

MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
“DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA



# CONCENTRACIÓN DE METALES A PARTIR DE UN LICOR DÉBIL ÁCIDO POR INTERCAMBIO IÓNICO

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Metalúrgico

**Alexey Desdín Silva**

Moa, 2011  
“Año 53 de la Revolución”



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
“DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

# CONCENTRACIÓN DE METALES A PARTIR DE UN LICOR DÉBIL ÁCIDO POR INTERCAMBIO IÓNICO

**Tesis presentada en opción al título de Ingeniero  
Metalúrgico**

Diplomante: Alexey Desdín Silva

Firma \_\_\_\_\_

Tutores: Ing. Yennis Ávila Torres

Firma \_\_\_\_\_

Dr.c. Amaury Palacios Rodríguez

Firma \_\_\_\_\_

Moa, 2011  
“Año 53 de la Revolución”

## ***PENSAMIENTO***

“ Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento, madre de toda certidumbre.”

Leonardo Da

Vinci

“ La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.”

Voltaire

“ La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad.”

Julio Verne

“ El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra.”

Claude Bernard

# ***DECLARACION DE AUTORIDAD***

*Yo; Alexey Desdín Silva, autor de este trabajo de diploma certifico su propiedad intelectual a favor del Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, el cual podrá hacer uso del mismo para fines docentes, educativos e investigativos.*

---

Firma del Diplomante

---

Firma del Tutor

---

Firma del Tutor

Moa  
Julio del 2011

# **AGRADECIMIENTOS**

*Al término de este trabajo hago mis más sinceros agradecimientos a:*

- *A mis tutores Yennis Ávila Torres y Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda y colaboración en la realización del mismo.*
- *A todos los profesores del Departamento de Metalurgia y Química que me han ayudado.*
- *A la compañera Ivett Mora por su ayuda incondicional.*

- *A mis amigos y compañeros de aula por su apoyo y ayuda en la tesis y en el transcurso de mis estudios universitarios.*
- *A mi novia Marcia por su apoyo en la tesis y su dedicación*
- *A toda mi familia que es mi razón de ser, especialmente a mi abuelo Panchón.*
- *A todos los que de una forma u otra han tenido que ver en la realización de este trabajo.*

# ***Dedicatoria***

- *A toda mi familia que tanto se han esforzado por mí y siempre me han brindado su apoyo.*
- *A mi novia.*
- *A mis amigos.*
- *A todas las personas que me quieren y desean lo mejor para mí.*
- *Y a mí mismo.*



## Resumen

Este trabajo se realiza con el objetivo de determinar las regularidades físico-químicas del proceso de intercambio iónico con resinas que permitan recuperar los metales contenidos en el licor débil ácido producto de la lixiviación de las colas de la tecnología Caron a escala de laboratorio, la metodología empleada para este fin es el Método Factorial Completo debido a que con él se puede determinar la influencia de los parámetros presentes en el proceso, tomando para ello 2 niveles y 3 factores (Temperatura, Flujo de solución y tiempo de intercambio).

Se realizó un análisis estadístico, con el objetivo de lograr un modelo de regresión que se adecue a los parámetros de estudio en la investigación.

Se analizó la influencia de la temperatura, el flujo de solución y el tiempo de intercambio en el proceso de intercambio iónico, quedando demostrado la dependencia que tiene el porcentaje de extracción con estos factores, además se obtuvieron elevadas extracciones de metales con la resina utilizada en la investigación.





## Smumary

This work is carried out with the objective of determining the physical-chemical regularities of the process of ionic exchange with resins that allow to recover the contained metals in the liquor weak sour product of the leaching out of the lines of the technology Caron to laboratory scale, the methodology used for this end it is the Complete Factorial Method because with him you can determine the influence of the present parameters in the process, taking for it 2 levels and 3 factors (Temperature, solution Flow and time of interchange).

He was carried out a statistical analysis, with the objective of achieving a regression model that is adapted to the study parameters in the investigation.

It was analysed the influence of the temperature, the solution flow and the time of interchange in the process of ionic exchange, being demonstrated the dependence that has the extraction percentage with these factors, high extractions of metals they were also obtained with the resin used in the investigation.



## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
1.1. Antecedentes.....	6
<b>CAPÍTULO 2. METODO Y MATERIALES .....</b>	<b>17</b>
2.1. Preparación del licor residual para el proceso de intercambio iónico.....	17
2.2. Preparación de la resina de intercambio iónico.....	17
2.3. Diseño factorial completo .....	18
2.4. Descripción de la instalación usada para el intercambio iónico.....	21
2.5. Materiales y procedimientos de la investigación .....	23
2.6. Ecuación de los porcentos de extracción para los metales estudiados .....	25
2.7. Técnica de análisis usada.....	25
2.8. Metodología para la determinación del modelo estadístico matemático ....	25
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>30</b>
3.1. Modelo estadístico – matemático.....	30
3.2. Influencia de la temperatura en el proceso de intercambio iónico. ....	36
3.3. Influencia del flujo de solución en el proceso de intercambio iónico. ....	37
3.4. Influencia del tiempo de muestreo en el proceso de intercambio iónico.....	39
3.5. Niveles de concentración logrados para los metales estudiados.....	40
3.6. Valoración económica.....	41
3.7. Valoración ambiental .....	42
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>44</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>45</b>



**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 46**



## INTRODUCCIÓN

El orden económico mundial de hoy día exige de los países un incremento en la eficiencia de su economía con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial.

En nuestro país la industria metalúrgica del níquel desempeña una ardua labor en este sentido, debido a que su objetivo específico es encumbrar en cada una de sus industrias la productividad y la eficiencia, constituyendo estas la primicia esencial de cualquier institución del país..

El proceso de generación de residuales sólidos y líquidos se produjo con la arrancada en 1944 de la fábrica de Níquel René Ramos Latour de Nicaro y posteriormente en 1986 de la empresa Ernesto Che Guevara de Moa, estos constituyen un desecho de la producción de Ni y a su vez una importante reserva de material útil para la recuperación de los elementos valiosos contenidos en ella.

El desarrollo de tecnologías para disminuir el impacto ambiental que ocasionan los residuales sólidos y líquidos que se generan de las plantas de níquel constituyen una necesidad

Cuba, ocupa un lugar cimero en las reservas mundiales de minerales lateríticos de níquel con 15 a 25 mil millones de toneladas después de Australia, Nueva Caledonia, Filipinas e Indonesia. Estos minerales están caracterizados por una distribución desigual de los valores metálicos en las distintas capas que componen el perfil ferruginoso, por lo que las tecnologías diseñadas para el procesamiento de estas menas no logran un aprovechamiento racional de las mismas, debido a que se generan grandes volúmenes de residuales de los procesos mineros y tecnológicos.

Los yacimientos lateríticos cubanos se encuentran ubicados fundamentalmente en el noreste de la provincia de Holguín donde se encuentran actualmente para su explotación tres industrias metalúrgicas, de estas, dos con tecnología carbonato amoniacal y una con tecnología ácida a presión.



Por su parte la tecnología carbonato amoniacal en la empresa Comandante Ernesto Che Guevara logra extracciones de Ni de un 86 % y de Co de entre un 20 y 30 % ; pasando gran parte del cobalto a los residuos.

La tecnología Caron, almacena residuos sólidos y líquidos, los que ocasionan afectaciones ecológicas, deterioro de la flora, la fauna terrestre y acuática aledaña a los depósitos, la erosión de los suelos, la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, y además la contaminación de la atmósfera por el polvo.

Existe una gran cantidad de procesos hidrometalúrgicos que son empleados para la separación de los metales contenidos en ellos. Dentro de los que se encuentran la Extracción con Solventes Orgánicos (ESO), en el que se recuperan los metales empleando sustancias orgánicas selectivas de acuerdo al tipo de metal que se quiera extraer, mientras que para los procesos de separación por precipitación son empleados gases con características reductoras a determinados metales, en muchos casos solo se logra la separación por la variación de pH como son los sulfuros e hidróxidos.

Otro de los métodos empleados para la recuperación de metales de los residuos es la separación de metales mediante el proceso de intercambio iónico, este se emplea en diferentes países del mundo, como en México en el Global Water Technologies Group, donde utilizan las resinas de intercambio iónico en una amplia gama de aplicaciones en el tratamiento de agua. En España, en la empresa Aiguadepluja.cat, donde se dedican a la recuperación y valorización de aguas pluviales y tratamientos de aguas, y la empresa Idagua, S.A.U. que también se dedica al tratamiento de agua. Este método es empleado además en Estados Unidos, donde combinan el intercambio iónico con un tratamiento biológico, con el que se purifica el agua eliminando un compuesto químico muy tóxico llamado perclorato que contamina las aguas subterráneas. En Canadá también se emplea, en la compañía Starfield Resources Inc., donde utilizan el intercambio iónico para recuperar los metales base de la solución de lixiviación. En investigaciones realizadas en nuestro país, emplean el proceso de intercambio iónico para recuperar metales presentes en licores tanto residuales como de otro tipo y además es utilizado para el tratamiento de agua.

