DESARROLLOS ACTUALES EN TRATAMIENTOS DE RILES POR METODOS ELECTROQUÍMICOS

MIRKO GRÁGEDA ZEGARRA

MARIO GRÁGEDA ZEGARRA

MAYO 2006

INDICE

	Pag.
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS DE LOS MÉTODOS ELECTROLÍTICOS	3
3. MEMBRANA Y TIPOS DE MEMBRANAS	3
4. ELECTRODIÁLISIS	7
4.1. BALANCE DE MASA EN UN PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS.	9
5. INTERCAMBIO IÓNICO	9
5.1. NATURALEZA DE LOS MATERIALES INTERCAMBIADORES DE IONES	11
6. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	12
6.1. PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO	14
6.1.1. Capacidad de la resina	14
6.1.2. Equilibrio de cambio iónico	14
6.1.3. Selectividad	16
6.1.4. Equilibrio de cambio iónico en presencia de agentes acomplejantes	16
6.1.5. Influencia del pH en el equilibrio de cambio iónico	16
6.2. VIDA ÚTIL DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO	18
6.2.1. Fuentes de Oxidación	18
6.2.2. El Proceso de envejecimiento	18
6.2.3. Resinas Viejas tienden a trabajar mas duro.	20
7. INTERCAMBIO IÓNICO EN COLUMNA	21
7.1. ETAPAS DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO EN COLUMNA	21
7.2. MODOS DE OPERACIÓN EN EL INTERCAMBIO IÓNICO EN COLUMNA	22
8. APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE INTERCAMBIO IONICO	23
8.1. SISTEMAS DE RESINA CATIÓNICA DE ÁCIDO FUERTE + ANIÓN BÁSICO FUERTE	25
8.2. SISTEMAS DE RESINA CATIÓNICA ÁCIDO FUERTE + ANIÓNICA BÁSICA DÉBIL + ANIÓNICA BÁSICA FUERTE	25
9. ARTICULOS PUBLICADOS SOBRE LA APLICACIÓN DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO	27
9.1. ARTICULO # 1: EXTRACCIÓN DE ORO, COBRE Y ZINC, CON UNA RESINA DE INTERCAMBIO IONICO A PARTIR DE SOLUCIONES DE YODO - YODURO	27
9.1.1. Desarrollo Experimental de la Recuperación Del Oro A Partir De Una Resina Amberlite Ira400 (Oh)	29
9.2. ARTICULO #2: COMPARACIÓN DE TRES TÉCNICAS DE SEPARACION Y RECUPERACIÓN DE METALES DE RESIDUOS LIQUIDOS (NEUTRALIZACIÓN, ELECTRODIALISIS E INTERCAMBIO IONICO)	29
9.2.1. Neutralización	29
9.2.2. Otras Alternativas (Electrodiálisis)	31
9.2.3. Intercambio Iónico	32
9.2.4. Materiales	32
9.2.5. Electrólitos	33
9.2.6. Polietilenamina	33
9.2.7. Aparatos	33
9.2.8. Análisis	34
9.2.9. Procedimiento De Modificación	35
9.2.10. Resultados Y Discusiones	36
9.2.11. Conclusión	41
9.3. LA RECUPERACIÓN DEL ORO DE SOLUCIONES DEL CLORURO USANDO LA RESINA SELECTIVA IONAC SR3 DE INTERCAMBIO IONICO	42
9.3.1. Resumen	42
9.3.2. Introducción	42
9.3.3. Procedimiento Experimental	42
9.3.4. Resultados Y Discusiones	43
9.3.5. Conclusiones	47
10. BIBLIOGRAFIA.	48

1. INTRODUCCION

Los efluentes líquidos son importantes fuentes de contaminación, atribuibles a gran variedad de industrias químicas orgánicas, inorgánicas, de alimentos, petroquímicas, farmacéuticas, hidrometalúrgicas, etc. Estos desechos son generalmente descargados al medio ambiente en forma de purgas o descartes

Chile no es ajeno a este problema, siendo el mayor productor de cobre del mundo. Dado que por lo menos un tercio de la producción de cobre fino generado en el país se realiza vía métodos hidrometalúrgicos, urge desarrollar procesos que permitan tratar los efluentes provenientes de esta industria. Estos efluentes contienen distintas concentraciones de Cu, Fe, As, y Sb en forma de óxidos y sulfuros disueltos, así como otros tipos de contaminantes, los cuales son vertidos en relaves, que posteriormente afectan ríos y quebradas, provocando graves daños a los ecosistemas regionales.

2. ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS DE LOS MÉTODOS ELECTROLÍTICOS

En las últimas décadas se ha manifestado una creciente preocupación por el medio ambiente, lo que ha redundado en la necesidad de desarrollar técnicas de tratamiento y reducción de los desechos industriales de todo tipo. La necesidad de tratar desechos líquidos con el objetivo de obtener agua para procesos industriales, o reducir las pérdidas en insumos valiosos en forma de purgas y descartes, ha fomentado la amplia utilización de técnicas de membranas, como electrodiálisis e intercambio iónico a través de resinas.

3. MEMBRANA Y TIPOS DE MEMBRANAS

Resulta difícil establecer una definición de membrana que cubra todos sus aspectos fundamentales, por lo que resulta útil el concepto general de “interfaz que separa a dos fases y en cierta forma restringe el transporte de especies entre éstas”.

La membrana puede ser tanto homogénea como heterogénea, de estructura simétrica o asimétrica y puede estar compuesta de una variedad de materiales según su aplicación. A continuación se describen los principales tipos de membrana según sus propiedades físicas.

Membranas porosas

Las membranas porosas son un caso relativamente simple donde el material actúa como un filtro, clasificando especies según su tamaño. Estas consisten de una matriz sólida con poros de tamaños definidos que pueden medir desde unos pocos nm hasta varios μm de diámetro. Algunos materiales utilizados en la elaboración de membranas porosas incluyen las cerámicas, grafito, óxidos metálicos y polímeros. Las membranas porosas se utilizan en la separación de especies con tamaños muy diferentes entre sí.

Membranas simétricas y asimétricas

Una membrana puede tener una estructura simétrica o asimétrica. En el primer caso tanto la estructura como las propiedades de transporte son idénticas en todo el espesor de la membrana. En el caso contrario la membrana posee distintas propiedades estructurales y de transporte a través de su sección. Un caso típico de utilización de membranas asimétricas es el de flujos, producto de gradientes de presión, donde una capa externa muy delgada con buenas propiedades de transporte es superpuesta a una capa más gruesa, altamente porosa, de alta resistencia mecánica. En este caso la capa intermedia sólo sirve como soporte para el conjunto mientras que la capa externa se encarga de regular el flujo de especies.

Membranas homogéneas

Este tipo de membrana consiste en un film denso a través del cual un conjunto de especies es transportado, producto de un gradiente de presión, concentración y/o potencial. La separación de especies se logra mediante sus distintas tasas de transporte a través de la fase membrana, lo que a su vez depende de la difusividad y concentración de cada especie en la membrana. Especies diferentes de tamaños similares pueden separarse en forma eficiente cuando su concentración (producto de su solubilidad en la membrana) es distinta.

Membranas líquidas

Las membranas líquidas consisten de un delgado film líquido que cumple las funciones de clasificación y separación de especies. Acá la principal dificultad yace en estabilizar la fase membrana, lo que se logra mediante una estructura sólida porosa que contiene al líquido o bien mediante el uso de tensoactivos para lograr una emulsión.

Membranas de transporte iónico

Cuando una membrana consiste en una película que contiene grupos cargados, ésta se denomina de intercambio iónico. Existen numerosos materiales resinosos o poliméricos utilizados en la elaboración de dichas membranas, así como distintos grupos funcionales que proveen propiedades de intercambio iónico. Sin embargo, el principio fundamental es el mismo: la membrana de intercambio iónico consta de una estructura porosa (generalmente, cadenas de polímeros entrelazadas) que contiene cargas fijas, neutralizadas con cargas opuestas móviles. El propósito de las cargas fijas es repeler iones de carga similar mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta.

Las membranas de intercambio iónico se dividen en membranas aniónicas y catiónicas las cuales contienen grupos fijos cargados positivos y negativos, respectivamente. Tomando a una membrana aniónica como ejemplo, una vez que ésta se encuentra en contacto con una solución acuosa los aniones móviles que ésta contiene pueden ser desplazados hacia la solución y reemplazados por aniones presentes en la fase acuosa (a los que la membrana resulta permeable). Los cationes inmóviles, por otro lado, obstaculizan el transporte de especies positivamente cargadas que se encuentran en la solución ya que éstos permanecen en la fase membrana. Es así como las membranas aniónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes. Las membranas catiónicas operan de igual forma pero, al tenerse cationes móviles y aniones fijos, estas permiten el flujo de especies positivamente cargadas.

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa de resina (cadenas poliméricas como por ejemplo poliestireno) en la cual están fijos grupos electronegativos, los grupos de intercambio más usuales son los sulfonato y carboxilato: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-SO_2R$. Estos grupos electronegativos deben ser balanceados por los contraiones de carga positiva (cargas móviles), que son fácilmente transportados de un grupo a otro. La lámina es entonces capaz de permitir el paso de una corriente en la forma de un flujo de cationes, sin transportar aniones ni agua.

Análogamente, una membrana aniónica permitirá sólo el paso de aniones claro que en este caso los grupos fijos son de carga positiva, utilizando grupos de intercambio aniónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria: $-NR_3^+$, $-NH_3^+$, $-NH_2R^+$, PR_3^+, (NR_3^+, NH_3^+) balanceados con grupos móviles negativos.

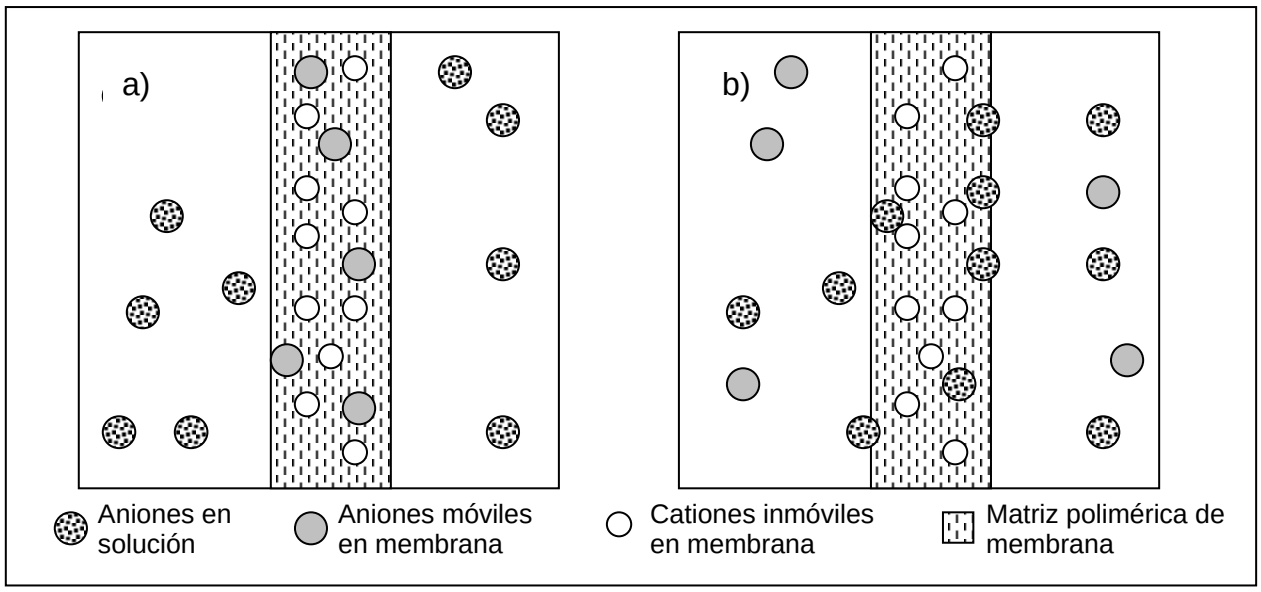


Fig.3.1: membrana aniónica a) antes de equilibrio con solución y b) después de equilibrio.

La movilidad de una especie depende de las características estructurales y carga eléctrica tanto de la especie en cuestión como de la membrana. Las fuerzas motrices, por otro lado, pueden clasificarse como:

- gradiente de concentración o actividad (difusión)
- gradiente de potencial (migración)
- gradiente de presión hidrostática (convección)

.La difusión ocurre cuando componentes individuales se impregnan en una matriz, independientes el uno del otro, producto de movimientos aleatorios bajo un gradiente de potencial químico. La tasa de transporte por difusión de cada especie dependerá de la magnitud de su gradiente de potencial químico y del coeficiente de difusión de dicha especie en el medio por el que difunde.

La convección, por otro lado, ocurre cuando una diferencia de presión hidrostática en torno a la membrana provoca un flujo en masa de una o más especies. La tasa de transporte dependerá de la diferencia de presión y de la permeabilidad de cada especie en la membrana. El fenómeno de migración se define como el movimiento de componentes cargados a través de una matriz producto de fuerzas coulómbicas; es decir, bajo un gradiente de potencial electrostático. La tasa de migración dependerá de la magnitud de dicho gradiente y de la movilidad de cada especie en la matriz. Esta movilidad se relaciona directamente con su coeficiente de difusión.En el caso de la electrodiálisis predomina la migración aunque, dependiendo de la densidad de corriente aplicada sobre la membrana, la difusión también jugará un rol importante.

4. ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis (ED) es un proceso en el cual los iones son transportados a través de una membrana iónica permeable de una solución a otra bajo la influencia de un gradiente de potencial. Las cargas eléctricas de los iones permiten que estos sean conducidos a través de las membranas fabricadas de polímeros de intercambio iónico. La aplicación de un voltaje entre los extremos de dos electrodos genera la diferencia de potencial requerida para esto. La electrodiálisis se utiliza para la concentración, remoción o la separación de especies químicas, debido a que las membranas usadas en ED tienen la capacidad de transportar selectivamente los iones que tienen carga positiva o negativa y de rechazar los iones de la carga opuesta. Es una técnica electroquímica de separación por membrana de soluciones que fueron usadas en la industria por varias décadas. La electrodiálisis puede ser utilizada en la separación y concentración de sales, ácidos y bases de soluciones acuosas, la separación de iones monovalentes de los iones polivalentes, y para la separación de compuestos iónicos de moléculas sin carga. Puede ser utilizada para la reducción electrolítica en flujos de alimentación, ó para la recuperación de iones de flujos de alimentación. Las aplicaciones industriales abarcan muchos tipos de industria, e incluye la producción de agua potable del agua salobre, remoción de metales de las aguas residuales, desmineralización del suero, de acidificación de los jugos, y la remoción de ácidos orgánicos de los caldos de fermentación.

Como una técnica selectiva de transporte, la electrodiálisis utiliza una membrana iónica selectiva –como una barrera física, a través de la cual los iones son transportados fuera de una solución de alimentación. El cambio de fase energía intensidad no es necesario en contraste a las técnicas de separación común como la destilación y congelación. El uso de un solvente orgánico, como se requiere a menudo con otras técnicas de transporte selectivo como la extracción liquida, se evita con la electrodiálisis. Además la electrodiálisis es una técnica que se realiza típicamente bajo condiciones de temperaturas suaves, haciendo de esta técnica más atractiva para los alimentos, las bebidas, y los usos farmacéuticos que tratan con sustancias propensas al calor.
La separación de los procesos por membranas mencionada arriba emplea las fuerzas impulsoras "tradicionales" tales como concentración y gradiente de presión, en contraste a la electrodiálisis la cual utiliza potencial eléctrico para llevar a cabo la separación

La electrodiálisis (ED) es un método moderno para tratar soluciones y efluentes industriales, que no produce contaminación, que permite separar iones según su signo y tamaño por medio de membranas aniónicas y catiónicas, así como sintetizar y recuperar compuestos de valor comercial.

En este esquema 4.1 simplificado se ilustra el funcionamiento de un módulo de electrodiálisis. Se tienen 5 canales. En el compartimiento central tenemos la solución de trabajo la cual contiene por ejemplo cationes de Na y aniones de Cl, los cationes de Na son atraídos por el cátodo negativo pasando a través de la membrana catiónica, y los aniones de Cl son atraídos por el ánodo positivo pasando a través de la membrana aniónica. Los cationes de Na a su vez no podrán ingresar al siguiente compartimiento porque se lo impide la membrana aniónica y a los aniones de Cl se lo impide la membrana catiónica. El resultado global es la disolución en el compartimiento central y la concentración de cationes en el compartimiento de la izquierda y concentración de aniones en el compartimiento de la derecha.

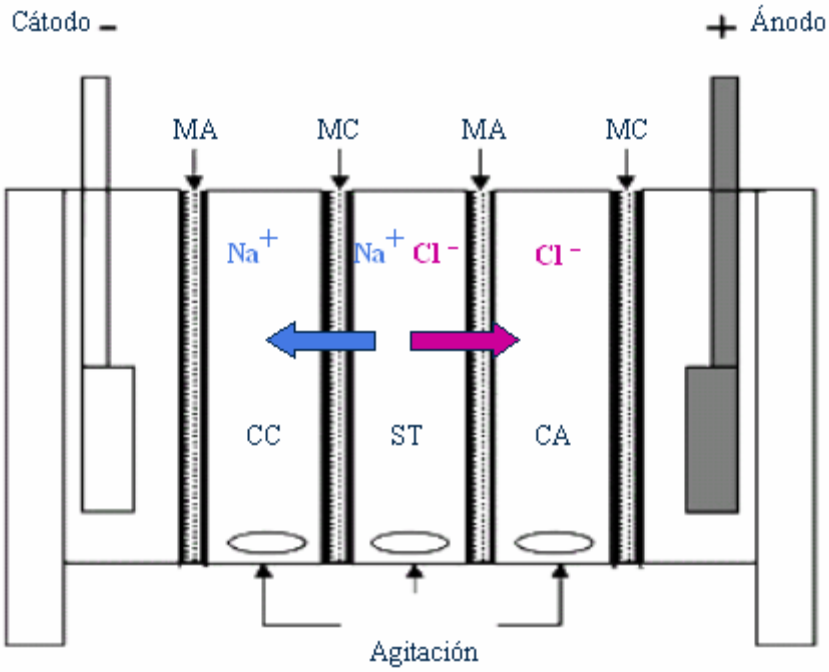


Fig. 4.1: Funcionamiento de un modulo de electrodiálisis

4.1. BALANCE DE MASA EN UN PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS.

En procesos de electrodiálisis, la cantidad de sales transferida de un compartimiento a otro está relacionada directamente con la densidad de corriente y el área efectiva de la celda. Así, para un proceso continuo, el flujo de electricidad a través de la celda y las

pérdidas de eficiencia de corriente del sistema, entregan el número de moles teóricamente transportados por unidad de tiempo con la ecuación siguiente:

$$\Delta n = \eta u \frac{NAi}{zF} \Delta\theta$$

Donde:

A: área efectiva, [m^2].

$\Delta\theta$: Tiempo de transferencia, [s].

i: densidad de corriente, [A/m^2].

z: estado de oxidación del ión en solución.

η: Eficiencia de corriente.

F: constante de Faraday, 96500[C].

Δn: moles transferidos, [mol].

N: número de pares de membranas.

u: movilidad de la especie, [m^2 mol/J s].

5. INTERCAMBIO IÓNICO

Se denomina intercambio iónico a la reacción de intercambio de iones que tiene lugar entre dos fases no miscibles. Una de ellas es el cambiador, generalmente un sólido o un líquido inmiscible con el agua. La otra fase es una disolución (generalmente acuosa) que contiene los iones que van a ser intercambiados.

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electroestática, positiva o negativa, neutralizada por un ión de carga opuesta que retiene (contraión). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Dichos contraiones son los que intercambia con los iones de la disolución, cediéndolos a ésta mientras que retiene los iones disueltos en la misma.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ión sodio, Na+, que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ión calcio, Ca2+, presente en la disolución que contacta dicha matriz.

$$2R\text{-}Na + Ca^{2+}(aq) \leftrightarrow (R)_2 - Ca + 2Na^{+} + (aq)$$

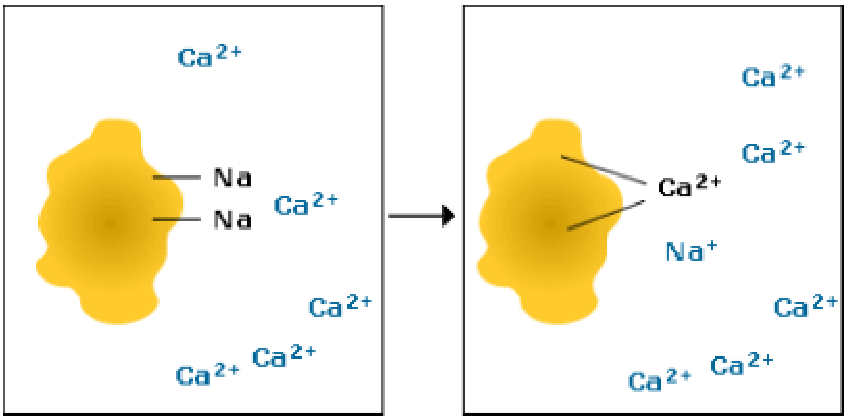


Fig. 5.1: Representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos de la resina

A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura. Es obvio que para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ión está en función de su dimensión, carga electroestática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. . El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.

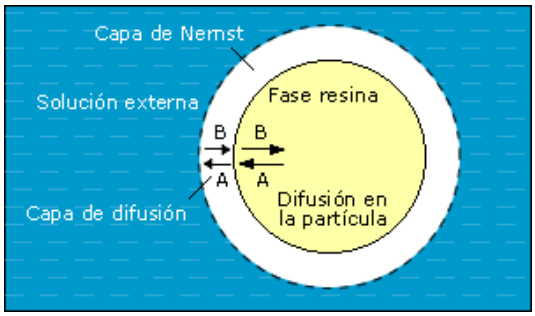
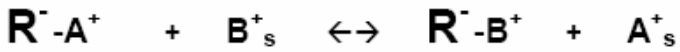


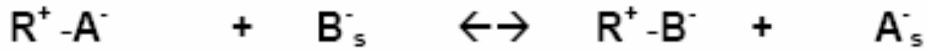
Fig. 5.2. Proceso de difusión del ión a la resina

Cuando el cambiador iónico posee en su estructura cargas negativas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente. Hablamos en este caso de intercambiadores cambiadores catiónicos, siendo la reacción que tiene lugar con la disolución una reacción de intercambio catiónico.



Donde $\mathbf{R}^-$ representa al intercambiador catiónico, $\mathbf{A}^+$ al contraión del cambiador y $\mathbf{B}^+_s$ al catión de la disolución que pasa al cambiador (por simplicidad se ha representado el catión como monovalente, pero puede tener cualquier carga).

Cuando el cambiador iónico posee en su estructura cargas positivas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente. Hablamos en este caso de intercambiadores aniónicos, siendo la reacción que tiene lugar con la disolución una reacción de intercambio aniónico**.**



Donde $\mathbf{R}^+$ representa al intercambiador aniónico, $\mathbf{A}^-$ al contraión del cambiador y $\mathbf{B}_s$ al anión de la disolución que pasa al cambiador.

Como resultado de estas reacciones un ion de la disolución ($\mathbf{B}^-$ o $\mathbf{B}^{+)}$ sustituye al contraión ($\mathbf{A}^-$o $\mathbf{A}^+$) fijado sobre el cambiador. En estas condiciones la estructura física del cambiador se mantiene, aunque se pueden producir cambios de dilatación.

5.1. NATURALEZA DE LOS MATERIALES INTERCAMBIADORES DE IONES

Como ya se ha dicho, en líneas generales se distingue entre intercambiadores catiónicos y aniónicos. Existen diferentes tipos de materiales capaces de actuar como cambiadores

Intercambiadores inorgánicos.

Las arcillas, minerales alumino-silicatos, zeolitas, son cambiadores catiónicos naturales, que poseen en su estructura laminar cargas negativas que les permiten retener cationes que son iones móviles. Esta propiedad de las arcillas hace que sean el material del suelo responsable del mantenimiento del equilibrio iónico, la reserva de iones metálicos cuya presencia en el suelo es esencial para la vida de las plantas.

Otros materiales inorgánicos artificiales capaces de actuar como cambiadores de iones son algunas sales como ciertos hexacianoferratos, hidróxidos como los de circonio o estaño, molibdatos y algunos sulfuros.

Intercambiadores orgánicos

A este grupo pertenecen la mayor parte de los cambiadores de uso general. Algunos materiales naturales, biopolímeros como las celulosas pueden actuar como cambiadores

de iones. Los cambiadores orgánicos sintéticos, conocidos como **resinas de intercambio iónico**

6. RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Son pequeñas sustancias granuladas insolubles las cuales tienen en su estructura molecular radicales ácidos o básicos que pueden ser intercambiados. Los iones positivos o negativos fijados en estos radicales serán reemplazados por iones del mismo signo en solución en el líquido en contacto con ellos. El intercambio iónico es completado sin deteriorización o solubilización Cambiando el número total de iones en el líquido antes del intercambio. Hoy en día, las sustancias de intercambiadores de iones son usadas casi exclusivamente sobre el nombre de resinas.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

El entrecruzamiento confiere a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad. El grado de entrecruzamiento es un factor importante de controlar ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina, sino también su capacidad de hincharse (swelling) y de absorber agua.

El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchandolos y abriendo, por tanto, la estructura. A simple vista, se observa un aumento en el volumen que ocupa la resina. El proceso de swelling favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales. Como inconveniente, el aumento de tamaño de la resina puede dar problemas de exceso de presión si la resina está empaquetada en una columna y también, que la resina sufra procesos de hinchado y desinchado puede, con el tiempo, afectar a la estabilidad mecánica del polímero.

Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red

- *Tipo gel*: Tambien conocidas como resinas microporosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del

porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina.
Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disolución acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitira la difusión de iones de gran tamaño.

- *Resinas macroporosas*: o de tipo de unión cruzada suelta También llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actua interponiendose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación area/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macroreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio. Poseen porosidad artificial adicional la cual es obtenida por la adición de sustancias diseñadas para esta proposición
- *Resinas isoporosas*: Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste mas bajo que las resinas macroporosas.

T*ipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional*

- *Resinas catiónicas de ácido fuerte*: Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, -SO3H
- *Resinas catiónicas de ácido debil*: El grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.
- *Resinas aniónicas de base fuerte*: Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R4N+.
- *Resinas aniónicas de base debil:* Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, -NH2, secundaria, -NHR, y terciaria, -NR2. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.
- *Resinas quelatantes*: En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones

metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fosforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demas es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido debil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta

6.1. PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

6.1.1. Capacidad de la resina

La capacidad es una de las características más importantes de un cambiador de iones. Se define como el número de grupos funcionales por unidad de masa o volumen del cambiador; indica la cantidad de contraiones que puede retener el cambiador. Normalmente se expresa en miliequivalentes de contraión por gramo de resina (meq/g) seca o por cm3 de un lecho cambiador.

Para cambiadores catiónicos la forma de referencia es H^+ y para aniónicos Cl^-. La capacidad de una resina se expresa como:

$$Cs = \frac{\text{miliequivalente de ión cambiable}}{\text{gramo de resina seca}}$$

Puesto que es difícil secar totalmente las resinas, debido a su afinidad por el agua, muchas veces se prefiere determinar la capacidad de la resina secada al aire.

La capacidad de cambio de una resina se determina mediante volumetría ácido-base.

