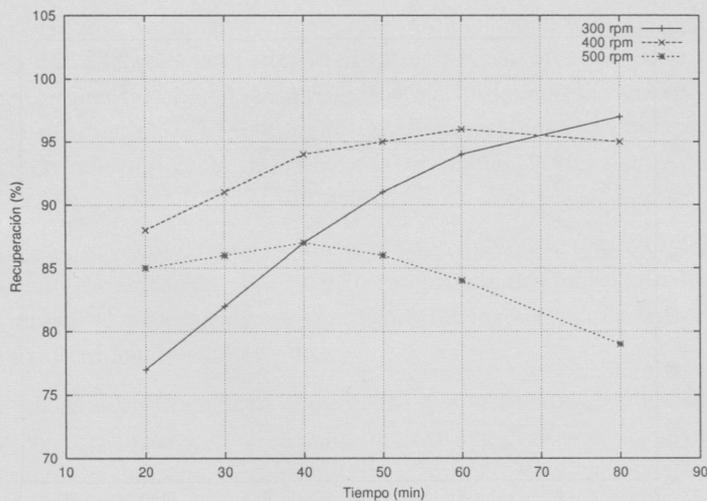
**Figura 4:** Variación del porcentaje de recuperación con la concentración del LIX-860 a diferentes tiempos de extracción y velocidad de agitación de 300 rpm.

de extractante (LIX-860) aumenta considerablemente el porcentaje de recuperación, también se puede ver claramente que una velocidad de agitación de 400 rpm es óptimo para obtener recuperaciones altas en 30 minutos. Finalmente, al igual que en la figura 6, se observa que una velocidad de agitación de 500 rpm (Figs. 7 y 8) disminuye la recuperación debido al rompimiento de las emulsiones primarias.

El transporte del  $\text{Cu}^{2+}$  en el proceso MLE se debe al gradiente de concentración (potencial químico) entre las fases acuosas de la alimentación y el *stripping* [11]. Donde, la velocidad de transferencia puede ser controlada por las siguientes etapas (Figura 9):

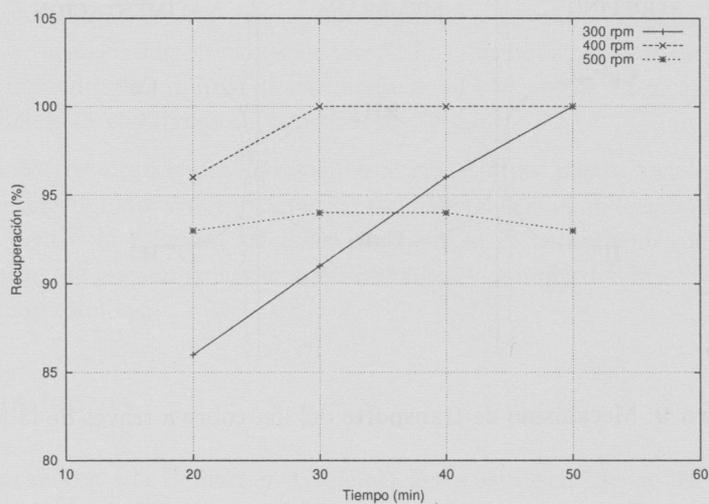


**Figura 5:** Variación del porcentaje de recuperación con la concentración del LIX-860 a diferentes tiempos de extracción y velocidad de agitación de 400 rpm.