En estos momentos se realiza un estudio para diseñar una tecnología que posibilite procesar las colas procedentes de la tecnología Caron. Como parte de estos estudios se le realizó un proceso de lixiviación a estas colas, del cual se obtuvo un



licor débil ácido con bajas concentraciones de los metales. En este trabajo se analiza la posibilidad de utilizar las resinas de intercambio iónico como vía para recuperar los metales presentes en el licor, con lo que se lograría mitigar gastos económicos y daños ecológicos que estos residuos traerían para el proceso.

Teniendo en cuenta los aspectos antes mencionados respecto a las consecuencias económicas y medioambientales que generan los licores reciclables de la tecnología Caron se señala lo siguiente:

**Situación problemática:** Necesidad de concentrar metales a partir de un licor débil ácido por el método de intercambio iónico.

**Problema:** Desconocimiento de las regularidades físico – químicas del proceso de intercambio iónico para la concentración de metales contenidos en un licor débil ácido.

**Objeto de estudio:** El proceso de intercambio iónico

**Objetivo general:** Determinar la influencia de los principales parámetros del proceso de intercambio iónico.

**Hipótesis:** Si se determina el comportamiento de los principales parámetros del proceso de intercambio iónico entonces se podrá conocer las regularidades físico – químicas del proceso de intercambio iónico para la concentración de metales contenidos en un licor débil ácido.

**Objetivos específicos:**

- Caracterizar la resina y el licor.
- Realizar la experimentación.
- Determinar los principales parámetros tecnológicos del proceso de intercambio iónico.

**Tareas:**

- Caracterización de la solución a tratar.
- Caracterización de la resina a emplear.
- Obtener el modelo estadístico del proceso de Intercambio iónico.
- Establecer las regularidades físico - químicas del proceso de intercambio iónico.



- Realizar una valoración económica y ecológica del proceso de intercambio iónico.

**Campo de acción:** Transformaciones físico - químicas y factores que ocurren e influyen en el proceso de intercambio iónico.

**Metodología de la investigación:**

Obtenida la información bibliográfica previa, respecto a los antecedentes y actualidad del tema a investigar, se aplicó el método factorial completo con el objetivo de investigar la influencia de los parámetros presentes en el proceso. A los resultados obtenidos se le aplicó un tratamiento estadístico, auxiliados por métodos computacionales (Microsoft Excel). En la última etapa de la investigación se realizó una valoración económica y ecológica del proceso de intercambio iónico.

**Los aportes que se esperan obtener del presente trabajo son:**

**En lo científico:**

- Modelo estadístico del proceso de intercambio iónico a través de resinas catiónicas de intercambio iónico.
- Regularidades físico-químicas del proceso de intercambio iónico para la concentración de metales contenidos en el licor débil ácido.

**En lo económico:**

- Proponer una vía que permita la concentración de metales a partir del licor débil ácido a través del proceso de intercambio iónico para el tratamiento de las colas de la tecnología Caron.

**En lo tecnológico:**

- Proponer parámetros tecnológicos que permitan el incremento de la concentración de los metales.
- Establecer las influencias de los parámetros tecnológicos en el proceso de intercambio iónico.

**En lo social:**

- Mejoramiento de la calidad de vida de las personas.
- Aprovechamiento racional de los recursos naturales no renovables.
- Nuevas fuentes de empleo.



## **En lo ecológico:**

- Disminución del impacto ambiental.





## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

En el capítulo se realiza un análisis de la bibliografía existente que permita definir el estado del tema y la fundamentación teórica del proceso de intercambio iónico.

### 1.1. Antecedentes

En los últimos años, algunos investigadores han dirigido sus esfuerzos al aprovechamiento racional de los principales valores metálicos contenidos en los residuos sólidos o aguas residuales de algunas empresas, tal es el caso que existen diversas alternativas para el tratamiento de los residuales provenientes de la industria minero metalúrgica debido a que estos constituyen recursos naturales no renovables. De ahí la importancia de desarrollar investigaciones que posibiliten la transformación futura y una mayor eficiencia en el aprovechamiento de los recursos en la actualidad.

La ciencia de intercambiar un ión por otro, empleando una matriz, es una metodología antigua. Ya desde tiempos remotos se emplea la corteza de un árbol para obtener agua potable a partir de agua salobre y Aristóteles menciona que haciendo pasar agua de mar a través de un recipiente de cera se obtiene agua dulce.

Las propiedades como intercambiadores iónicos de algunas arcillas y minerales se conocen desde el siglo XIX y se atribuye la primera observación del fenómeno a Thompson y Way, cuyos estudios con distintas muestras de suelos agrícolas fueron publicados en 1850. En sus experimentos pasaron una disolución de sulfato o nitrato amónico a través de diversas muestras de arcilla procedente de suelos agrícolas, observando que el filtrado obtenido contenía iones calcio en lugar de iones amonio. Esta afinidad de algunos suelos por el ión amonio frente otros cationes, en este caso el calcio, los hacía más adecuados para su uso agrícola. La importancia de estos resultados en cuanto al fenómeno de intercambio iónico, no fue comprendida en su totalidad hasta que Henneberg, Stohmann y Eichhorn demostraron la reversibilidad del proceso en 1858.



Más adelante, en 1870, los estudios de Lemberg sobre la capacidad intercambiadora de las zeolitas ampliaron los conocimientos en estos procesos de intercambio. De hecho, las zeolitas son un ejemplo clásico de minerales con capacidad intercambiadora, ya en 1927 se empleó la primera columna de zeolita mineral para eliminar iones calcio y magnesio que interferían en la determinación del contenido en sulfato del agua.

En 1905, Gans modificó minerales naturales denominándolos permutitas, silicatos de sodio y aluminio sintéticos, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua eliminando el hierro y el magnesio. El proceso consiste en agua que pasa conteniendo iones de dureza, mayormente calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) a través de una columna conteniendo una resina de intercambio ácido de catión en forma de sodio ( $\text{Na}^+$ ) (por ejemplo, los cationes intercambiables son sodio). Los iones de calcio y magnesio son intercambiados por un número equivalente de iones de sodio. No obstante estos compuestos tenían en su contra que mostraban capacidades de intercambio bajas (aunque su velocidad de regeneración era rápida) y que por debajo de pH 7 se disolvían en agua. Fueron utilizados durante cerca de catorce años y luego se abandonaron debido a sus limitaciones hasta 1950 que volvieron a utilizarse.

A partir de 1934 se utilizaron materiales catiónicos producidos por sulfonación de carbón. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y además operaba en un rango de pH mayor que los silicatos de aluminio, de 1 a 10, por lo que resultaba ser aplicable a un número mayor de procesos industriales. El inconveniente del carbón sulfonado era que su capacidad de intercambio era aun menor que la de los silicatos.

El aporte más importante al desarrollo del intercambio iónico fue la síntesis de resinas orgánicas, realizada en 1935 por los químicos Basil Adams y Eric Colmes, del Departamento de Investigación Científica e Industrial (Reino Unido), quienes desarrollaron polímeros orgánicos que imitaban a las zeolitas, mediante la reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído. Sustituyendo el fenol por derivados de éste, como fenoles polihídricos o por diaminas aromáticas, se dio paso a las resinas de intercambio catiónicas o aniónicas. Posteriormente, Holmes produjo una resina catiónica fuerte a partir del ácido fenolsulfónico. Las primeras resinas Amberlita (Rohm and Hass) y Dowex (Dow Chemical Co.), se basaban en esta reacción química.



.A finales de la II Guerra Mundial, se desarrollaron polímeros intercambiadores de iones sintetizados mediante reacciones de adición, cuya estabilidad química y térmica era mayor que las resinas de condensación. El pionero de este trabajo fue Gaetano D'Alelio, que incorporó grupos de ácido sulfónico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno (copolímero estireno-divinilbenceno), dando lugar a las resinas catiónicas de ácido fuerte. Unos años más tarde, en 1947, McBurney produjo las resinas aniónicas de base fuerte, cuyo grupo funcional era un amino cuaternario. El uso del copolímero estireno-divinilbenceno como matriz para enlazar grupos con capacidad intercambiadora, supuso una tremenda expansión en los procesos de intercambio iónico. De hecho, la mayoría de las resinas que se emplean actualmente tienen como matriz este copolímero.