6.1.2. Equilibrio de cambio iónico

La reacción de cambio entre la resina y la disolución tiene lugar mediante un equilibrio, pudiéndose por tanto aplicar a esta reacción las mismas leyes que rigen los equilibrios.

Supongamos una reacción de cambio catiónico:

$$n\,R^-\text{-}X^+ + M^{n+}{}_s \leftrightarrow R_n^-\text{-}M^{n+} + n\,X^+{}_s$$

La constante termodinámica del equilibrio será:

$$K^{M}{}_x = \frac{(R_n^-\text{-}M^{n+})\,(X^+)_s{}^n}{(R^-\text{-}X^+)^n\,(M^{n+})_s}$$

Esta constante se denomina también coeficiente de selectividad, cuyo valor medirá el comportamiento (afinidad) de un ion en disolución, $\mathbf{Mn^+}$, respecto a la resina en una forma determinada, $\mathbf{R^- - X^+}$.

De la misma manera será considerado un equilibrio de cambio aniónico, definiéndose el correspondiente coeficiente de selectividad de un anión en disolución frente a un determinado intercambiador.

Se define el coeficiente de distribución **(D)** de un ion **M** sobre un cambiador como el cociente entre la concentración de **M** en la resina y la concentración de **M** en la disolución:

$$D^M = \frac{(M)_{Res.}}{(M)_{Sol.}}$$

Que está relacionado con el valor del coeficiente de selectividad:

$$D^M = K^M{}_x \frac{(X)^n{}_{Res.}}{(X)^n{}_{Sol.}} = K^M{}_x \cdot A$$

Donde **A** es el valor del cociente de las concentraciones de **X** en la disolución y en el cambiador respectivamente. El valor de $\mathbf{(X)_{Res}}$ se puede considerar constante e igual a la capacidad de la resina. También $\mathbf{(X)_{Sol}}$ será una constante ya que siempre existirá gran exceso de iones en disolución; por tanto **A** se considera una constante.

El coeficiente de distribución no proporciona por sí mismo ninguna información acerca de la proporción de un ion absorbido o no por una resina. Para determinar esta proporción debe tenerse también en cuenta la cantidad de resina (g, en gramos) y el volumen de la disolución (V, en mL) puestos en contacto. Así, el valor del coeficiente de distribución de un ion **M** sobre un intercambiador, en unas condiciones determinadas se calculará determinando la cantidad de **M** que es retenido por gramo de resina puesto en contacto con un volumen medido de disolución que contiene una concentración conocida de **M**:

$$D^M = \frac{\text{mmoles de M/g. de resina}}{\text{mmoles de M/ml de disolución}}$$

6.1.3. Selectividad:

Propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ión que por otro. La selectividad de una resina por un ión determinado se mide con el coeficiente de selectividad K

La selectividad depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño

La selectividad de un cambiador es una medida de la afinidad diferencial de las resinas hacia una serie de iones.

Depende de la naturaleza de los iones a ser intercambiados, de la naturaleza del cambiador y de la composición de la disolución.

En líneas generales, en concentraciones moderadas de soluciones acuosas, estará más fuertemente retenido un ión:

1) Cuanto mayor sea su carga

$Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$ $Cl^- < SO4^{2-} < PO4^{3-}$

2) En igualdad de carga, para cambiadores fuertes, la afinidad será mayor cuanto menor sea el radio del ión hidratado.

$Li^+ < H^+ < Na^+ < Rb^+ < Cs^+$ $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

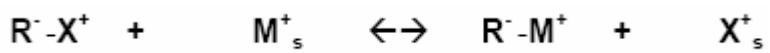
$Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$

6.1.4. Equilibrio de cambio iónico en presencia de agentes acomplejantes

Cuando en la disolución se encuentra un agente acomplejante **L** con el que el catión **M,** que va a ser intercambiado, puede formar complejo, el equilibrio de cambio iónico se va a ver afectado por la concentración de ligando, la constante de formación del complejo y la carga de dicho complejo.

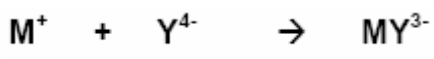
Resina catiónica

1) El equilibrio de cambio iónico en ausencia de agente acomplejante será:



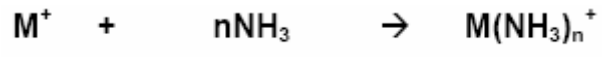
El catión **M+** es retenido por la resina.

2) En presencia de un ligando que forma complejo negativo con el ión metálico (por ejemplo AEDT, Y^{4-}):

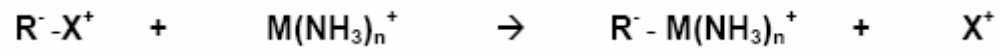


El complejo no es retenido por la resina pues tiene carga negativa

3) En presencia de otro agente complejante que forma complejo positivo con el ion metálico (por ejemplo NH3):



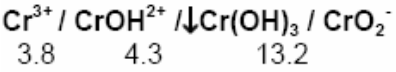
El complejo al tener carga positiva es retenido por la resina catiónica. La reacción de intercambio que tiene lugar es:



6.1.5. Influencia del pH en el equilibrio de cambio iónico

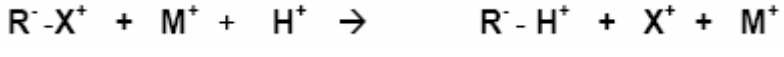
El valor del pH en que se lleva a cabo una experiencia de cambio iónico puede afectar, tanto a los iones en disolución como a la resina intercambiadora.

El pH afecta a los iones a intercambiar, ya que la forma en que se encuentran en disolución puede estar sujeta a equilibrios de hidrólisis. Por ejemplo, el ión Cr^{3+} se encuentra en disolución formando las siguientes especies, dependiendo del pH:



- A pH < 3.8 el **Cr^{3+}** está como tal y puede ser retenido en una resina catiónica.
- A 3.8 < pH < 4.3 el Cr3+ está como **$CrOH^{2+}$** por lo que también puede ser retenido por una resina catiónica.
- A 4.3 < pH < 13.2 el **Cr^{3+}** está en forma neutra, por lo que no se produce reacción de cambio iónico ni con una resina aniónica ni con una catiónica.
- A pH > 13.2 el **Cr^{3+}** está formando una especie negativa, por lo que no será retenido en una resina catiónica y si sobre una aniónica.

En disoluciones fuertemente ácidas, los **H+** se retienen en la resina catiónica impidiendo que puedan hacerlo otros cationes en menor concentración en la disolución:



Lo mismo ocurre para una resina aniónica en un medio fuertemente alcalino:

6.2. VIDA ÚTIL DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Probablemente es un poco complicado percibir la resina de intercambio iónico como un "Plástico Reactivo". La mayoría de nosotros pensamos en plástico como una sustancia inerte que no puede ser afectada por la corrosión (oxidación) o deteriorada. Como quiera que sea, la resina se oxida y rompe con el tiempo y uso. Observaremos que les sucede química y físicamente a las resinas con el tiempo.

Las cadenas eslabonadas cruzadas juegan un importante papel en la operación de la resina. El nivel de crosslinker (cadenas cruzadas)en el caso de resinas de suavización tiene un rango del 6 al 10% de divinil benceno DVB, con niveles típicos del 8%. Si las cadenas cruzadas se incrementan el polímetro estará más restringido y este no se dilatara mucho. Las resinas son físicamente más resistentes y más compactas. A niveles mas elevados de cruzamiento, se tendrá menor cantidad de agua en la esfera por lo tanto mayor capacidad por unidad de volumen. Altos niveles de cruzamiento en las cadenas, la resina tiene alta densidad y subsecuentemente despliega mayor selectividad con la dureza en comparación con el sodio, además estas resinas tienen mayor resistencia a deformación térmica y puede ser empleada a altas temperaturas.

El grado de cruzamiento de las cadenas es bueno pero como muchas cosas en la vida mucho es malo. La resina con alto grado de cruzamiento en sus cadenas (crosslinking) tienen menor humedad o capacidad de contención de agua, por lo tanto los caminos de entrada y salida en las esfera están mas congestionados. La cinética y el intercambio son más lentos y la regeneración es mas difícil, particularmente en agua fría. Estas resinas presentan baja capacidad de operación y baja eficiencia. Por el otro lado, bajos niveles de cruzamiento en las cadenas produce resina con alta humedad y estructuras más abiertas. Resina con menor cruzamiento de las cadenas ofrece una selectividad de dureza adecuada, se regenera bien y es bastante eficiente.

6.2.1 Fuentes de Oxidación

En años recientes se ha puesto mayor atención en los métodos de desinfección empleados en el agua municipal. El cloro permanece como caballo de batalla, pero su reacción con productos orgánicos y sus sub productos puede formar productos clorinados llamados trialometanos (THMs), esto son considerados tóxicos. La estabilización del cloro mediante la adición de Amonio (NH3) produce cloraminas que son menos reactivas pero esto obliga a emplear en general unas dos o tres veces mas cloro.

La exposición continua con altos niveles de cloro (por arriba de 1 ppm) acelerara la velocidad del proceso de oxidación teniendo como resultado un mayor ataque y degradación de la resina. En general empleando la regla de Thumb es el numero 10 dividido entre el nivel de cloro (expresado en ppm) predice la vida de la resina en años. Ejemplo; 1.5 ppm de cloro (10/1.5)= 6.7 años. Con la presencia de niveles más altos de cloro, el tiempo de vida garantizado en la resina es cuestionable. La presencia de fierro o cobre en el agua de alimentación incrementa el efecto de oxidación del cloro, antes de instalar un suavizador el distribuidor debe de considerar si hay señales de fierro o cobre y tratar de determinar en donde se contamina el efluente de alimentación al equipo, si es antes o dentro del sistema..

6.2.2. El Proceso de envejecimiento

La edad de la resina, esta comienza a tener un incremento en el contenido de humedad (su dilatación) debido al ataque de oxidación en las cadenas entrelazadas, estas comienzan a debilitarse. El efecto físico y la tensión osmótica comienzan a romper la resina produciendo partículas finas, estas partículas salen del sistema en los retrolavados en cada regeneración, generando una disminución en la capacidad total. La resina remanente probablemente ocupe el mismo volumen debido a la dilatación, por lo tanto el desgaste probablemente no se note muy fácilmente tan pronto. Con un decrecimiento en la capacidad, la eficiencia de la sal decrece y por lo tanto los costos de operación se incrementan. 10 años de operación y después de tratar algunos millones de galones de agua clorada, el porcentaje de humedad puede haberse incrementado a un 60% o más. La capacidad de retención de humedad esta muy vinculada con el nivel de entrelazamiento de las cadenas y con la capacidad de la resina, incluso algunos fabricantes de resina miden la vida útil residual de la resina mediante un sencillo monitoreo de la humedad como se puede ver en la figura 6.1

Fig 6.1 Relación Entre La Capacidad De Retención De Humedad, El Aparente Porcentaje De Entrelazamiento De Las Cadenas Con La Vida Útil Esperada.

En el ejemplo de los 10 años de operación, la capacidad ha decaído a 1.4 meq/ml (29 kgr/pie$_3$), una perdida del 30% (Ver Tabla 6.1).

Edad (años)	% Hum.	Capacida Total seco meq/gm	mojado meq/ml	Cap. volum. (%)	densidad gms/ml	Expansión (%) Oxid.	Ca-Na
0	48.7	4.55	1.94	-	0.837	-	1.8
1	49.0	4.55	1.94	-	0.832	0.8	2.3
3	50.5	4.50	1.85	4.64	0.824	5.6	6.3
9	57.1	4.45	1.54	21.1	0.806	16	8.6
11	61.1	4.48	1.38	29.4	0.793	32	10.5
13	66.9	4.46	1.13	41.8	0.749	33.2	12.7

Tabla 6.1. Efectos De Oxidación En La Resina

.

6.2.3. Resinas Viejas tienden a trabajar mas duro.

El costo anual de operación de la resina se va a incrementar en el tiempo mientras que la resina se observa que esta haciendo un menor trabajo (mayor fuga). La tensión puesta en la resina se incrementa. La resina Nueva se dilata como un 1.8 %: nuestra resina vieja del ejemplo se dilata como el 10%, esto causa una mayor fatiga en la estructura y por lo tanto mayor tendencia a fracturarse. La densidad ha caído de .837 gramos por mililitro (gm/ml) a .793 gm/ml, por lo que el mismo flujo de retrolavado arrastra mas resina con finos mas grandes. La resina nueva puede resistir como 300 gramos de fuerza antes de ser aplastado en cambio la resina vieja se romperá a 130 gramos. Para 10-20 gpm/ft2 flujos típicos para suavizadores residenciales, la resina vieja el doble de caída de presión que la resina nueva.

Si nuestra resina de 10 años fuera un empleado de tu compañía te vas a quejar de que el se esta volviendo viejo y esto lo va a volver menos productivo, menos eficiente, menos tolerante, mas demandante, mas resistente al cambio y demandará mayor salario. Si este fuera tu empleado que deberías de hacer?

Aunque la resina de un suavizador nunca muere, hay un punto cada 10 a 15 años en una aplicación típica residencial, con menos de 1 ppm de cloro, esta debe de ser reemplazada.

Para instalaciones comerciales con regeneraciones frecuentes, 8 a 10 años de vida opera a un 80% de su capacidad inicial, con un ligero incremento en costo de operación. Los sistemas Industriales son normalmente diseñados con flujos mas conservadores y a menores fugas en el diseño, empleando resinas de grado industrial (mayor porcentaje de entrelazamiento en las cadenas) para uso industrial. el costo es un poco mayor pero de 8

a 10 años la vida útil de la resina se puede mantener buena eficiencia en sus características y operación .

7. INTERCAMBIO IÓNICO EN COLUMNA

Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico. El intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar.

El proceso global consta de varias etapas las cuales describiremos brevemente a continuación.