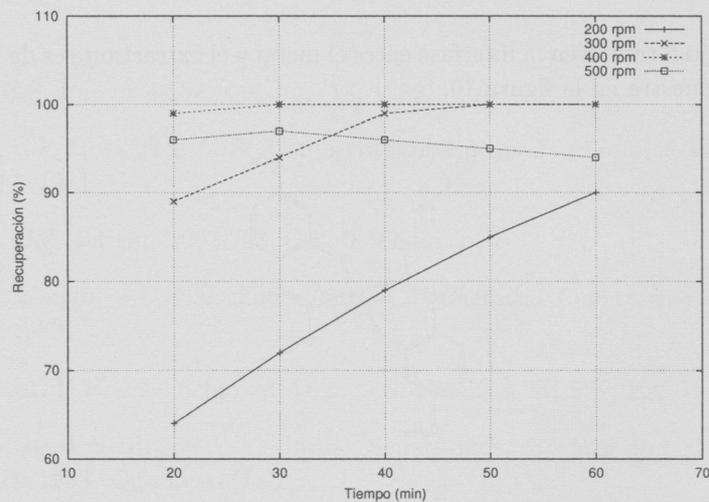


**Figura 6:** Variación del porcentaje de recuperación en función del tiempo de extracción a diferentes velocidades de agitación y 2% de LIX-860.

- Difusión en la fase de alimentación.
- Difusión combinada con reacción química en la interfase. (Alimentación / Membrana)
- Difusión a través de la membrana líquida.
- Difusión combinada con reacción química en la interfase. (Membrana / *Stripping*)
- Difusión en la fase de *stripping*.



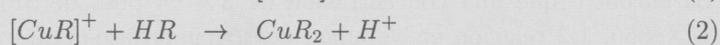
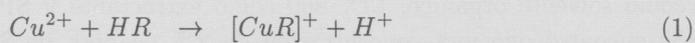
**Figura 7:** Variación del porcentaje de recuperación en función del tiempo de extracción a diferentes velocidades de agitación y 4 % peso de LIX-860.



**Figura 8:** Variación del porcentaje de recuperación en función del tiempo de extracción a diferentes velocidades de agitación y 5 % peso de LIX-860.

Las reacciones que se llevan a cabo en las interfases son [20]:

Interfase Alimentación / Membrana:



Interfase Membrana / *Stripping*:

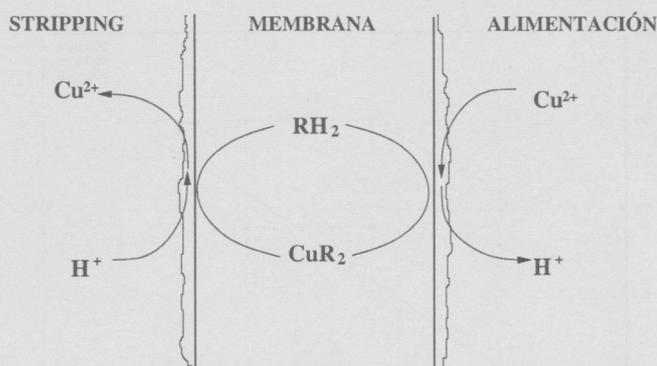
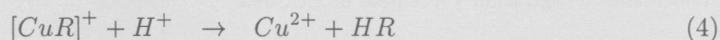
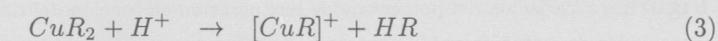


Figura 9: Mecanismo de transporte del ión cobre a través de la MLE.



El complejo formado en la interfase entre el metal y el extractante es de tipo quelante tal como se muestra en la figura 10.

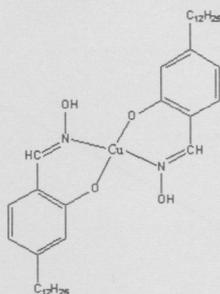


Figura 10: Complejo formado en la interfase, Bis(5-dodecilsalicilaldoximato) Cobre(II).