Un paso más en el desarrollo de los intercambiadores iónicos fue la búsqueda de especificidad. En 1948, Skogseid produce la primera resina específica para un metal, potasio, y a partir de este momento los investigadores basaron sus esfuerzos en incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto, desarrollando así las resinas quelatantes.

Desde entonces se ha continuado la investigación y el desarrollo en nuevas estructuras poliméricas (macroporosas, poliacrílicas, tipo gel) dando lugar a una serie de modernas resinas de intercambio iónico, cuyo empleo en el campo de aplicaciones industriales ha sido enorme.

Así (Carsella. H. J, 1956), se propone el empleo de silicato de magnesio amorfo para separar Na, K monovalente; Co, Pb y Cu bivalente e Fe y Cr trivalente de las aguas residuales.

Otro método reciente fue desarrollado por (Motomura. I, 1967) utilizando un polímero emulsionado con jabón, el agua cae en la precipitación en forma de resina no soluble formando un compuesto de jabón con iones metálicos logrando altos porcentajes de extracción de zinc, plomo y cadmio, además no es muy costoso si lo comparamos con otros métodos utilizados para la recuperación de metales.

Después (Granda. A, 1969), se realiza un estudio para la separación por vía hidrometalúrgica de los distintos metales que componen los sulfuros mixtos de Ni y Co, ya sean obtenidos en un proceso de lixiviación ácida, precipitado en medio amoniacal o naturales, requiriendo estos una disolución previa para poder



separarse. La remoción de los principales componentes se realizó mediante extracción con Lix - 64N en keroseno de aviación.

Otros autores (Mindler, & Gilwood, 1970), plantean para el tratamiento de aguas residuales donde las concentraciones de Ni y Co se encuentran entre 0,1 y 1 kg/m<sup>3</sup> de residual, la utilización de resinas catiónicas débiles (carboxílicas) en forma sódica o cálcicas. Este método nos brinda la posibilidad de tratar aguas residuales con resinas carboxílicas, presentando gran selectividad por el Ni, Co, Zn y Cu en soluciones débilmente ácidas y se han demostrado la recuperación de estos metales incluso en soluciones que contienen grandes cantidades de Ca, Na y Mg.

El tratamiento de las aguas residuales de Ni usando resinas catiónicas fuerte en ciclo hidrogeniónico ha sido estudiado por Weiner y Vázquez en residuales de los baños de decapado de acero. Weiner plantea la utilización de los efluentes de la regeneración de las resinas que se obtienen en forma de sulfato de Ni reincorporándose estos al baño. En este proceso los mayores problemas son ocasionados por exceso de regenerantes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) requerido para la regeneración, sin embargo a veces es usado este para el mantenimiento del pH en la disolución de la planta y el resto es neutralizado con carbonato de Ni.

Un estudio realizado (Pawlowski. Lucjan, & Zytomirski. Stanislaw, 1975), sobre la influencia de la capacidad del intercambio iónico y de la concentración total de las soluciones de iones de diferentes valencias en su separación cromatográfica; mediante una investigación teórica de las relaciones matemáticas entre las ecuaciones de la teoría de Glueckaut y las ecuaciones de acción de la ley de masa, la influencia de la capacidad del intercambio iónico y de la concentración de iones de diferentes valencias en la amplitud de la zona de trabajo de una columna cromatográfica. Estos investigadores no tienen resultados experimentales, debido a que solo se basan en ecuaciones matemáticas, esto hace que su estudio sea menos costoso pero no pueden confirmar resultados prácticos que puedan llevar a escala industrial.

Más tarde (Verner B. & P Russell, 1978), utilizan una resina de intercambio iónico para recuperar el níquel y el cobalto de una solución; la resina tiene grupos funcionales ácidos amino carboxílicos para cargar selectivamente el níquel, quedando cargada de este y agotada en cobalto. Además aplican este proceso para la recuperación del cobre y del cinc de la solución. Aquí igual que en la investigación utilizan un pH ácido.



Otra investigación (Domínguez. D. & J García, 1979), sobre la determinación de la capacidad de intercambio iónico en la recuperación de níquel en proceso de regeneración amoniacal utilizando resina Wofatit KPS, obteniendo altos valores de la capacidad de intercambio, pero teniendo en cuenta que trabajan con varios parámetros como temperatura, concentración, flujo y tiempo, necesita más tiempo y trabajo para llevar a cabo la investigación.

Estudios realizados posteriormente (Oropesa Rodríguez I., A de las Pozas Suárez , & M Martín 1983), sobre la influencia de algunos factores en la capacidad útil de la resina catiónica débil Wafatit CA - 20; analizan la variación de ésta cuando se varía la carga específica del agotamiento y el nivel de regeneración a una concentración de  $H_2SO_4$  fija. Determinaron experimentalmente la concentración adecuada de  $H_2SO_4$  y el tiempo que debe estar pasando el ácido a través de la resina para extraer la máxima concentración de  $Ca^{2+}$  y dureza total. En esta investigación no tienen en cuenta el factor flujo, y para activar la resina utilizan  $H_2SO_4$  mientras que nosotros utilizamos HCl a 2,8 mol/L.

Un análisis detallado realizado (Labadie M. Juan, 1984), del proceso de intercambio iónico con soluciones sintéticas de níquel y cobalto en concentraciones y valores de pH semejantes a las aguas residuales de la fábrica Pedro Soto Alba, para lo que se empleó resina catiónica fuerte Wofatit KPS se realizó con cola y coral, lográndose los mejores resultados para el proceso realizado con coral debido a que con este se logra disminuir el nivel de contaminación de las aguas vertidas por la industria ya que se logran extracciones de metal a  $pH = 3,5$ . A pesar de que obtuvieron buenos resultados no tienen en cuenta los daños naturales, pues al utilizar el coral provocan un deterioro ecológico del ecosistema.

En otra investigación (Rodríguez Fuentes, 1987), se comprobó la efectividad de la clinoptilolita (CLI) cálcica del yacimiento Tasajeras (Cuba) para remover y recuperar por intercambio iónico, Ni, Co y  $NH_4$  de residuales líquidos de carácter carbonato - amoniacal de la industria cubana del níquel.

Años más tarde (Andrews.R.D, 1991), se estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), por combinación de procesos de precipitación-neutralización con intercambio iónico con clinoptilolita (CLI) natural sódica (CLI - Na), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado, USA. Los resultados demuestran como la eliminación de los metales se verifica fundamentalmente por intercambio de los iones  $Na^+$ . En la disolución se



incrementa considerablemente el contenido de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y ligeramente el de potasio ( $\text{K}^+$ ), como prueba del intercambio de estos con los cationes de los metales pesados. El potasio ( $\text{K}^+$ ), se comporta de forma reversible en el intercambio. La remoción de estos metales pesados es lenta pero efectiva, presentándose los mejores resultados para el Cu, Zn y Cd con un 99,91 % y para el Mn 60 %. En esta investigación utilizan el proceso de intercambio iónico para una tecnología ácida, la cual es el punto de partida en la investigación pertinente.

Otro científico (Pérez, 1991), realiza una investigación donde se refiere al comportamiento de las zeolitas naturales frente a licores ácidos, en el mismo se analiza la posibilidad de utilizar un determinado tipo de éstas para lograr el intercambio de algunos iones presentes en los licores, con este fin, son tratadas, con disoluciones ácidas de licor colectado antes de entrar a la etapa de neutralización. Se realizaron experimentos variando la granulometría de las zeolitas y las concentraciones de níquel y cobalto en los licores, se comprueba que en el tiempo analizado, se produce en un mayor grado el proceso de adsorción y en una menor medida el intercambio iónico entre las zeolitas y los licores, los iones que mejor se adsorben son el níquel y el cobalto. El tratamiento del licor residual utilizando el intercambio iónico, requiere de la eliminación de los cationes mayoritarios y de la elevación del pH del mismo para disminuir la fuerza iónica de la disolución, antes de aplicar el tratamiento. Logran el intercambio o adsorción de iones como el níquel y el cobalto, pero tiene una limitante, la necesidad de eliminar previamente los cationes mayoritarios y elevar el pH del licor por otros métodos, lo que encarece el procedimiento.