7.1. ETAPAS DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO EN COLUMNA

*Empaquetamiento de la columna***:** Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna evitando la formación de bolsas de aire entre sus partículas para así obtener un lecho uniforme. Esta operación se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas y para provocar el fenómeno de swelling. El swelling puede causar graves problemas si tiene lugar una vez el intercambiador se encuentra confinado en la columna y no se ha dejado espacio suficiente para alojarlo una vez ha incrementado su volumen.

Acondicionamiento del intercambiador: Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraión un grupo OH- y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ión Cl-.

En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraión de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ión que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada, debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada

Etapa de carga: En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Las condiciones de operación (velocidad de flujo, pH de la disolución etc) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad.

Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como breakthrough, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo. Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación

*Etapa de regeneración***:** La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una disolución concentrada en el ion originariamente asociado al intercambiador (por ejemplo, un ácido mineral para una resina ácida fuerte). Esta etapa es importante en el proceso de intercambio iónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente.

Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo.

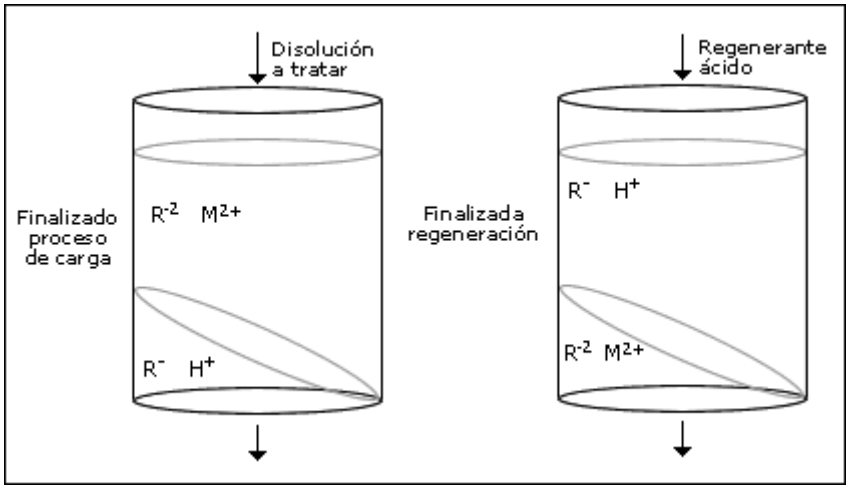
La regeneración tiene dos inconvenientes importantes:

- El gasto económico en regenerante. Puede reducirse reutilizándolo hasta que pierda su eficiencia aunque esta opción tampoco es del todo económica ya que implica establecer unas condiciones para su almacenaje.
- La generación de residuos, ya que después de regenerar el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas generalmente muy concentradas en metales que deben ser tratadas o eliminadas.

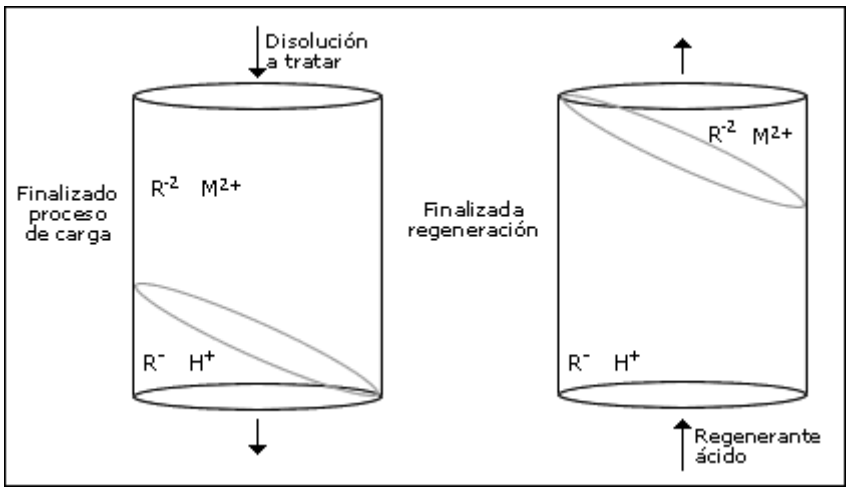
7.2. MODOS DE OPERACIÓN EN EL INTERCAMBIADOR IÓNICO EN COLUMNA

En los procesos de intercambio iónico en columna se puede trabajar de dos modos:

1. Las disoluciones de carga y de regeneración se introducen siempre por la parte superior de la columna.



2. El regenerante se introduce en dirección opuesta a la disolución de carga, es decir, por la parte inferior de la columna. Este proceso de denomina, proceso en contracorriente



El procedimiento más habitual es el primero, ya que supone un equipamiento más barato que el segundo. No obstante, este modo de operación utiliza el regenerante menos eficientemente que el proceso en contracorriente. En éste, al pasar el regenerante de abajo a arriba, se fluidiza el lecho de intercambiador, de manera que se aumenta la superficie de contacto, la regeneración es más rápida y se necesita menos volumen de regenerante.

8. APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE INTERCAMBIO IONICO

Los procesos de intercambio iónico se aplican en hidrometalurgia en la recuperación y concentración de metales valiosos, como cobre, uranio y cromo, así como en procesos

especiales que emplean resinas de intercambio iónico selectivas para la recuperación de oro, platino y plata.

El empleo de resinas de intercambio iónico es una posible solución al tratamiento de efluentes procedentes de la industria de refinado de metales. La acumulación de metales pesados en el medio ambiente es un serio problema para la salud debido a su alta toxicidad, su capacidad de acumularse en los tejidos y, además, que no son biodegradables. Esta situación ha generado una serie de regulaciones en cuanto a emisiones de metales tóxicos al entorno, que han obligado a la industria a conceder una gran importancia al control de sus efluentes.

En las aguas naturales también hay una pequeña fracción de iones hierro y manganeso, cuya presencia es indeseable ya que pueden manchar los tejidos, formar depósitos en tuberías, tanques u otros elementos, así como inducir su corrosión. Estos iones pueden eliminarse mediante intercambio iónico, pero este proceso tiene ciertas limitaciones ya que ambos iones pueden precipitar en la superficie de la resina.

Para eliminar los aniones responsables de la alcalinidad del agua se utilizan resinas aniónicas de intercambio, generalmente en forma cloruro, de modo que se intercambian los aniones del agua por el cloruro de la resina. Otro proceso posible es emplear una resina débilmente ácida.

Eliminación de nitratos

El uso excesivo de fertilizantes, el estiércol y los efluentes procedentes de explotaciones ganaderas son los responsables de la contaminación del agua por el anión nitrato NO3-. La presencia de cantidades elevadas de este anión en el agua potable pueden provocar graves problemas en bebes menores de 6 meses (síndrome del niño azul) La eliminación de este anión se puede realizar mediante resinas de intercambio aniónico en forma cloruro.

Eliminación del ión amonio

Las aguas residuales vertidas por industrias, redes de alcantarillado y producidas en procesos agrícolas y ganaderos son las responsables de la presencia del ión amonio en lagos, ríos y, a la larga, en pozos de agua potable. La presencia de amonio en el agua reduce la concentración de oxígeno disuelto necesario para la vida acuática y acelera la corrosión de metales y materiales de construcción.

Para la eliminación de amonio mediante intercambio iónico, además de las resinas catiónicas convencionales, se emplean también intercambiadores iónicos inorgánicos. Las zeolitas, por su selectividad a este catión, son el material de elección en la

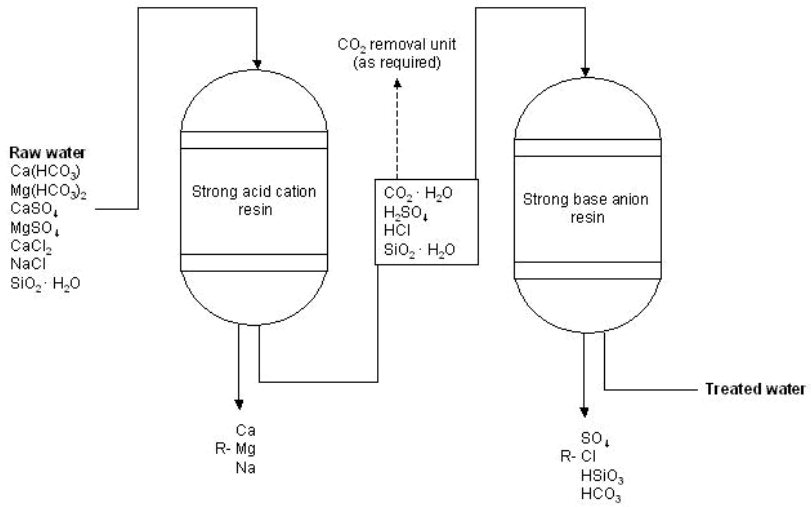
fabricación de filtros para eliminar amonio del agua, tanto en piscifactorías como en acuarios.

8.1. SISTEMAS DE RESINA CATIÓNICA DE ÁCIDO FUERTE + ANIÓN BÁSICO FUERTE

Estos sistemas consisten en dos vasijas, una conteniendo una resina de intercambio catiónico en forma de protones (H^+) y la otra conteniendo una resina aniónica en forma hidroxilos (OH^-) (ver dibujo de abajo). El agua fluye a través de la columna catiónica, con lo cual todos los cationes son sustituidos por protones. El agua descationizada luego fluye a través de la columna aniónica. Esta vez, todos los cationes cargados negativamente son intercambiados por iones hidroxilo, los cuales se combinan con los protones para formar agua (H_2O).

Estos sistemas eliminan todos los iones, incluyendo la sílice. En la mayoría de los casos se aconseja reducir el flujo de iones que se pasan a través del intercambiador iónico por medio de la instalación de una unidad eliminadora de CO_2 entre las vasijas de intercambio iónico. Esto reduce el contenido de CO_2 a unos pocos mg/l y ocasiona una reducción subsiguiente del volumen de la resina aniónica de base fuerte y en los requerimientos de regeneración de los reactivos.

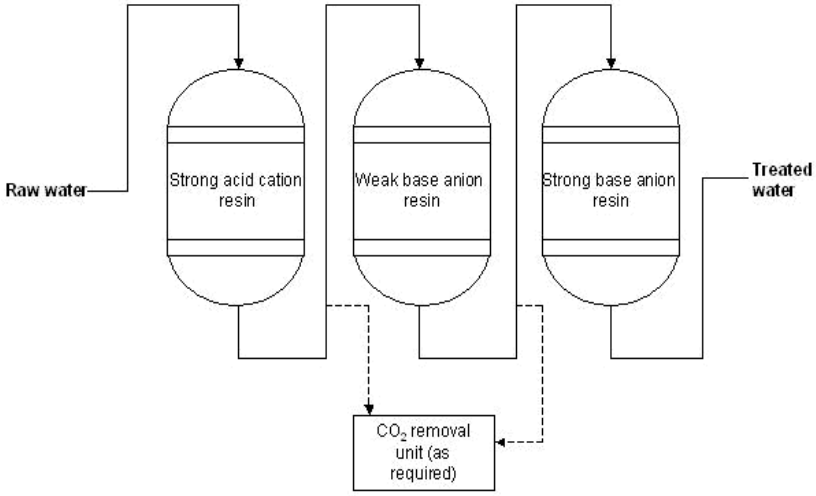
En general el sistema de resina de catión ácido fuerte y anión básico fuerte es el método más simple y con él se puede obtener un agua desionizada que puede ser usada en una amplia variedad de aplicaciones.



8.2. SISTEMAS DE RESINA CATIÓNICA ÁCIDO FUERTE + ANIÓNICA BÁSICA DÉBIL + ANIÓNICA BÁSICA FUERTE

Esta combinación es una modificación del anterior. Proporciona la misma calidad de agua desionizada, a la vez que ofrece ventajas económicas cuando se trata agua que

contiene elevadas cantidades de aniones fuertes (cloruros y sulfatos). El subtítulo muestra que es sistema está equipado con un intercambiador aniónico básico extra débil. La unidad eliminadora de CO_2 opcional puede ser instalada tanto después del intercambiador catiónico, como entre los dos intercambiadores aniónicos (ver dibujo de abajo). La regeneración de los intercambiadores aniónicos se realiza con una disolución de sosa cáustica (NaOH) pasándola primero a través de la resina de base fuerte y luego a través de la resina de base débil. Este método requiere de menor cantidad de sosa cáustica que el método descrito anteriormente porque la disolución regeneradora que queda después del intercambiador aniónico de base fuerte es normalmente suficiente para regenerar completamente la resina de base débil. Lo que es más, cuando la materia prima contiene una proporción elevada de materia orgánica, la resina de base débil protege la resina de base fuerte.



La tecnología de intercambio iónico se emplea en muchos procesos de la industria alimenticia. Además de las aplicaciones ya comentadas como la purificación del agua (proceso esencial en la industria de la cerveza), los intercambiadores iónicos se utilizan para desmineralizar líquidos azucarados y jarabes, controlar la acidez, olor, color, sabor y contenido en sal del alimento y también para aislar o purificar un aditivo o un componente del alimento.

Con todo el conocimiento electroquímico y analítico se puede analizar experiencias realizadas por investigadores en todo el mundo, comparando las técnicas electrolíticas y poniendo énfasis en la recuperación de algunos metales preciosos; tal es el caso del oro, platino, etc

9. ARTICULOS PUBLICADOS SOBRE LA APLICACIÓN DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

9.1. ARTICULO # 1: EXTRACCIÓN DE ORO, COBRE Y ZINC, CON UNA RESINA DE INTERCAMBIO IONICO A PARTIR DE SOLUCIONES DE YODO - YODURO

En este trabajo se reportan resultados obtenidos en un estudio comparativo de la extracción de oro, cobre y zinc con la resina IRA400 a partir de soluciones de yodo-yoduro. La extracción de los complejos cobre-yoduro y zinc-yoduro resultó ser significativa en tiempos relativamente largos (60 minutos). Por otro lado, la extracción del complejo oro-yoduro dio un valor relativamente alto en 15 minutos. La concentración inicial del complejo metal-yoduro afectó la extracción del complejo cobre-yoduro. Los datos de cinética inicial se ajustan aceptablemente a la ecuación de velocidad de primer orden, indicando además que la rapidez de extracción varía en la secuencia Au>Cu>Zn. Con base en estas observaciones se concluye que en tiempos relativamente cortos, del orden de los 15 minutos, el complejo oro-yoduro pudiera ser aproximadamente extraído, con una razonable competencia de los complejos cobre-yoduro y zinc-yoduro.