#### 4. Conclusiones

Este estudio mostró la factibilidad del proceso de membranas líquidas emulsificadas MLE para recuperar iones  $Cu^{2+}$  de soluciones ácidas y diluidas provenientes de empresas mineras de Chile. La recuperación fue técnicamente factible cuando se utilizó kerosén como solvente orgánico, LIX-860 como extractante y SPAN-80 como emulsificante. Se encontró que una concentración de 2% en peso de SPAN-80, 4-5% en peso de LIX-860, 1:2 relación en volumen de *stripping*/fase-orgánica, 1500 rpm y 8 minutos de agitación son condiciones óptimas para la preparación de las membranas líquidas, para mantenerlas estables y para lograr recuperaciones sumamente altas. También se

encontró que una velocidad de 400 rpm y 30 minutos en la etapa de extracción son óptimas para tener buenas recuperaciones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Por último, se debe mencionar que la estabilidad de la membrana influye directamente en el porcentaje de recuperación y de este factor depende la viabilidad del proceso.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que el proceso de membranas líquidas emulsificadas MLE puede tener una aplicación industrial muy importante dentro la minería, así como también en el tratamiento de residuos líquidos industriales que pueden contener contaminantes y compuestos muy valiosos en concentraciones muy diluidas.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) por el financiamiento para la realización del Doctorado en Química en La Universidad de Chile.

## Referencias

- [1] R.P. Cahn. U.S. Patent 4,839,056, Jun. 13, 1989.
- [2] P.R. Danesi, E.P. Horwitz, y G.F. Vandegrift. *Separation Science and Technology*, 16(2):201–211, 1981.
- [3] K.J. Dobitz. U.S. Patent 4,961,758, Oct. 9, 1990.
- [4] M. Goto, K. Kondo, y F. Nakashio. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 22(1):71–78, 1989.
- [5] W. Gutk-Necht, D.E. y K. Schugerl, D.E. U.S. Patent 4,981,569, En. 01, 1991.
- [6] H.C. Hayworth, W.S. Ho, y W.A. Burns. Separations. *Science and Technology*, 18(6):493–521, 1983. Citado en [12].
- [7] D.P. Kessler y J.L. York. *AIChE J.* 16(2):369–374, 1970.
- [8] N.N. Li. U.S. Patent 3,410,794, Nov. 12, 1968.
- [9] N.N. Li, R.P. Cahn, D. Naden, y R.W.M. Lai. *Hydrometallurgy*, 9:277–305, 1983.
- [10] N.N. Li, R.P. Cahn, y A.L. Shrier. U.S. Patent 3,779,907, Dic. 18, 1973.
- [11] R. Marr, M. Prötsch, J. Draxlex, y A. Kriechbaumer. *German Chemical Engineering*, (6):365–370, 1983.
- [12] J. Melling. *Liquid Membrane Processes in Hydrometallurgy: A Review*. Warren Spring Lab., LR, pp 1–18, 1979.
- [13] B.A. Mikucki y K. Osseo-Asare. *Hydrometallurgy*, 16:209–229, 1986.

- [14] F. Nakashio. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25(2):123–133, 1993.
- [15] D.N. Nilsen, B.W. Jong, y A.M. Stubbs. *Copper Extraction From Aqueous Solutions With Liquid Emulsion Membranes: A Preliminary Laboratory Study*. United States Department of the Interior, Report of Investigations 9375, 1–16, 1991.
- [16] P. Pal, S. Datta, y P. Bhattacharya. *Biochemical Engineering Journal*, 5:89–100, 2000.
- [17] A. Safavi y E. Shams. *Journal of Membrane Science*, 157(2):171–176, 1999.
- [18] J. Sandblom. *J. Phys. Chem.*, 73(1):249–256, 1969.
- [19] J. Sandblom. *J. Phys. Chem.*, 73(1):257–264, 1969.
- [20] E. Ulich. *Coordination Chemistry Reviews*. 43:299–312, 1982.
- [21] F. Valenzuela, H. Aravena, C. Basualto, J. Sapag, y C. Tapia. *Separations Science and Technology*, 35(9):1409–1421, 2000.
- [22] F. Valenzuela, C. Basualto, J. Sapag, y C. Tapia. *Minerals Engineering*, 10(12):1421–1427, 1997.
- [23] F. Valenzuela, C. Basualto, C. Tapia, y J. Sapag. *Journal of Membrane Science*, 155:163–168, 1999.