Ese mismo año otros autores (Chabalina. L., P. Días, & M. Ramírez, 1991), estudiaron en disoluciones sintéticas la remoción por intercambio iónico de cationes de metales pesados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) típicamente presentes en residuales de talleres galvánicos, usando zeolitas de diferentes yacimientos cubanos (Piojillo, San Cayetano, Tasajera y San Andrés). Los resultados permitieron establecer diferencias en la selectividad y capacidad de intercambio de los materiales zeolíticos naturales sin modificación de estos yacimientos. La mayor capacidad de intercambio de iones Ni y Zn la mostró la zeolita de clinoptilolita (CLI) cálcica del yacimiento San Cayetano, para el Cd y Cu la CLI - HEU cálcica del yacimiento Piojillo, mientras que para el Cr la de CLI sódica del yacimiento San Andrés.

Otro equipo de investigadores (Viena Martínez R., E. Hernández Sarmiento, O.



Lovaina Oduardo, V. Rodríguez Gordón, & X. Hernández Arias, 1991), estudiaron a escala de laboratorio el empleo de los procesos de intercambio iónico (resinas de intercambio) para la recuperación y concentración del níquel del licor producto de la tecnología carbonato amoniacal de la empresa René Ramos Latour. Se utilizó la resina sulfocationito fuertemente ácido Wofatit KPS. Las pruebas se desarrollan en pomos plásticos, esto provoca que el proceso se deba desarrollar a bajas temperaturas.

En trabajos realizados (García. C., N. Alastre, & N. Fernández, 1992), sobre la capacidad de adsorción y de intercambio iónico del bagazo de la caña de azúcar para remoción de poluentes orgánicos e inorgánicos, se estudió el efecto de la concentración, la temperatura y el tamaño de la partícula sobre la transferencia de masa y mecanismo de control del sistema bagazo-soluto. Como limitante de este método se encuentran que el bagazo de la caña de azúcar no parece presentar propiedades de intercambio iónico para las sustancias inorgánicas estudiadas bajo las condiciones establecidas en la investigación, aunque sí presenta propiedades de adsorción para poluentes orgánicos.

Después (García Liranza E, 1995), se realiza la separación del níquel y el cobalto del licor producto de la lixiviación ácida a presión de los minerales lateríticos por vía de la extracción de los solventes, utilizan el proceso de intercambio iónico con resinas para contactar las fases sólido – líquida dentro de los frascos mediante la sacudida continua de un agitador de bandeja. Se basan principalmente en el proceso de Extracción con Solventes Orgánicos. Realizan la investigación para el licor ácido (WL) de la empresa Pedro Soto Alba.

Dos británicos (Michel Mayer T. A. & J Sanz Ataz 1996), realizaron un estudio para recuperar el Zn en efluentes industriales a través del intercambio iónico con resinas quelantes. Esta investigación solo se centra en la recuperación de cinc de los efluentes industriales y otros metales que se encuentran en él. A diferencia del trabajo, para la activación de la resina utilizan ácido sulfúrico y no tienen en cuenta ni la temperatura ni el flujo.

Al mismo tiempo (Rendueles M & A Fernández, 1996), se realizó el diseño y operación de un sistema de intercambio iónico de alimentación continua para el tratamiento de efluentes industriales, utilizando resina catiónica Lewatit S - 100. Pero esta investigación tiene una dificultad que se deriva de la gran concentración de las disoluciones que se introducen en el proceso, lo que provoca que se deba trabajar a condiciones bastantes extremas. No obstante, tomamos la temperatura





utilizada en este trabajo como referencia para la investigación.

Un año después (Rodríguez Iznaga, 1997), se estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), presentes en los residuales líquidos de la Industria Cubana del Níquel, combinando procesos de precipitación de sulfuros con intercambio iónico usando clinoptilolita (CLI) del yacimiento Caimanes (Moa-Cuba) modificada a forma amónica ( $\text{CLI-NH}_4^+$ ).

Un trabajo realizado (Torres J.C & G Rodríguez Fuentes, 1997), en la modificación de clinoptilolita (CLI) del yacimiento Tasajeras para elevar la selectividad de esta zeolita por determinados metales, y producir una irreversibilidad en el intercambio de los metales una vez incorporados a la estructura. Los resultados son satisfactorios para los metales Cd, Co, Cr, Ni y se utilizan las formas acondicionadas de esta clinoptilolita (CLI) en el tratamiento de aguas para el consumo humano.

Otros estudiosos (Willem P & Matt C, 1997), utilizan la resina de intercambio iónico para recuperar selectivamente el níquel de una solución de biolixiviación, manteniendo un pH de 1 a 3.

Más tarde (Silva James Mario, 1998), es utilizado el proceso de intercambio iónico para reducir la concentración del ion del metal en la solución de la salmuera. El método reduce la concentración de los cationes polivalentes del metal tales como calcio, magnesio, hierro, níquel, y cromo en la solución de la salmuera que contiene un agente quelato del metal soluble en agua tal como gluconate del sodio. El método abarca sujetar la salmuera a un tratamiento primario, y después se reajusta la solución de la salmuera a un pH que se extiende cerca de 1,5 a 5,5, y la solución entra en contacto con la resina de intercambio iónico, a una temperatura de alrededor de 10 y 90 °C. No tienen en cuenta el factor flujo.

En otra tesis (Puente S Luis, 2002), se realiza un estudio que enfoca la precipitación química seguido de un proceso de adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos mediante resinas de intercambio iónico. Se analizan las ventajas y factores que intervienen en el proceso en base a pruebas de laboratorio para escalamiento a procesos de flujo en trabajos futuros. Este trabajo tiene como limitante el encarecimiento de la investigación y el alto consumo de reactivo ya que en una primera etapa se trata el efluente por precipitación química con sulfuro de sodio y en una segunda etapa se hace pasar la solución por un





sistema de intercambio iónico. Y además solo se centra en la recuperación de cobre, metal que no es producido en nuestro país.

En otro estudio del tema (Willem P. C., A David , & M Erik 2002), emplean la resina de intercambio iónico para la recuperación del níquel y el cobalto. El proceso es proporcionado para la recuperación directa del níquel y el cobalto de una mezcla niquelífera de lixiviación del mineral del óxido por intercambio de iones. La mezcla que resulta de lixiviación entra en contacto con la resina, que carga selectivamente el níquel y el cobalto de la pulpa. Después de separar la resina de la mezcla es regenerada con una solución ácida y luego es cargada al ciclo de recuperación.

En un artículo (Alfonso, Graciela Pérez Ramos, Irina Díaz Alfonso, Susana Alba Delgado, & Rufo de Armas, 2002), se expone un estudio de las resinas de intercambio iónico como sistemas para liberación prolongada con atención a los factores que afectan la formación de los resinatos o complejos fórmacorresina. También estudian la liberación de los principios activos a partir de los complejos y de las formas terminadas que los contienen. Realizan una evaluación de los factores que afectan dicho proceso y las cinéticas a las que se ajusta. Además revisan las combinaciones de procesos tecnológicos (principalmente la formación de complejos iónicos y su recubrimiento) que potencian la utilidad de los resinatos para prolongar la liberación a través de mecanismos combinados de intercambio iónico y difusión a través de membranas. Sólo tienen en cuenta el proceso de intercambio iónico en dirección a la formación de los resinatos por lo que no se puede aplicar para la limpieza de licores reciclables.

Varios investigadores (Arrieta Arellis et al., 2004), realizan una exploración sobre un modelo cinético de intercambio iónico que incorpora simultáneamente los flujos de difusión y migración al proceso de transferencia de masa, controlado por la fase líquida y su validación con un conjunto de datos experimentales obtenidos en un reactor por carga para el sistema iónico  $Cd^{++} - H^{+}$  sobre resinas sintéticas a base de poliestireno. Los resultados demuestran que el modelo aproxima la cinética experimental en la medida que las variables operacionales, tales como, concentraciones de cadmio ( $Cd^{++}$ ) en fase acuosa menor a 10 ppm, incremento de la temperatura, pH en el rango ácido, co - ion derivado de electrolito fuerte y resina Dowex 50W - X8 de menor tamaño, favorecen el control de la fase líquida sobre el intercambio iónico  $Cd^{++} - H^{+}$ .

En un estudio (Leyva Ramos R. et al., 2005), experimentan el intercambio iónico de plata en solución acuosa sobre clinoptilolita. Los datos experimentales de las



isotermas de intercambio de plata se obtuvieron en un intercambiador experimental de lote a diferentes valores de pH y a diversas temperaturas. A pH de 3,5 y 7 la capacidad de la clinoptilolita para intercambiar plata depende levemente del pH. Se investigó el efecto de la temperatura en la isoterma de intercambio, la capacidad de intercambio no varió significativamente aumentando la temperatura de 25 a 35 °C, pero aumentó alrededor de 1,5 veces cuando la temperatura se redujo de 25 a 15 °C.