El proceso predominante para la recuperación primaria de oro y plata a escala mundial es la cianuración. Actualmente este es el proceso más efectivo y económico para el tratamiento de una gran variedad de minerales portadores de oro. Sin embargo, algunas características y desventajas del proceso de cianuración sugieren el desarrollo de procesos de extracción alternativas., entre los cuales se encuentra la lixiviación con soluciones de yodo-yoduro.

El uso de soluciones yodo-yoduro para la extracción de oro tanto a partir de fuentes primaria como secundarias se conoce desde hace algún tiempo. Sin embargo, comparativamente pocos trabajos han sido orientados a la pregunta de cómo se recupera el oro por carbón activado en soluciones de yoduro encontrado que el carbón además de extraer el oro también se le observa una adsorción significativa de yodo. También se estudio la adsorción de oro cobre carbón activo en soluciones de yoduro desarrollando un modelo científico según el cual la difusión a través de la capa límite tiene el efecto

más significativo, se reporto algunos resultados relativos a la extracción de oro con resinas de intercambio iónico en soluciones de yoduro.

9.1.1. Desarrollo Experimental de la Recuperación Del Oro A Partir De Una Resina Amberlite Ira400 (Oh)

En esta investigación se utilizó la resina Amberlite IRA400(OH). Las soluciones fueron preparadas disolviendo 0.01 g de polvo metálico en 250 ml de solución lixiviante la cual a su vez se preparó disolviendo KI Y12 en proporción de 2 a 1 durante una hora y, después de lo cual se procedió a filtrar. Para preparar esta soluciones se empleó agua desionizada, a 25ºC. A partir de estas soluciones se prepararon diluciones con concentraciones predeterminadas. Se pesó 1 g de resina y se hidrató por 15 minutos en un agitador mecánico y después de separar el exceso de agua se le adiciona la solución cargada procediendo así como la prueba de extracción. Se tomaron muestras de solución cada 5 minutos durante 1 hora con reposición de volúmenes de solución lixiviantes medición de pH en el mismo intervalo. Las concentraciones de oro, cobre y zinc en las muestra, fueron determinadas por espectofometría de absorción atómica en un aparato Perkin - Elmer modelo 3110.

9.2. ARTICULO #2: COMPARACIÓN DE TRES TÉCNICAS DE SEPARACION Y RECUPERACIÓN DE METALES DE RESIDUOS LIQUIDOS (NEUTRALIZACIÓN, ELECTRODIALISIS E INTERCAMBIO IONICO)

Los efluentes industriales son uno de los factores principales de la contaminación debido a las industrias de metal y derivados. Otra clase de efluentes se produce al lavar la bentonita usada como tierra blanqueadora activada con ácido sulfúrico para blanquear aceite de mesa. El desecho contiene grandes cantidades de Al y Fe y otras impurezas tales como Ca, Mg, Na, Pb, y H^+ y SO_4^{-2} del tratamiento con ácido sulfúrico. Tratamiento que involucra activación ácida conduce a la acumulación de grandes cantidades de líquidos y basuras cuasi-solidas con alto contenido de metales pesados, lo cual puede dañar el ambiente. Estos desechos se producen en forma de soluciones ácidas. Hoy en día, la tecnología usada requiere métodos más avanzados para procesar los efluentes antes de su reciclaje o descarga en el ambiente. En general, técnicas de separación, purificación y la recuperación con membranas, uso de membrana líquida, electrodiálisis, electrodesionización, etc. se han utilizado como procesos limpiadores que pueden quitar alguna de las especies presentes en la

alimentación o mejoran su impregnación a través de la membrana después de la modificación de las propiedades de la membrana del intercambio iónico (Tanaka y Seno, 1981; Mizutani, 1990; Siali yGavach, 1992; Chapotot et al., 1994; Zezina et al., 1998; Amara y Kerjoudj, 1999).

Un estudio experimental se ha hecho en la separación y la recuperación de algunos metales de residuos líquidos. Tres métodos (es decir neutralización clasica, electro diálisis e intercambio de iónico) fueron utilizados y comparados. La eficacia de la purificación fue determinada en todos los casos del tratamiento.

9.2.1. Neutralizacion

Fue encontrado que el tratamiento clásico de neutralización causa la formación de una cantidad grande de lodo, constituida principalmente de $Al(OH)_3$, de $Fe(OH)_3$ y del $CaSO_4$. Diez gramos del sólido fueron formados usando 1 L del efluente tratado.

Si el agua no tiene la suficiente alcalinidad, para que la hidrólisis pueda continuar hasta completarse, debe agregarse un hidróxido para neutralizar el ácido sulfúrico formado. En las aguas alcalinas ocurre la reacción entre el sulfato alumínico y el carbonato ácido de calcio de acuerdo a la ecuación química:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\ Ca(HCO_3)_2 <===> 2\ Al\ (OH)_3 + 3\ CaSO_4 + 6\ CO_2$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\ Ca(HCO_3)_2 <===> 2\ Fe\ (OH)_3 + 3\ CaSO_4 + 6\ CO_2$$

La precipitación química de un metal en solución mediante un reactivo adecuado esta determinado principalmente por los siguientes factores:

- La cinética del proceso
- La composición del efluente
- El flujo de efluente a tratar

La cinética del proceso de precipitación química a su vez depende de variables como la concentración, temperatura. Además de Las condiciones del proceso como la dosificación del reactivo precipitante y la agitación del sistema para lograr reacción uniforme en toda la masa reaccionante.

La cinética del proceso permite deducir el tiempo de residencia necesario para que un volumen de efluente igual al volumen del recipiente reaccione a producto hasta una determinada fracción convertida.

La composición del efluente influye en el proceso debido a que diferentes metales disueltos necesitaran diferente concentración de reactivo precipitante conforme a su producto de solubilidad haciendo que no todos precipiten uniformemente.

El flujo del efluente es un dato para el diseño del equipo necesario en un determinado sistema de precipitación química, el otro dato es el tiempo de residencia que se obtiene de la cinética del proceso.

Pero la precipitación química puede ser un proceso eficiente hasta ciertos valores de la concentración remanente y para seguir precipitando se necesitaría de otra etapa de precipitación con lo que se incrementan los costos y el tiempo de procesamiento, se plantea entonces una operación de adsorción para la solución remanente que permita lograr el objetivo propuesto.

En este trabajo, un tratamiento clásico típico es examinado por la adición de cantidades calculadas de $Ca(OH)_2$ al efluente. Entonces, la concentración de iones no en la forma de lodo alcalino después de la precipitación química es determinada. La masa del lodo obtenida después de filtrar se calcula en función del pH según el diagrama del reparto. La neutralización de una gran cantidad de efluente requiere grandes depósitos de descarga para almacenar los sólidos.

9.2.2. Otras Alternativas (Electrodiálisis)

Para tratar el efluente sin la formación del lodo, la electrodiálisis fue probada. Este proceso permite la separación simultánea de metales y la concentración de ácidos de soluciones acuosas diluidas de la composición acomplejada. Además de la influencia de densidad de corriente, el pH y la conductividad de la solución tratada fueron examinados. En la electrodiálisis el proceso era eficiente para el retiro de aniones monovalentes tales como Cl^- y $NO^{3\ -}$ del efluente usando un selectivo monovalente membrana del intercambio de aniones. El aumento de la densidad corriente causa un aumento de la eficacia. Finalmente, una resina del intercambio catiónico modificado por la adsorción del tetrabutilamonio o el polietilenamina en su superficie fue utilizado y comparado a la resina sin modificar y los dos métodos de tratamiento citados arriba. La modificación de la superficie de la resina permitió la separación de la especie según su valencia e hidratación. Los cationes con altas valencias eran fijos en la resina modificada por tetrabutilamonio, mientras que transición los metales fueron

conservados por la vinculación del quelante con el polietilenamina fijado en la resina modificada por este polielectrólito. La ciencia 2002 de D Elsevier B.V.

En general, la electrodiálisis implica un medio ácido que favorece el transporte del protón en comparación a otros iones. Solo algunos cationes pueden ser transferidos libremente cuando su movilidad es alta y, consecuentemente, esta técnica parece totalmente ineficaz debido a la competencia entre los iones y el flujo predominante del ion de hidrógeno. Sin embargo, neutralización de efluentes y concentración de ácidos en el compartimiento del concentrado se puede alcanzar completamente por electrodiálisis cuando la densidad corriente es alta (usando una membrana de resistencia baja) y la duración del experimento es larga.

9.2.3 Intercambio Ionico

Por lo tanto, el tratamiento de intercambio iónico parece ser preferido frente a los otros dos procesos, porque la no formación de lodo ocurrirá y la separación de iones se puede alcanzar según las condiciones de afinidad y de funcionamiento de la resina. Además, la modificación de la resina de intercambio catiónico por adsorción y/o intercambio de surfactantes o de polielectrólitos da mejores resultados en lo referente a las características hidrofóbicas e hidrofílicas de la resina que resulta. Mucho trabajo se ha hecho referente a la afinidad de resinas y de métodos fáciles para determinar la acidez (Soldatov, 2000), intercambio (Borge et el al., 1997, 1998; Borge y Madariaga, 1997, 1999) o constantes de acomplejamiento (Antico et al., 1994; Ferreira et al., 1998; Trochimczuk, 1998; Pesavento et al., 1999). Las condiciones para la separación de metales pesados de corrientes líquidas se han encontrado (Matsusaki et el al., 1997; Iglisias et al., 1999; Bartosch et al., 2000). La modificación de las membranas de intercambio catiónico o aniónico fue investigado extensamente por Sata et el al. (1995, 199å, b) y Sata (2000). Explicaron la selectividad que cambiaba por el balance de HLB de las membranas resultantes. El comportamiento de una resina de intercambio catiónico parece ser casi igual.

En este trabajo, hemos examinado la posibilidad de purificar un efluente proporcionado de una fábrica situada en Maghnia (al oeste de Argelia). El residuo desechado después del tratamiento de la bentonita para blanquear el aceite de mesa, contiene una alta concentración de iones metálicos y ácidos (tabla 9.1). Además del tratamiento y de la electrodiálisis convencionales, una resina del intercambio catiónico fue utilizada en la forma sin modificar y, una forma modificada obtenida

por la fijación del poietilenamina y del tetrabutilamonio.

Tabla 9.1 composición de Efluentes

Ion	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}
Concentration (mg/L)	509	92.4	3.9	6.9	1.9	1.2	0.2	1136	258	430	8240	2707	55.6

9.2.4. Materiales

Una membrana del intercambio catiónico (CMV, cristal de Asahi Japón) que contiene grupos de ácido sulfonico en una matriz polimérica, y una membrana de intercambio de aniónico (ACS, Tokuyama Soda-Japón) que contiene grupos de amina cuaternaria en una matriz polimérica se utilizaron para la electrodiálisis. El grueso y la capacidad de intercambio iónico de ambas membranas, las cuales fueron medidas y proporcionadas por el fabricante, son dados en la tabla 9.2. Las membranas fueron pretratadas según tratamientos cíclicos (HCl, agua, NaOH) entonces se las sumergió en una solución 0.1-M de HCl por 24 h y finalmente aclarada con agua destilada.

Amberlite-200 (Aldrich-Chemie Steinhein), provista por Fluka, es una resina de intercambio catiónico fuerte macroreticular que contiene grupos sulfonicos fijados a un esqueleto del poliestireno. Tiene un tamaño de 20 - 50 mesh y fue obtenida en forma de Na^{+}. El contenido de agua es del 45%. Fue lavada antes de usar con ácido nítrico 0.2-M y entonces con agua destilada varias veces, filtradas, y finalmente lavada con agua doblemente destilada y mantenida totalmente hinchada. La resina hinchada fue pesada y después secada al aire para el trabajo experimental. La capacidad de intercambio fue determinada por medio de un potenciómetro, agregando cantidades conocidas de solución de hidróxido alcalino El valor obtenido es $1{,}8^{+}$. 0,15mmol $g^{-1.}$

Tabla 9.2. Algunas características de las membranas de intercambio catiónico y aniónico usadas en la electrodiálisis

Descripción	CMV	ACS
Cristal	Asahi Glass	Tokuyama Soda
Tipo	membrana permeable catiónica Fuertemente ácida	membrana permeable aniónica Fuertemente básica
Grueso (milímetro)	0.135	0.145
Resistencia del área (Ω/ cm^2) [a]	3.5	2.15
Capacidad de intercambio de ion (meq/g membrana mojada)	1.94	2.14
Numero de transporte	tNa > 0.92	$tCl^{-} = 0.98$
		$tSO_4^{2-} < 0.008$

a medido en la solución de NaCl 0.5 M.
b equilibrada con solución acuosa de 0.05 M. NaOH o HCl.
c basada en diferencia potencial de la membrana entre acuoso
soluciones del cloruro de sodio de M de las concentraciones 1 y 0.01.

9.2.5. Electrólitos

NaOH, H_2SO_4, K_2SO_4, HCl, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)$ 2 eran los productos analíticos de Fluka el yoduro (TBAI) es productos químicos orgánicos de Eastman producto (los E.E.U.U.).

9.2.6. Polietilenamina

En la tabla 9.3 están las características recogidas del principio de polietilenamina (PEI) usado en este trabajo. El valor del pKa fue determinado por el potenciometro aplicando El método modificado Henderson –Hasselbach. La medida de viscosidad de la solución de PEI fue realizada en un termóstato del agua con exactitud de 1 ± 1^0C usando un calibrador Ubbelohde suspendido en un viscosímetro de bulbo. La precisión del los tiempos de flujo eran ± 3 s

El grado del protonación, que es equivalente a el máximo de los átomos del nitrógeno protonados en grupos de etilenamina fue también determinado por un método potenciometrico (Amara, 1998).

Tabla 9.3 Algunas características del polietilenamina usadas en este trabajo

M.W.	pK_a	μ_{sp}	P.D.%
50 000	8.8	0.21	77

M.W. = peso molecular.

μsp = viscosidad específica (dL/g) a 25^0c.

P.D. = Grado de protonación

9.2.7. Aparatos

El esquema del aparato de la electrodiálisis es demostrado en la figura 9.1. La unidad completa consiste en cinco compartimientos entre dos electrodos hechos de materiales icorrosionables (titanio platinado). La membrana efectiva y el área de los electrodos fueron de 30 cm^2. Tres litros de efluente fueron provistos continuamente por una bomba peristáltica para alimentar el "compartimiento de diluato" (III). Los cinco compartimientos del electrodializador fueron alimentados igualmente desde el fondo a

la tápa. El compartimiento (I), 1000 ml de 0.05-M K_2SO_4 y el "compartimiento de concentrado" (II), 500 ml de 0.05-M H_2SO_4 fueron recogidos por separado.

El potencial entre los electrodos fue regulado por una fuente de alimentación lambda. Un amperímetro conectado en serie al circuito permite leer el valor de la densidad de corriente a través de las membranas; la diferencia de potencial en los extremos fue medida con un voltímetro de alta resistencia. La densidad de corriente límite fue determinada en las condiciones de tratamiento siguiendo la evolución del potencial en función densidad corriente. Una curva linear fue obtenida hasta cambiar la tangente, cerca de 700 –900 A/m^2.De esta manera, la densidad de corriente de trabajo se mantuvo por debajo de esté límite.

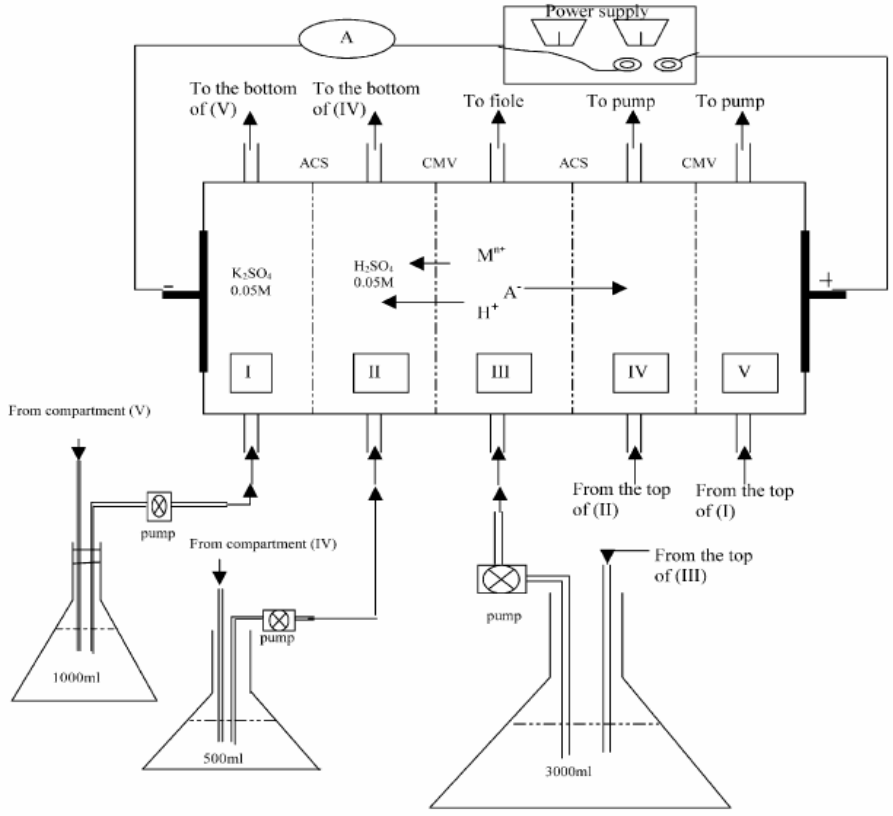


Fig. 9.1. Esquema del aparato de la electrodiálisis. Compartimientos (I y V) = aclarado: 1 L K_2SO_4 0.05 M; Compartimientos (II y IV) = concentrado: 0.5 L H_2SO_4 0.05 M; Compartimiento III = diluato: 3 L del efluente.

9.2.8. Analisis

El análisis de los iones metálicos (Cu, Cd, Mn, Pb) fue realizado usando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380, y para los iones metálicos (Ca, K y Na) se usó un Fotómetro de llama JenWey PFP7. La concentración de Cl^- fue determinada usando el método de Mohr con $AgNO_3$ como solución estándar. La

concentración de los iones SO_4^{2-} fue determinada por el método gravimétrico, donde se usó un solución estándar de $Ba(NO_3)_2$, la concentración de NO_3^- fue determinada por la absorción del complejo ácido sulfofénico a 430 nm usando un colorímetro UV visible V-350 JASCO, Las concentraciones de los iones Al^{3+} y Fe^{3+} por el acomplejamiento con el EDTA.

Las medidas de la conductividad fueron realizadas usando un conductivimetro Hanna 9200HI

9.2.9. Procedimiento De Modificación

Cinco gramos de la resina Amberlite-200 fueron sumergidos en 20 ml 0.05-M (2/5 agua, 3/5 alcohol) de la solución tetrabutilamonio iodado (TBAI) y agitado por un agitador magnético por 72 h. la característica hidrofóbica de la resina se incremento después de la introducción de estas cuatro cadenas butílicas adsorbidas y/o intercambiadas con el ion Na^+ contador-ion en la superficie. Por lo tanto, la selectividad para iones menos hidratados fue aumentada.

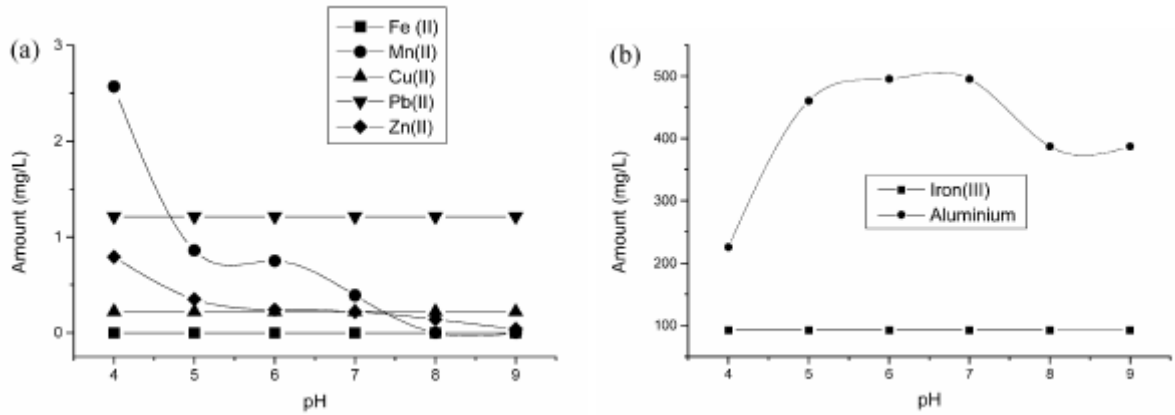


Fig. 9.2. Concentración de los compuestos precipitados de M (OH) x en función del pH (1 L del efluente tratado). (a) Cationes con concentración pequeña, (b) Cationes con alta concentración.

Los experimentos preliminares fueron realizados en orden para determinar las mejores condiciones de modificación. Concentración de TBAI, el tiempo de reacción para la fijación, la agitación y la relación agua/alcohol de la solución de TBAI fueron examinados.

Las condiciones antes mencionadas fueron conservadas para la modificación de la superficie de la resina, y la reducción de su tamaño de poro.

Entonces, la resina modificada fue insertada en una columna pyrex de 20 centímetros de altura y 1.5 centímetros de diámetro, y mantenido en agua hasta ser utilizado.

La modificación de la resina de intercambio catiónico con la polietilenamina (PEI) fue realizada siguiendo el mismo proceso que en el caso del TBAI, usando 20 ml de 2 g/l PEI (M.W. = 50.000).

9.2.10. Resultados Y Discusiones

a) Tratamiento Convencional (Neutralización)

Según los diagramas teóricos de equilibrio construidos para el Al, Fe, sistemas Mn-_ OH^-, con los datos entregados en Charlot (1969), observamos la distribución de los elementos del efluente como una función del pH obtenido agregando $Ca(OH)_2$. La fig. à y b entrega los resultados. Los iones Fe^{3+} se precipitan totalmente en la gama entera del pH estudiado. Bajo condiciones dadas, los iones Al^+ se precipitan progresivamente desde un pH 4 para alcanzar un máximo en la gama 5.5 <pH< 7, entonces, la precipitación disminuye debido a la formación de un complejo soluble de $Al(OH)_4^-$. En alrededor de un pH 7, aproximadamente 90% de aluminio están en la forma $Al(OH)_3$. Otros elementos los cuales se encuentran en concentraciones débiles permanecen casi totalmente en la forma de compuestos de hidróxido. En un pH 7, la cantidad de iones precipitados estaban en el orden: Fe(III)>Cu(II) ≅ Zn(II)>Mn(II)>Pb(II). La tabla 9.4 resume los resultados y la tabla 9.5 entrega la masa de cada elemento en forma de hidróxido en el caso del 1L de efluente tratado. El grado de purificación sera calculado por la Ecuación (9.1):

$$\text{P.E.}(\%) = \frac{[M^{n+}]_0 - [M^{n+}]}{[M^{n+}]} * 100 \qquad \text{Ec. 9.1}$$

Donde $[M^{n+}]_0$ y $[M^{n+}]$ representan las concentraciones de los iones del metal en el residuo y después del tratamiento, respectivamente. Se demuestra claramente que la cantidad más importante de los elementos que constituían el efluente fueron precipitados. Los cationes fueron precipitados en forma de hidróxido, y $SO4^{2-}$ en forma de $CaSO_4$ (Ca^{2+} proporcionado por el $Ca(OH)_2$). Alrededor de 10 g de sólido fueron obtenidos cuando se trato 1 L de efluente.

Tabla 9.4. Composición del efluente y de la eficiencia después de la precipitación en pH =7

Ion	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Concentration (mg/L)	48.7	2.3	0.3	0.4	0.2	0.9	0.1	1109	249	27.8	2472	2611	48.4
Purification extent (%)	90.4	97.5	93.0	94.3	91.7	24.8	63.6	2.4	3.5	93.5	70	3.5	12.9

Tabla 9.5. Masa del precipitado de hidróxido para 1 L de efluente

Species	Mass (g)
$Al(OH)_3$	1.3
$Fe(OH)_3$	0.17
$Fe(OH)_2$	0.006
$Mn(OH)_2$	0.011
$Zn(OH)_2$	0.0025
$CaSO_4$	8.17

b) Electrodiálisis

Las figuras 9.3.a y 9.4.b muestran la influencia del tiempo en el pH y en la conductividad del electrolito para las varias densidades de corriente en el compartimiento del diluato. Puede ser visto en la fig. 9.3.a que la curva del pH - tiempo llega a ser más plana mientras la densidad de corriente disminuye. También se puede ver que el pH disminuye con la disminución de la densidad corriente en un tiempo fijo. Ésta es una consecuencia directa de la migración excesiva de protones cuando el campo eléctrico es fuerte. De hecho, según lo mostrado en fig. 9.3b, la conductividad de la solución (lo cuál es el total de conductividad del electrolito) puede lograr casi una conductividad de agua potable (Λ_0 = 875 μS / cm) para una alta densidad corriente, especialmente en los tiempos largos de la electrodiálisis. También aparece que la conductividad de la solución disminuye con el aumento de la densidad de corriente en un tiempo fijo, que es esencialmente debido a la remoción de iones del compartimiento del diluato, que representa el desecho industrial. La notable disminución de la conductividad producida durante la electrodiálisis fue debido principalmente a la desalinización del compartimiento medio.

Las composiciones del efluente, del grado de purificación y de la eficiencia de corriente después de 6 h de tratamiento de la electrodiálisis a 250 A/m^2 de densidad de corriente se entregan en la tabla 9.6. La eficiencia de corriente, que es equivalente a la corriente transferida por los iones bajo un campo eléctrico durante un tiempo fijo, es dada en la Ecuación 9.2:

$$\text{C.E.}(\%) = \frac{zF\Delta n}{is\Delta t} \qquad \text{Ec. 9.2}$$

Donde z es la valencia del ion, F = 96500 es la constante de Faraday, s es el área superficial activa de la membrana, i es la intensidad actual, Δn es la variación de molar de iones transferidos durante Δt.

La transferencia del ión es más pequeña que la transferencia del protón (el alto valor de la eficiencia de corriente es encontrado para H^+ seguido de Na^+, probablemente por su alta movilidad, radios iónicos y su alta concentración en el efluente). Esto se predice teóricamente y la razón de la disminución del flujo es debido al transporte continuo de Na^+ y H^+ durante su transferencia a través del interfaz límite a la membrana de intercambio catiónico y a la solución. Los iones bivalentes o trivalentes más predominantes son absorbidos por el intercambiador catiónico CMV y por lo tanto, tiene la ventaja sobre los cationes solo-cargados de hidrógeno y de sodio. Una cierta parte de la corriente de los iones sodio y de hidrógeno se transporta cuando los cationes con altas valencias se acumulan en el interfaz de la difusión de capa límite. Solamente después de una transferencia considerable de iones Na^+ y H^+ se hace la concentración polivalente en la disminución del compartimiento de alimentación.