Un equipo australiano (Glen Indra, Bryn Harris, Bruce Ballantyne & Glen C. Macdonald, 2006), utilizan el proceso de intercambio iónico para recuperar los metales base de la solución de lixiviación, con el cobre y el cobalto separados primero, y seguidos de la separación del níquel. Para demostrar el potencial para recuperar el metal de alto valor y pureza, las soluciones de intercambio iónico fueron tratadas utilizando tecnología de ganancia de electrones convencional para producir especímenes independientes de níquel y cobre de alta pureza. Las recuperaciones de laboratorio entre el 98 y el 99,8 % para el cobre y el níquel y entre el 60 y el 70 % para el cobalto se han obtenido en el programa a escala de laboratorio. Este proceso tiene la ventaja de que se desarrolla a presiones atmosféricas, eliminando así la necesidad de un sistema de lixiviación autoclave y de presión que es más costoso.

En una tesis (Paumier Castañeda Y, 2007), se realizó un trabajo acerca del proceso de intercambio iónico con el objetivo de determinar las regularidades físico - químicas del proceso con resinas catiónicas del tipo AMBERLITE IR - 120 para recuperar los metales que se encuentran presentes en el licor débil de la de Empresa Ernesto "Che" Guevara a escala de laboratorio, la metodología empleada para este fin es el Método Factorial Completo debido a que con él se puede determinar la influencia de los parámetros presentes en el proceso. En la investigación se obtuvieron buenos resultados, aunque solo se utilizaron dos factores para ver la influencia en el proceso. Además de estos dos factores, para nuestra investigación se estudió el tiempo de intercambio.

Para el diseño de una tecnología (Alguacil. F. J., A.O. Coedo, T. Dorado, & Padilla, 2008), estudian la eliminación de cromo IV presente en la disolución de ácido sulfúrico mediante la resina Dowex 1x8. Las variables experimentales estudiadas fueron, velocidad de agitación, temperatura, las concentraciones del metal y ácido sulfúrico en el medio acuoso y la cantidad de resina añadida. Se utilizaron diversas disoluciones acuosas para eluir al metal. Aunque el ácido se puede utilizar como



eluyente, la operación de elución parece ser más eficiente cuando se emplea disoluciones de sulfato de hidracina que al mismo tiempo reduce el cromo VI a cromo III.

En otro trabajo sobre el tema (Alguacil.F.J, 2009), se estudia la adsorción de cadmio II, de disoluciones en medio sulfato sobre la resina Lewatit TP - 260. La adsorción del metal se investigó en función del PH, la temperatura y el tiempo de contacto con la resina. Los estudios cinéticos permitieron correlacionar el proceso de intercambio iónico con el modelo de difusión en paro. Se empleó el sistema en mini columnas para evaluar el comportamiento de la resina bajo condiciones dinámicas.

En una amplia investigación (Castillo. J, I. Berdan Pellman, R. Sánchez Gonzales, C. Aláez, & L. Acosta, 2010), fue establecido un procedimiento para la separación del indio (In) de una mezcla acuosa de Fe, Cu, Ni, Co, Bi y Zn empleando de forma combinada las resinas Dowex 21K aniónica y la resina catiónica kF - 7. El medio utilizado durante el empleo del anionito fue disolución de  $\text{Cl}^-$  de 1,5 mol/L de concentración donde el 95 % de esta concentración lo suministró el cloruro de sodio y el 5 % restante el ácido clorhídrico, condición en la cual quedan fijados el In, el Zn y el Bi. Los dos primeros se eluyen con agua y esta fracción se pasa por el cationito KF - 7 con previo ajuste de  $\text{Cl}^-$  a una concentración de 0,5 mol/L quedando fijado el In que es posteriormente desorbido con ácido clorhídrico de concentración de 4 mol/L. El bismuto (Bi) se eluye del anionito mediante el empleo combinado de ácido sulfúrico de concentración 1,4 mol/L y agua, quedando así la resina apta para otro ciclo operacional.

### **Conclusión del capítulo.**

Los estudios e investigaciones mencionadas anteriormente prueban que el níquel, el cobalto y el zinc se pueden extraer mediante resinas de intercambio iónico (estos metales son los de mayor importancia en la investigación junto al hierro y el aluminio). Además en la literatura estudiada no ofrecen una solución integral a la separación de metales presentes en un licor débil ácido.



## CAPÍTULO 2. METODO Y MATERIALES

En el capítulo se plantea el diseño experimental utilizado en la presente investigación, así como una explicación acerca de su instalación y los pasos de experimentación que se persiguen. Se describen los materiales y métodos empleados en la experimentación.

### 2.1. Preparación del licor residual para el proceso de intercambio iónico

Para llevar a cabo el proceso de intercambio iónico se utilizó para los experimentos el licor débil ácido perteneciente a la lixiviación de las colas de la tecnología Caron, su composición química se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los elementos contenidos en el licor débil ácido

Elementos	Ni	Fe	Co	Cu	Zn	Mg	Al	Mn	Cr
Contenido (g/L)	0,403	5,512	0,143	0,002	0,010	5,536	0,471	0.978	0,002

Como se aprecia en la tabla 1, en este licor se encuentran presentes 9 elementos metálicos de los cuales el Ni, Co, Fe, Zn y Al constituyen los principales metales analizados en la investigación.

### 2.2. Preparación de la resina de intercambio iónico

Para realizar los experimentos correspondientes a la investigación se utilizó una resina catiónica de tipo gel AMBERLITE IR - 120, esta a su vez hay que someterla a un proceso de activación antes de llevar a cabo las pruebas, con el objetivo esencial de que se encuentre apta para recuperar todos los metales que se encuentran en solución.

Esta resina viene cargada en forma sodio, su activación se lleva a cabo de la manera siguiente:

1. La cantidad de resina prefijada para el proceso es vertida en la columna de intercambio iónico.



2. Se hace pasar lentamente a través de la resina ácido clorhídrico (HCL) a una concentración de 2,58 mol/L; mantenerlo 15 min y dejarlo gotear, quedando la resina en forma hidrógeno ( $H^+$ ).
3. La resina se lava varias veces con agua destilada hasta que el líquido que fluya no contenga más ácido libre (se prueba con un papel indicador hasta que quede un color amarillo).
4. Se obtiene la resina lista para la extracción de cationes.

Después de realizados los primeros experimentos es necesario realizar un proceso de regeneración con el objetivo de eluir los metales que están en la resina, y que esta quede apta para ser utilizada nuevamente.

El proceso de regeneración es similar al proceso de activación y se lleva a cabo de la forma siguiente.

1. En la columna de intercambio iónico se abre totalmente la llave reguladora de flujo para evacuar toda la solución de licor posible.
2. Se hace pasar el regenerante (HCl a una concentración de 2,75 mol/L) a un flujo de 1 L/h, y se mantiene en contacto hasta por lo menos 30 minutos.
3. La resina es lavada con agua destilada manteniendo un flujo primero de 1L/h y después de 1,5 L/h hasta que no contenga ácido libre (se prueba con un papel indicador hasta que quede un color amarillo).
4. Es obtenida nuevamente la resina lista para la extracción de cationes.

### **2.3. Diseño factorial completo**

Para el estudio del proceso de intercambio iónico del licor débil ácido, se emplearon las instalaciones del Laboratorio de Metalurgia General, perteneciente al Departamento de Metalurgia en el ISMM.

Esta investigación está dirigida a determinar los factores influyentes en el proceso de intercambio iónico, cuyas variables son: el flujo de solución, el tiempo de intercambio y la temperatura. Se realizó un estudio integral en la recuperación de los elementos metálicos contenidos en el licor débil ácido a través del proceso de intercambio iónico.

La metodología empleada para el diseño de los experimentos fue la de factorial completo, debido a que con este método estadístico podemos determinar la influencia de los parámetros presentes en el proceso, y además realizar todas las



posibles combinaciones entre las variables de estudio que se analizan con los niveles escogidos para llevar a cabo la experimentación.

El número de pruebas a realizar depende del número de niveles y del número de factores para los que se va a realizar la experimentación. Se tomaron 2 niveles y 3 factores, por lo que el número de experimentos se determina por la expresión siguiente:

$$N = n^{\theta}$$

$$N = 2^3$$

$$N = 8$$

Donde:

N: número de experimentos.

n: número de niveles

$\Theta$ : número de factores.

En la tabla 2 se muestran las variables a investigar (temperatura, tiempo de intercambio y el flujo de solución) y los niveles para llevar a cabo la investigación.

Tabla 2. Niveles para la planificación de los experimentos

Variabes	Nivel Mínimo	Nivel máximo
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), $x_1$	30	40
Flujo (L/h), $x_2$	0,5	1,0
tiempo (min), $x_3$	15	30

En la investigación tomamos la temperatura superior a 30  $^{\circ}\text{C}$  porque según Rendueles M y A Fernández, en 1996, plantearon que si se produce un enfriamiento de la temperatura las sales precipitan obstruyendo los conductos, apelmazando las resinas y haciendo que las lengüetas de las electroválvulas no cierren, produciéndose fugas que provocarían la mezcla de los flujos. Y además estos valores son asumidos de acuerdo a las condiciones industriales reales de temperatura con las que se puede obtener el licor.



En la tabla 3 y 4 se muestra los diferentes parámetros a investigar en cada uno de los experimentos, matriz codificada del diseño experimental y matriz del diseño experimental respectivamente.

Tabla 3. Matriz codificada del diseño experimental

Nº de experimentos.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

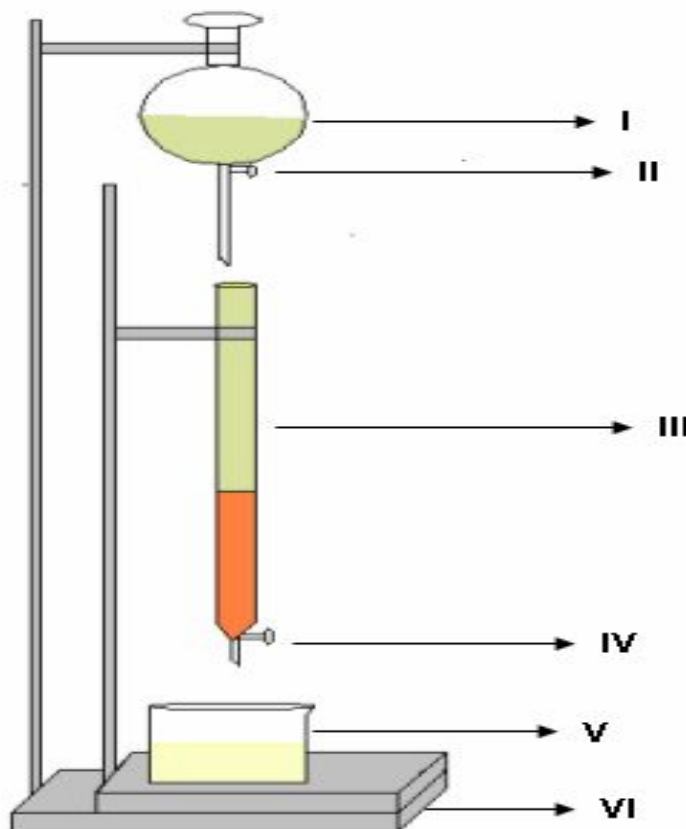
Tabla 4. Matriz del diseño experimental

Nº de experimentos.	T (°C)	F (L/h)	t(min)
1	40	1,0	30
2	30	1,0	30
3	40	0,5	30
4	30	0,5	30
5	40	1,0	15
6	30	1,0	15
7	40	0,5	15
8	30	0,5	15

## 2.4. Descripción de la instalación usada para el intercambio iónico

La instalación en la cual se desarrolló la experimentación tiene como fin lograr el objetivo planteado al inicio de la investigación, por lo que la parte experimental estuvo dirigida a la concentración de los metales presentes en el licor débil ácido mediante el proceso de intercambio iónico.

Dicha instalación consta de un embudo separador (I) que asegura el flujo a la entrada con una válvula reguladora del flujo (II), una columna de vidrio (III) donde se lleva a cabo el proceso de intercambio iónico con su respectiva válvula de control de flujo (IV) que regula el mismo a la salida, un recipiente receptor (V), y la base de la instalación o soporte (VI) según se muestra en la figura. 1.



**Figura. 1.** Esquema de la instalación para el proceso de intercambio iónico

Para que en el proceso de intercambio iónico se logren recuperar, y concentrar de manera eficiente los metales que se encuentran presentes en el licor débil ácido, luego de activar la resina para utilizarla en el proceso, es necesario comprobar el correcto funcionamiento del recipiente alimentador y la columna en la cual se desarrollará la parte experimental.





**Figura. 2.** Foto del esquema de la instalación para el proceso de intercambio iónico

Para cargar la columna se siguen los pasos siguientes:

1. La columna es endulzada con el licor débil ácido que se va a emplear.
2. La cantidad de resina prefijada para el proceso se vierte en la columna.
3. Se vierte una cantidad de licor hasta el nivel de la resina quedando esta inundada.
4. Después comenzamos a adicionar un flujo de licor débil ácido predeterminado que se va a someter al proceso de intercambio iónico.
5. Una vez cargada, al mismo tiempo se abre la llave de control de flujo hasta regularlo, dando inicio de esta forma al proceso de intercambio iónico.

A partir de este momento, se fija el tiempo y se toman muestras de solución a los 15 y a los 30 minutos; a cada muestra se le mide el pH y la temperatura con el objetivo de saber la variación de estos parámetros en el tiempo.



Las muestras que se obtienen durante la experimentación se envían al laboratorio con el fin de realizarle el análisis químico correspondiente: Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

Para descargar la columna:

1. Se cierra la llave reguladora de flujo del recipiente alimentador.
2. Se abren las llaves con el mayor flujo con el fin de que toda la solución débil que queda en las columnas de intercambio iónico sea descargada.
3. Se desmonta la columna para de esta forma proceder al vaciado de la misma.
4. Se extrae la resina y el licor que queda en la columna.
5. Se lava la columna con agua destilada para su posterior utilización.

## 2.5. Materiales y procedimientos de la investigación

### ➤ Fase acuosa

Influentes: Licor débil ácido producto de la lixiviación de las colas de la tecnología Caron.

Densidad: 1050 g/L

pH: 2,81

Acondicionador de la resina: Solución de HCl

Regenerante: HCl al 8 %

Agua destilada

### ➤ Fase sólida de intercambio

Resina Intercambiadora de Iones AMBERLITE IR - 120 Na Plus

Productor: Colhei, Global BPS, Rohm and Hass

País: México

Tipo: Catiónica fuertemente ácida tipo gel

Estado: Perla

Color: Amarillo

Forma de suministro: Na<sup>+</sup>

Rango de pH de operación: 0 - 14

Temperatura máxima de operación: 121 °C



## Equipos

Bomba de vacío

Termómetro

Peachímetro

Plancha de calentamiento

### ➤ Cristalería

Columnas de intercambio iónico	250 mL
Veacker	50, 600 y 900 mL
Elenmeyer	500 mL
Probetas	50, 1000 y 2000 mL
Matraz aforado	1000 mL
Embudo separador	
Embudos	

### ➤ Misceláneas

Soporte	
Reloj	
Pinzas	
Recipientes plásticos	4 y 2 L
Papel de filtro	
Papel indicador	
Frascos para muestras	50 y 100 mL

### ➤ Condiciones generales utilizadas en los experimentos

Fase acuosa: Licor débil ácido

Fase sólida: Amberlite IR - 120

pH: 2,81

Temperatura de sorción: Ambiente y 40 °C

Temperatura de elución: Ambiente

Volumen de resina: 110 a 130 mL



## 2.6. Ecuación de los porcentos de extracción para los metales estudiados

$$\% \text{ extrac} (Me) = 100 - \left( \frac{m(Me) \text{ en solución}}{m(Me) \text{ inicial}} \right) * 100$$

Donde:

$m(Me) \text{ en solución}$  : masa del metal en solución, g.

$m(Me) \text{ total}$  : masa del metal inicial, g.

## 2.7. Técnica de análisis usada

Para analizar las pruebas obtenidas luego de haber realizado la experimentación se utilizó el análisis correspondiente a Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

### ➤ Análisis químico por el método de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

La espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP - OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición respecto al método de absorción atómica. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV - visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo.

## 2.8. Metodología para la determinación del modelo estadístico matemático

La modelación estadística constituye una de las herramientas principales para determinar la influencia de los factores en un proceso, la correlación que existe entre ellos, así como la verdad más cercana al proceso.