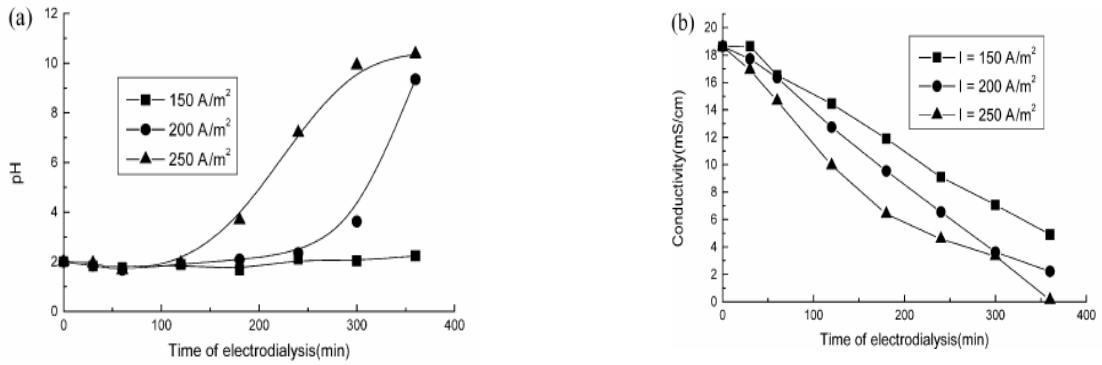


Fig.9.3. Evolución de pH (a) y conductividad (b) versus el tiempo de la electrodiálisis en el compartimiento del diluato para las varias densidades de corriente

Tabla 9.6 Resultados de la electrodiálisis en 250 A/m^2 después de 6 h de experimento

Ion	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Concentration (mg/L)	276	54.6	1.6	0.09	0.84	0.96	0	265	115	308	6679	487	5.53
Purification extent (%)	45.7	40.9	58.7	98.7	55.3	20.7	100	76.7	55.4	28.4	18.9	82	90
Current efficiency (%)	4.5	3.6	0.15	0.43	0.06	0.004	0.01	21.1	6.5	4.63	9.7	91.7	1.44

Parece que este proceso permitió la neutralización del efluente, y una cantidad pequeña de iones fue transferida. Por otra parte, la membrana de intercambio aniónico ACS, que es selectiva para los aniones monovalentes (Andre et el al., 1994), permite una mayor transferencia para nitratos y iones cloruro que los iones sulfato. La concentración del nitrato que permaneció es casi equivalente a la del agua potable.

c) Tratamiento De Intercambio Iónico

Esta técnica de tratamiento da una selectividad significativa para cada clase de resina. De semejante resina TBAI-modificada, que es selectiva hacia los iones de valencia alta, la resina fue más selectiva para los iones alcalinos y de tierra alcalina. La resina PEI-modificada conservó totalmente los metales de transición. Los iones metálicos alcalinos (Na^+, K^+, Ca^{2+}) no son acomplejados por los grupos sulfonico en soluciones acuosas. Esto es verdad también en la fase de la resina. La concentración de los metales bivalentes de transición, de aluminio y metales alcalinos no absorbidos en la fase de la resina sin modificar se da en la tabla 9.7 y se comparo con aquellas no absorbidas en ambas fases de la resina modificada. Según lo mencionado arriba, la introducción del yoduro de tetrabutilamonio dentro de la fase de la resina aumenta la hidrofobicidad debido al incremento de las cadenas alifáticas enlazadas a los grupos amonio. El Al^{3+} y Fe^{3+} se absorben más en la resina TBAI-modificada que en la resina sin modificar y un PEI-modificado, porque cada Al^{3+} o ión metálico puede sustituir tres iones de hidrógeno o ión alcalino. El número de iones fijos o iones intercambiados por lo tanto se reduce. El número de las moléculas de agua que rodean tres cationes monovalentes es más grande que los de un ión trivalente. Los iones anteriores son hidratados y en consecuencia, son menos fijados en la resina. En la otra mano, la resina TBAI-modificada llega a ser más selectiva para los elementos con valencias altas, comparadas a la resina sin modificar. Aunque la matriz del polímero de esta resina es hidrofóbica, basta agua para proporcionar una hidratación completa para los iones que todavía podrían estar disponibles en las regiones hidrofílicas, donde se localizan las cargas de la resina. De hecho, valores más altos de iones alcalinos que no se absorben podrían ser anticipados para un mayor hidratado del contador-ion (Na^+) concerniente a un menos hidratado (K^+).

Tabla 9.7. Grado metálico de concentración y de purificación después del tratamiento del intercambio iónico

Elements	Concentration in effluent (mg/L)	Unmodified resin		TBAI-modified resin		PEI-modified resin	
		Concentration (mg/L)	Purification extent (%)	Concentration (mg/L)	Purification extent (%)	Concentration (mg/L)	Purification extent (%)
Al^{3+}	509	372	26.9	35	93.1	430	15.5
Fe^{3+}	92.4	44.4	52	11	87.9	64	30.5
Fe^{2+}	3.9	2.25	42	3.1	19.8	0.13	96.6
Mn^{2+}	6.9	4.83	29.7	5.1	25.3	0	100
Zn^{2+}	1.9	0.63	66.5	1.24	34.0	0	100
Pb^{2+}	1.2	0.41	66.1	0.95	21.5	0	100
Cu^{2+}	0.2	0.09	59.1	0.02	72.7	0	100
K^+	258	28.5	88.6	222	13.9	196	23.9
Ca^{2+}	430	129	70	349	18.8	94.3	78.7
Na^+	1136	731	35.6	1116	1.7	935	17.7

La propiedad hidrofóbica del tetrabutilamonio fue estudiado previamente mediante el uso del método de potencial de flujo. Las interacciones entre la membrana Nafion, moléculas de agua y cationes alifáticos orgánicos de amonio, que tienen ambas partes hidrofóbicas e hidrofílicas, fueron examinadas. El transporte de agua a través de la membrana decrece cuando la longitud de la cadena alifática aumenta. Muchos estudios se han hecho en la adsorción del PEI en la membrana de intercambio catiónico donde se reportó que el PEI pudo ser parcialmente penetrado en el área superficial de la membrana. La penetración y la adsorción serían dependientes del entrecruzado de la membrana tanto como en el peso molecular del polielectrólito, pH y la conformación del polielectrólito en solución acuosa. La misma observación se puede hacer en el caso de la resina del intercambio catiónico. Los elementos de la transición fueron fijados en la resina PEI-modificado resina por un enlace tipo-quelante (dador aceptor). El PEI posee un número de ventajas como agente quelando del polímero, tales como una buena solubilidad de agua, alto contenido de grupos funcionales y estabilidad química. La fácil formación del complejo se puede explicar por el apantallamiento de los grupos iónicos por los iones metálicos y en consecuencia, hay una depresión de las propiedades hidrofílicas e hidratación obstaculizada. Además, las propiedades quelando del PEI se han investigado ampliamente en literatura, por ejemplo los valores log K_4 = 10.4 –11.2 y log K_4 = 9.8 –10.4 son encontrado para el cobre y el zinc, respectivamente.

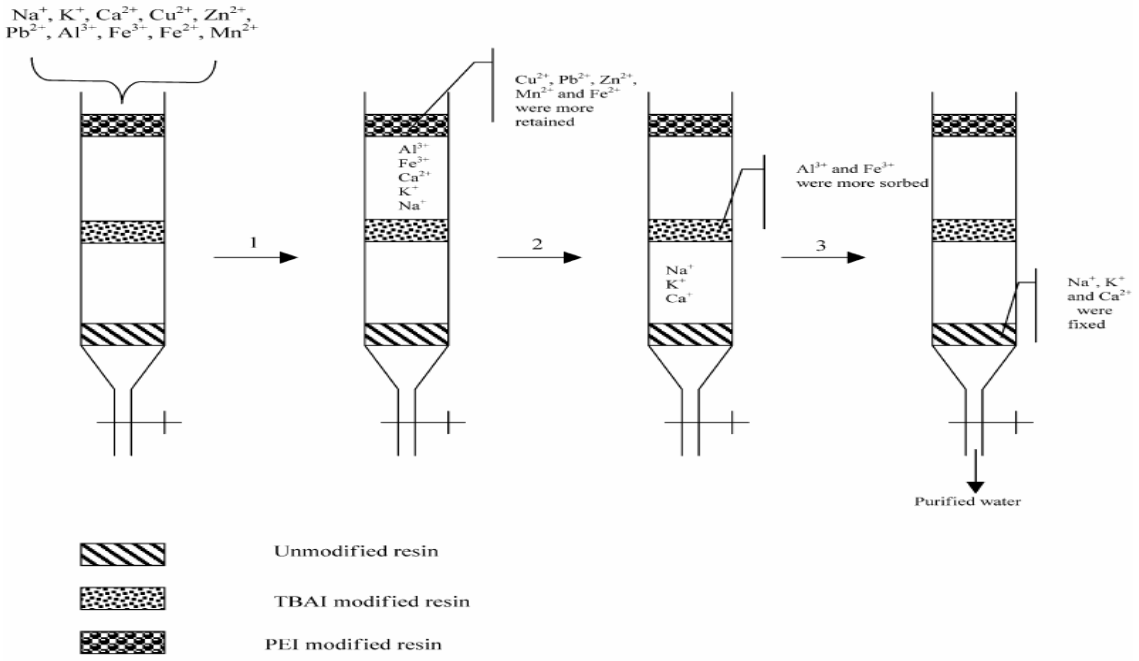


Fig. 9.4. Representación esquemática constituida por la resina modificada y sin modificar del intercambio catiónico de la separación simultánea de los iones

9.2.11. Conclusión

Fue demostrado que la técnica de intercambio iónico podría reemplazar con gran ventaja, el clásico tratamiento, que tiene la inconveniencia de la formación de una gran cantidad de lodo, que es difícil de almacenar.

Esto no debe disminuir, sin embargo, la potencial utilidad de este tratamiento simple en esos casos particulares donde el contenido muy alto de efluente debe ser tratado rápidamente por ejemplo.

En el caso de la resina del intercambio iónico, los experimentos permitieron la determinación de las condiciones de recuperación y purificación del elemento requerido en el desecho. Los resultados obtenidos demostraron que ninguna de las tres resinas permite cubrir el tratamiento de manera total.

Las tres resinas parecen ser complementarias. La resina sin modificar es una técnica bien-adaptada para tratar efluentes con contenido alcalino o metales alcalinotérreos. Para los iones trivalentes, la resina TBAI-modificada demostró ser el más eficiente. Para los metales de la transición así como los iones acomplejados con los ligando amina, la eliminación de estos iones puede hacerse satisfactoriamente usando una resina PEI-modificada. La representación dada en la fig. 4 muestra la posibilidad de usar simultáneamente las tres clases de resinas en la misma unidad, el esquema de la fijación selectiva es descrito en cada paso, y las especies pudieron ser tomadas posteriormente

La mezcla de cada resina en proporciones definidas puede ser el objeto de otras investigaciones.

Se concluye también que controlando el HLB balance de una resina del intercambio catiónico afecta significativamente la afinidad del catión con la resina durante la isoterma del intercambio.

El proceso de la electrodiálisis usando membranas selectivas para iones monovalentes se recomienda fuertemente para el tratamiento de los efluentes que contienen nitrato o iones cloruro. La eliminación de cationes con iones hidrógeno puede ser obtenida por la aplicación de densidades de corriente conveniente a tiempos largos y la utilización de membranas con una resistencia eléctrica baja.

Otros esfuerzos serán dirigidos a la determinación de los intercambios selectivos de iones para un específico elemento por la introducción de otros polielectrólitos o surfactantes(sustancias que modifican la tensión superficial de un liquido).

9.3. LA RECUPERACIÓN DEL ORO DE SOLUCIONES DEL CLORURO USANDO LA RESINA SELECTIVA IONAC SR3 DEL INTERCAMBIO DE ION

9.3.1. Resumen: Las resinas aniónicas de base fuerte no son suficientemente selectivas para separar los metales preciosos de grandes cantidades de metales que los acompañan, presentes en soluciones hidrometalurgicas de oro. El actual trabajo estudió la recuperación de metales preciosos de soluciones hidrometalurgicas de cloruro con el alto contenido del Pb, del Cu, del Zn, y del Fe por un proceso del intercambio iónico. Usando la resina selectiva de intercambio iónico IONAC SR3, la recuperación del oro alcanzó 92.43 %.

9.3.2. Introducción

Las resinas de intercambio iónico todavía se utilizan muy poco comercialmente para la extracción del oro de soluciones de lecho hidrometalúrgico, a pesar de las ventajas de las resinas (un cargamento más alto en el equilibrio, una elusión más fácil de oro, ninguna reactivación termal periódica para la remoción orgánica) sobre el carbón activado [1.2]. Las resinas selectivas del intercambio iónico, como IONAC SR3, pueden quelar el oro y la plata, pero no interactúan con metales de tierra alcalina o metales de transición, tales como cobre y cinc.

9.3.3. Procedimiento Experimental

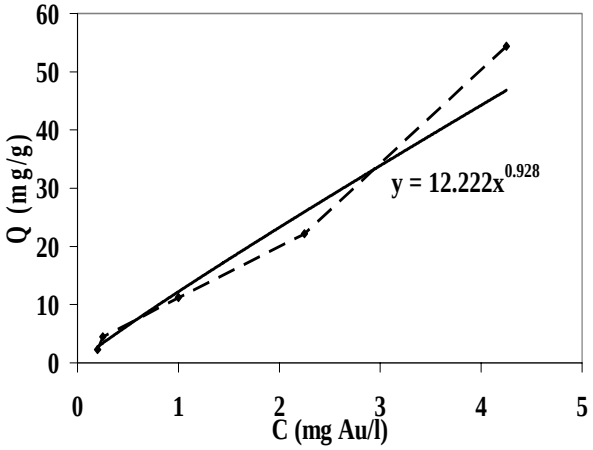
Materiales: Las soluciones sintéticas y reales de la lixiviación (obtenidas por la lixiviación de un residuo metalúrgico en altas concentraciones ácidas y soluciones de cloruro de calcio oxidante) fueron empleadas en los trabajos de investigación.

La resina IONAC SR3 del intercambio iónico, provista por Sybron Chemicals Inc., es una resina quelante altamente selectiva, que contiene grupos activos de cloruro de isotiouronium. Esta fue utilizada para la adsorción del oro en forma de cloruro, sin ningún tratamiento previo. Las sustancias usadas para el trabajo de prueba, eran todas de grado de reactivo.

Aparato de prueba y procedimiento: Las pruebas de la adsorción y de la desorción fueron realizadas en recipientes de cristal agitados. Todas las soluciones antes y después de la adsorción o de la desorción fueron analizadas para el oro con un espectrómetro atómico de absorción VARIAN SpectrAA 200

9.3.4. Resultados Y Discusiones

El isoterma de la adsorción: Los datos (trazados mas adelante) de la isoterma de adsorción del oro en la resina de IONAC SR3, a 25^0c, han sido obtenidos agitando, por 24 horas, volúmenes de 100 ml de soluciones sintéticas, con un pH de 0.95 y conteniendo 113 mg/l de Au, 0.64 mg/l de Ag, de 59.3 mg/l de Cu, y cantidades de resina entre 0.2g y 5g. Los resultados obtenidos han demostrado que la relación resina/tiempo de contacto de la solución de 24 horas ha sido suficiente para alcanzar el punto del equilibrio, mientras que las concentraciones del oro en la resina y en la solución, seguían siendo prácticamente constante después de 16 horas. La variación (ver Fig. 9.5) Q = f(C) se puede aproximar con la línea recta y =12.222 x $^{0.928}$ según la ecuación de Freudlich:



$$Q = k\ C^n \quad \text{o}$$

$$\log Q = \log k + n \log C$$

Fig. 9.5. Isoterma para la adsorción del cloruro del oro en la resina selectiva de IONAC SR3 (250C, 400 RPM, 113 magnesio Au/l, resina/solucion=1/500 – 1/20, pH=0.75, 3 g/l NaClO)

Donde: Q y C son concentraciones del oro en la resina y la solución; k y n son constantes. Los valores experimentales para 25 ^{0}C, eran: k =12.222 y n =0.928.

Las concentraciones del oro de la fase de la resina se extendieron a partir de 2.26 mg/g a 54.4 mg/g para las proporciones de resina/solución de 1/20 ÷1/500.

El índice de la adsorción de $AuCl_4$: En la resina fue influenciado por la concentración inicial de oro en la solución (fig. 9.6), velocidad de agitación (fig. 9.7), temperatura (fig. 9.8) y relación entre resina/volumen de solución (fig. 9.9).

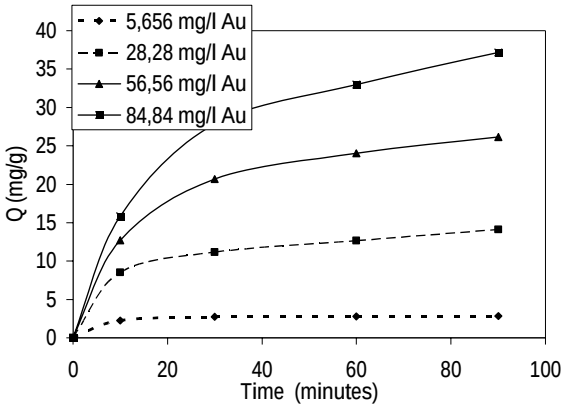


Fig.9.6. Efecto de la concentración inicial del oro de agitación
(resina/solucion = 1/500, 400 RPM, 25 ^{0} C)

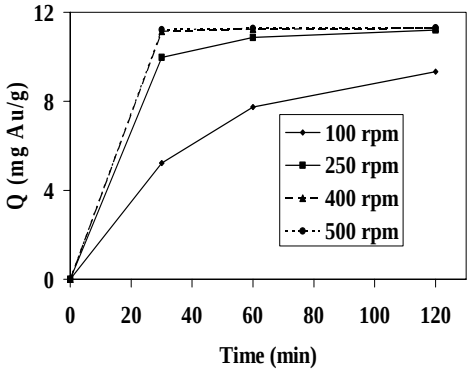


Fig. 9.7. Efecto de la velocidad (113 mgAu/l, 25 ^{0} C, resina/solucion=1/100)

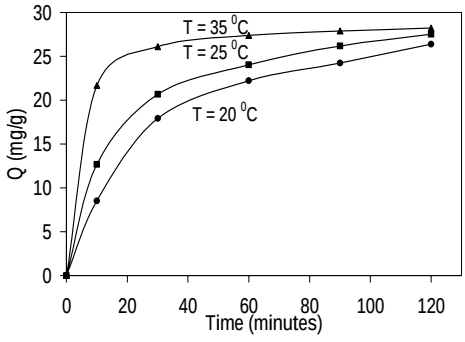


Fig. 9.8. Efecto de la temperatura (113 mg Au/l, 25 ^{0} C, 400 RPM)

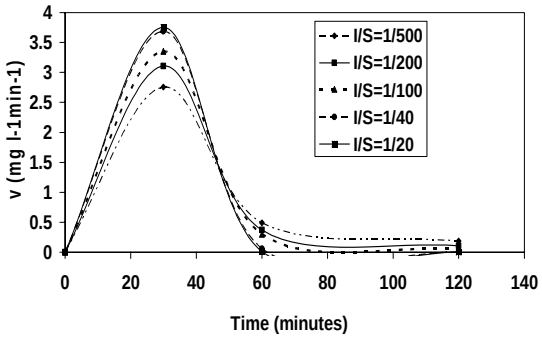


Fig.5.Efecto del cociente resina/solución (56.56 mg Au/l, resina/solucion=1/500, 400 RPM)

La influencia de ″impurezas″: Puesto que las soluciones hidrometalurgicas contienen generalmente cloruros y sulfatos de metales pesados (Fe, Cu, Pb, Zn) en concentraciones mucho más altas que el oro y la plata, el efecto de tales "impurezas" en la adsorción de metales preciosos en la resina selectiva IONAC SR3 también fue estudiado.

Los resultados demostraron que la eficiencia de adsorción del metal precioso de una solución que contiene 56.56 mg/l de Au, 0.32 mg/l de Ag, 1056 mg/l de Cu, 905 mg/l de Zn, 805 mg/l de Fe, 1010 mg/l de Fe, 5 g/l de NaOCl y 300 g/l de $CaCl_2$ en la

resina de IONAC SR3 están sobre el 97% y no han sido afectadas por la presencia en altas concentraciones del Cl^- o iones de metales pesados.

La desorción del oro almacenado en la resina selectiva IONAC SR3: La desorción del oro almacenado en la resina selectiva IONAC SR3 se ha realizado con soluciones ácidas de (HCl al 3%) tiourea (30 - 50 g/l). En la etapa de la desorción, Au^{3+}se reduce al Au^+, que es acomplejado por el tiourea, formando así un complejo catiónico $Au[Tu]_2^+$, que es entonces es eliminado dentro la solución. Los experimentos de la desorción ocurrieron a 25 ^{0}C, con una agitación de (400 RPM) por 120 minutos, 1g de resina que contiene 27.5 mg Au/g y 0.16 mg Ag/g, con 50 - 75 ml de solución ácida del tiourea. Los resultados demostraron que la eficiencia de elusión de oro aumenta con la concentración del tiourea y el volumen de la solución usada. Generalmente, el propósito es obtener soluciones lo mas concentradas en oro como sea posible para aumentar la eficiencia energética en la etapa siguiente, la electrólisis.

Recuperación del metal precioso de soluciones hidrometalurgicas verdaderas:

La tabla 9.8 muestra que después de 180 minutos de la resina/contacto de la solución real a 30 ^{0}C, la resina ha adsorbido el 97% del oro presente en la solución. Después de la desorción con el tiourea, la solución final contuvo 2.46 veces más oro y 1.15 veces más plata que la inicial, y no se concentró en los otros metales pesados. La recuperación total del oro (las etapas de la absorción y de la desorción) de la solución cloruro hidrometalurgica real alcanzó 92.43 %.

Tabla 9.8 Recuperación de metales preciosos de una solución cloruro hidrometalurgica real usando la resina selectiva IONAC SR3

Parámetros	Tiempo (min)	Eficiencia de Adsorcion/Desorcion en la resina selectiva IONAC SR3 (%)					
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
Adsorción 1g resina / 200 ml solución, 30 ^{0}C, 400 rpm	0	0	0	0	0	0	0
	10	59,00	45,7	12,57	4,84	21,1	3,15
	30	72,79	49,0	16,17	7,56	22,2	5,40
	60	83,33	51,9	20,21	8,64	22,8	6,21
	90	90,48	57,1	20,97	10,3	23,6	6,28
	120	92,25	60,7	20,99	11,4	23,8	6,40
	180	97,20	66,5	21,15	13,0	24,8	6,48
Desorción 1 g resina / 75 ml solution of 50 g/l tiourea, 3% HCl; 28 ^{0}C, 400 rpm	0	0	0	0	0	0	0
	10	74,50	55,3	0,05	4,32	1,53	0,77
	30	89,68	60,4	0,05	4,58	1,78	0,98
	60	92,4	62,8	0,06	4,80	1,97	1,33
	90	93,3	63,0	0,06	5,11	2,19	1,57
	120	94,4	64,4	0,07	5,35	2,52	1,76
	150	95,1	64,9	0,08	5,65	2,72	1,93

9.3.5. Conclusiones

El oro contenido en soluciones hidrometalurgicas cloruro se puede recuperar por la resina selectiva de intercambio iónico IONAC SR3 . El isoterma de la adsorción del oro en la resina fue descrito por la ecuación del Freudlich. El índice de la adsorción de $AuCl4^-$ en la resina fue influenciado por la concentración inicial del oro en la solución, velocidad de agitación, temperatura y cociente resina/solución. Bajo condiciones del cociente resina/solución = 1/200 y una velocidad de agitacion 400 RPM a 30 ^{0}c, más del 97% de oro se pudo recuperar por la resina en 180 minutos en contacto con una solución hidrometalurgica 33.3 mg Au/l, 70.2 mg Ag/l y altas concentraciones de Cu, Pb, Fe, Zn. Después de la desorción (28 ^{0}c, 50 g/l tiourea , 3 % de HCl), la solución final contuvo cerca de 2.5 veces más oro que la inicial, y no se concentró en metales pesados. La eficacia del proceso de intercambio iónico para recuperación de oro de la solución hidrometalurgica cloruro fue sobre el 92%

10. BIBLIOGRAFIA.

1. HARRIS, W. I., STAHLBUSH, J. R., PIKE, W. C. and STEWENS, R. R., *Reactive Polymers*, 17, 1992, pp. 21-27;
2. LUKEY, G. C., VAN DEVENTER, J. S. J., SHALLCROSS, D. C., *Hydrometallurgy*, 59, 2001, pp. 101-113;
3. Sybron Chemicals Inc. Brochure, *IONAC SR3*, *Selective Ion Exchange Resin for Gold Recovery,* 2000.
4. NENIȚESCU, C. D., Chimie generală, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979, p. 294.
5. HEINER STRATHMANN: Introduction to Membrane Science and Technology. University of Colorado at Boulder [2000].
6. CIFUENTES, L.: Apuntes de Clase, Procesos Hidro-Electrometalúrgicos
7. VISSER, C.R.: Electrodyalitic Recovery of Acids and Bases. Rijksuniversiteit Groningen [2001]
8. AKRETCHE, D.E., AMARA, M., KERDJOUDJ, H., PERSIN, F., GAVACH, C.,1997. Influence de la modification d'une membrane e´changeuse de cations sur la purification-concentration de l'acide contenu dans un rejet industriel par e´lectrodialyse. 2e´me congre`s international de recherche du GRUTTEE, Rennes, France, Proceedings of the congress organized in Rennes, France, 19– 20, Mars.
9. AMARA, M., 1998. Magister thesis, Ame´lioration de la se´lectivite´ des membranese´changeuses de cations par modification de leur surface, Proceeding of the workshop organized in Rome, Italy, USTHB, ALGER.
10. AMARA, M., KERDJOUDJ, H., 1999. Modification de l'e´tat de surface des membranes e´changeuses de cations et caracte´risation des proprie´te´s physico-chimiques. J. Soc. Alger. Chem. 9 (2), 277– 286.
11. AMARA, M., AKRETCHE, D.E., KERDJOUDJ, H., 1998. Electrodeionisation applied to separation and concentration of heavy metals. International Workshop, Desalination Technologies for Small and Medium Size Plants with Limited Environmental Impact, Rome, Italy, December 3 – 4, 61– 74.
12. ANDRE`S, L.J., RIERA, F.A., ALVAREZ, R., AUDINOS, R., 1994. Separation of strong acids by electrodialysis with membranes selective to monovalent ions. An approach to modelling the process. Can. J. Chem. Eng. 72, 848– 853.

13. ANTICO, E., MASANA, A., SALVADO, V., HIDALGO, M., VALIENTE, M., 1994. Adsorption of palladium by glycolmethacrylate chelating resins. Anal. Chim. Acta 296, 325–332.
14. BARTOSCH, C., KIERFER, R., HO¨ LL, W.H., 2000. Separation of heavy metals by parametric pumping with variation of pH. Part I: application of cation exchanger in binary systems. React. Polym. 45, 197– 210.
15. BAYER, E., SPIVAKOV, B.Y., GECKELER, K., 1985. Polyethyleneimine as complexing agent for separation of metal ions using membrane filtration. Polym. Bull. 13, 307– 311.
16. BORGE, G., MADARIAGA, J.M., 1997. Comparison of thermodynamic