### 1. Control de homogeneidad de los valores (según filas)

- a) Por cada una de las filas se toman los valores dudosos, por apreciación del investigador ( $y^*$ ).
- b) Determinación del valor promedio (sin tener en cuenta el error)



$$\bar{y}_1 = \frac{y_a + y_b + \dots + y_n}{n-1} \quad n: \# \text{ de repeticiones}$$

c) Determinación de la desviación cuadrática (sin incluir el valor dudoso).

$$Dc = \sqrt{\frac{\left(\bar{y}_1 - y_a\right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b\right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_1 - y_n\right)^2}{n-1}}$$

d) Cálculo del valor del criterio t student.

$$t_{calc} = \frac{y^* - \bar{y}_1}{Dc}$$

e) Determinación de  $t_{tab}$

Grados de libertad  $f = n - 1$

Nivel de significación  $\alpha=0,05$ .

f) Comparación de los criterios  $t_{calc} - t_{tab}$ .

Si  $t_{calc} < t_{tab}$ , el valor se corresponde con los otros valores de la serie y participa en el resto de los cálculos. Si  $t_{calc}$  es mayor que  $t_{tab}$ , el valor no se corresponde con los otros valores de la serie y no participa en el resto de los cálculos (hay que eliminarlo del sistema).

El valor promedio de cada una de las filas estará en función del análisis anterior.

Si durante las pruebas realizadas no existen errores, se pasa directamente al punto 2.

## 2- Cálculo de la dispersión por fila y control de su homogeneidad

a) Se determina la dispersión por cada una de las filas según:

$$S_1^2 = \left[ \left(\bar{y}_1 - y_a\right)^2 + \left(\bar{y}_1 - y_b\right)^2 + \dots + \left(\bar{y}_1 - y_n\right)^2 \right] \cdot \frac{1}{n-1}$$

b) Suma de las dispersiones.

$$\sum_{i=1}^N S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + \dots + S_N^2$$

N: # de experimentos.

c) Cálculo del criterio de Cochran (G) para cada fila.



$$G_{calc} = \frac{S_i^2}{\sum S_i^2}$$

Para 1 grado de libertad  $f_1 = n - 1$ ;  $f_2 = N$ ;  $\alpha = 0,05$

Si  $G_{calc} < G_{tab}$ , la dispersión es homogénea de cada fila analizada con respecto a la población. De manera contraria la fila debe ser excluida, en tales casos generalmente se han producido errores en la experimentación.

### 3- Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

a) 
$$S_y^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N S_i^2$$

b) Error de reproducibilidad.

$$S_y = \sqrt{S_y^2}$$

c) Cálculo del criterio t student.

$$t_{calc} = \frac{S_y}{S_y^2}$$

d) Determinación  $t_{tab}$

$$f = N(n-1); \alpha = 0,05.$$

e) Comprobación de los criterios  $t_{calc} - t_{tab}$ .

Si  $t_{calc} < t_{tab}$  la diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano está comprobada estadísticamente.

### 4- Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión

$$b_0 = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 + \bar{y}_3 \cdots + \bar{y}_N}{N} \quad b_1 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2 + \bar{y}_3 \cdots - \bar{y}_N}{N} \quad b_n = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2 - \bar{y}_3 \cdots + \bar{y}_N}{N}$$

Este cálculo se realiza tomando los signos verticales de la matriz de experimentación.

La ecuación de regresión es:

$$\xi = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \cdots + b_{12} X_1 X_2 + \cdots + b_n X_n$$

### 5- Control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión

a) Error de la prueba.



$$S_p = \frac{S_y}{\sqrt{N \cdot n}}$$

b) Cálculo del criterio t student.

$$t_{calc} = \frac{|b_0|}{S_p}; t_{calc} = \frac{|b_1|}{S_p}; t_{calc} = \frac{|b_2|}{S_p}$$

c) Determinación  $t_{tab}$ .

$$f = N(n-1); \alpha = 0,05.$$

d) Comprobación de los criterios  $t_{calc} - t_{tab}$

Si  $t_{calc} < t_{tab}$ , los coeficientes de la ecuación son significativos (son incluidos en la expresión).

Si  $t_{calc} > t_{tab}$ , los coeficientes de la ecuación no son significativos (no son incluidos en la expresión).

## 6- Control de la adecuación de la ecuación de regresión

a) Se realiza el cálculo para cada punto del plano.

$$\hat{y}_1 = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_2 = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

$$\hat{y}_N = \pm b_0 \pm b_1 \pm b_2 + \dots \pm b_N$$

Este cálculo es realizado tomando los signos horizontales de la matriz de experimentación.

b) Dispersión de adecuación.

$$S_{adec}^2 = \frac{n}{N-n-1} \left[ \left( \overset{-}{y}_1 - \hat{y}_1 \right)^2 + \left( \overset{-}{y}_2 - \hat{y}_2 \right)^2 + \dots + \left( \overset{-}{y}_n - \hat{y}_n \right)^2 \right]$$

c) Se calcula el criterio de Fisher.

$$F_{calc} = \frac{S_{adec}^2}{S_y^2}$$

d) Determinación  $F_{tab}$  :  $f_1 = N - (n - 1)$  ;  $f_2 = N(n - 1)$  ;  $\alpha = 0,05$ .

e) Comprobación del criterio  $F_{calc} - F_{tab}$



Si  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ; el modelo es adecuado al objeto investigado.

## 7- Cálculo del coeficiente de correlación

Prueba	$\bar{y}_i$	$\hat{y}_i$	$\left(\bar{y}_i - \hat{y}_i\right)^2$	$y_G = \frac{\sum \bar{y}_i}{N}$	$\left(\hat{y}_i - y_G\right)^2$
1					
2					
3					
N					
	$\sum \bar{y}_i =$		$\sum (1)^2$		$\sum (2)^2$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (1)^2}{\sum (2)^2}}$$

Los coeficientes de correlación pueden tomar los significados siguientes:

- 1-  $R = 0$ , no hay correlación.
- 2-  $R = 1$ , relación positiva.
- 3-  $R = -1$ , relación negativa.
- 4-  $-1 < R < 1$ ; existe relación con mayor o menor veracidad.

### Conclusión del capítulo

Mediante la utilización de la metodología diseñada se podrá estudiar la influencia de la temperatura, el tiempo de intercambio y el flujo de solución presentes en el proceso, así como el método de análisis estadístico por regresión para determinar la significación de las variables y adecuación del modelo estadístico matemático.





## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el capítulo se realiza un análisis de los principales resultados alcanzados en el proceso de separación de metales del licor débil ácido producto de la lixiviación de las colas de la tecnología Caron mediante las resinas de intercambio iónico.

### 3.1. Modelo estadístico – matemático

A partir de la información experimental obtenida se realizó un análisis estadístico, con el objetivo de lograr un modelo de regresión que se adecue a los parámetros de estudio en la investigación, pero que a su vez contribuya a comprobar los resultados obtenidos experimentalmente.

Los resultados obtenidos en el laboratorio se sometieron a un proceso de análisis con el fin de razonar la influencia de las variables seleccionadas en el proceso de intercambio iónico sobre la extracción de los porcentajes de metales contenidos en el licor débil ácido.

#### 1- Control de homogeneidad de los valores (según filas)

En la tabla 5 y 6 se representa la matriz del diseño experimental para la resina nueva y regenerada respectivamente.

Según los resultados experimentales se consideran que no hay valores errados, como se muestra en las tablas siguientes:

Tabla 5. Matriz de experimentación para la resina nueva

Prueba	Variables			Respuestas		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
1	+	+	+	99,11	99,72	99,70
2	-	+	+	99,03	99,58	99,62
3	+	-	+	99,21	99,93	99,81
4	-	-	+	99,26	99,93	99,81
5	+	+	-	99,38	100,00	99,77
6	-	+	-	99,23	99,65	99,77
7	+	-	-	99,63	100,00	99,81



8	-	-	-	99,31	100,00	99,83
---	---	---	---	-------	--------	-------

Tabla 6. Matriz de experimentación para la resina regenerada

Prueba	Variables			Respuestas		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
1	+	+	+	88,33	88,07	86,77
2	-	+	+	87,79	87,23	86,09
3	+	-	+	89,20	87,09	86,87
4	-	-	+	89,65	90,65	88,50
5	+	+	-	89,92	91,49	93,11
6	-	+	-	91,83	92,74	97,86
7	+	-	-	93,21	93,37	98,54
8	-	-	-	95,59	95,67	98,96

Y- extracción de las especies metálicas.

a) Determinación del valor promedio.

$$y_1 = \frac{99,11 + 99,72 + 99,70}{3} = 99,51$$

$$y_2 = \frac{99,03 + 99,58 + 99,62}{3} = 99,41$$

$$y_3 = \frac{99,21 + 99,93 + 99,81}{3} = 99,59$$

$$y_4 = \frac{99,26 + 99,93 + 99,81}{3} = 99,67$$

$$y_5 = \frac{99,38 + 100 + 99,77}{3} = 99,72$$

$$y_6 = \frac{99,23 + 99,65 + 99,77}{3} = 99,55$$

$$y_7 = \frac{99,63 + 100 + 99,81}{3} = 99,81$$

$$y_8 = \frac{99,31 + 100 + 99,83}{3} = 99,71$$



## 2- Cálculo de la dispersión por filas y control de su homogeneidad

a) Se determina la dispersión por cada una de las filas.

$$S_1^2 = [(99,51 - 99,11)^2 + (99,51 - 99,72)^2 + (99,51 - 99,70)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,122$$

$$S_2^2 = [(99,41 - 99,03)^2 + (99,41 - 99,58)^2 + (99,41 - 99,62)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,107$$

$$S_3^2 = [(99,59 - 99,21)^2 + (99,59 - 99,93)^2 + (99,59 - 99,81)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,131$$

$$S_4^2 = [(99,67 - 99,26)^2 + (99,67 - 99,93)^2 + (99,59 - 99,81)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,129$$

$$S_5^2 = [(99,72 - 99,38)^2 + (99,72 - 100)^2 + (99,72 - 99,77)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,098$$

$$S_6^2 = [(99,55 - 99,23)^2 + (99,55 - 99,65)^2 + (99,55 - 99,77)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,079$$

$$S_7^2 = [(99,81 - 99,63)^2 + (99,81 - 100)^2 + (99,81 - 99,81)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,035$$

$$S_8^2 = [(99,71 - 99,31)^2 + (99,71 - 100)^2 + (99,71 - 99,83)^2] \cdot \frac{1}{3-1} = 0,131$$

b) Suma de las dispersiones.

$$\sum_{t=1}^N S^2 = 0,122 + 0,107 + 0,131 + 0,129 + 0,098 + 0,079 + 0,035 + 0,131$$

$$\sum_{t=1}^N S^2 = 0,831$$

c) Cálculo del criterio de Cochran (G) para cada fila.

$$G_{1cal} = \frac{0,122}{0,831} = 0,146 \quad G_{2cal} = \frac{0,107}{0,831} = 0,129 \quad G_{3cal} = \frac{0,131}{0,831} = 0,158 \quad G_{4cal} = \frac{0,129}{0,831} = 0,155$$

$$G_{5cal} = \frac{0,098}{0,831} = 0,118 \quad G_{6cal} = \frac{0,079}{0,831} = 0,095 \quad G_{7cal} = \frac{0,035}{0,831} = 0,042 \quad G_{8cal} = \frac{0,131}{0,831} = 0,157$$

d) Determinación de  $G_{tab}$  para los grados de libertad y el nivel de significación siguientes.

$$f_1 = n - 1 = 3 - 1 = 2 \quad f_2 = N = 8 \quad \alpha = 0,05 \quad \text{por lo que } G_{tab} = 0,8332$$

Como el criterio de  $G_{cal} < G_{tab}$  entonces podemos decir que la dispersión de cada fila analizada es homogénea con respecto a la población.



### 3- Cálculo de la dispersión de reproducibilidad

$$S_y^2 = \frac{1}{8} \cdot 0,831 = 0,104$$

a) Error de reproducibilidad.

$$S_y = \sqrt{0,104} = 0,322$$

b) Cálculo del criterio de t student.

$$t_{cal} = \frac{0,322}{0,104} = 3,103$$

c) Determinación de  $t_{tab}$ .

$$f = 8 \cdot (3 - 1) = 16 \quad \alpha = 0,05 \quad \text{por lo que } t_{tab} = 1,746$$

La diferencia entre los valores de la respuesta en diferentes puntos del plano está comprobada estadísticamente, debido a que  $t_{cal} > t_{tab}$ .

### 4- Determinación de los coeficientes de la ecuación de regresión

$$b_0 = \frac{99,51 + 99,41 + 99,59 + 99,67 + 99,72 + 99,55 + 99,81 + 99,71}{8} = 99,62$$

$$b_1 = \frac{99,51 - 99,41 + 99,59 - 99,67 + 99,72 - 99,55 + 99,81 - 99,71}{8} = 0,036$$

$$b_2 = \frac{99,51 + 99,41 - 99,59 - 99,67 + 99,72 + 99,55 - 99,81 - 99,71}{8} = -0,073$$

$$b_3 = \frac{99,51 + 99,41 + 99,59 + 99,67 - 99,72 - 99,55 - 99,81 - 99,71}{8} = -0,077$$

$$b_4 = \frac{99,51 - 99,41 - 99,59 + 99,67 + 99,72 - 99,55 - 99,81 + 99,71}{8} = 0,031$$

$$b_5 = \frac{99,51 - 99,41 + 99,59 - 99,67 - 99,72 + 99,55 - 99,81 + 99,71}{8} = -0,031$$

$$b_6 = \frac{99,51 + 99,41 - 99,59 - 99,67 - 99,72 - 99,55 + 99,81 + 99,71}{8} = -0,009$$

$$b_7 = \frac{99,51 - 99,41 - 99,59 + 99,67 - 99,72 + 99,55 + 99,81 - 99,71}{8} = 0,014$$

La ecuación de regresión queda de la siguiente forma.

$$\xi = 99,62 + 0,036T - 0,073F - 0,077t + 0,031TF - 0,031Tt - 0,009Ft + 0,014TFt$$



Significado de los coeficientes de la ecuación de regresión.

T- Temperatura (°C)

F-Flujo de solución (L/h)

t - tiempo de intercambio(min)

## 5- Control estadístico del significado de los coeficientes de la ecuación de regresión

a) Error de la prueba.

$$S_p = \frac{0,322}{\sqrt{8 \cdot 3}} = \frac{0,322}{\sqrt{24}} = 0,066$$

b) Cálculo del criterio t student.

$$t_{0,cal} = \frac{|99,62|}{0,066} = 1514,15 \quad t_{1,cal} = \frac{|0,036|}{0,066} = 0,543 \quad t_{2,cal} = \frac{|-0,073|}{0,066} = 1,110 \quad t_{3,cal} = \frac{|-0,077|}{0,066} = 1,170$$

$$t_{4,cal} = \frac{|0,031|}{0,066} = 0,466 \quad t_{5,cal} = \frac{|-0,031|}{0,066} = 0,471 \quad t_{6,cal} = \frac{|-0,009|}{0,066} = 0,137 \quad t_{7,cal} = \frac{|0,014|}{0,066} = 0,217$$

c) Determinación de  $t_{tab}$ .

$$f = 8 \cdot (3-1) = 16 \quad \alpha = 0,05 \quad \text{por lo que } t_{tab} = 1,746$$

En  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$  y  $b_7$  los  $t_{calc} < t_{tab}$ , por lo que estos coeficientes de la ecuación no son significativos y no son incluidos en la expresión. Entonces el modelo estadístico matemático queda de la siguiente forma:

$$\xi = 99,62$$

Es decir, para estas condiciones seleccionadas ninguno de los parámetros que intervienen tiene un papel determinante en el proceso, por lo que todos los parámetros se tomaron muy por encima de lo normado.

## 6. Control de adecuación de la ecuación de regresión

a) Se realiza el cálculo para cada punto del plano.

$$\hat{y}_1 = 99,62 + 0,036 + (-0,073) + (-0,077) + 0,031 + (-0,031) + (-0,009) + 0,014 = 99,51$$

$$\hat{y}_2 = 99,62 - 0,036 + (-0,073) + (-0,077) - 0,031 - (-0,031) + (-0,009) - 0,014 = 99,41$$

$$\hat{y}_3 = 99,62 + 0,036 - (-0,073) + (-0,077) - 0,031 + (-0,031) - (-0,009) - 0,014 = 99,59$$

$$\hat{y}_4 = 99,62 - 0,036 - 0,073 + (-0,077) + 0,031 - (-0,031) - (-0,009) + 0,014 = 99,67$$

$$\hat{y}_5 = 99,62 + 0,036 + (-0,073) - (-0,077) + 0,031 - (-0,031) - (-0,009) - 0,014 = 99,72$$



$$\hat{y}_6 = 99,62 - 0,036 + (-0,073) - (-0,077) - 0,031 + (-0,031) - (-0,009) + 0,014 = 99,55$$

$$\hat{y}_7 = 99,62 + 0,036 + (-0,073) + (-0,077) + 0,031 + (-0,031) + (-0,009) + 0,014 = 99,51$$

$$\hat{y}_8 = 99,62 - 0,036 - (-0,073) - (-0,077) + 0,031 + (-0,031) + (-0,009) - 0,014 = 99,71$$

b) **Dispersión de adecuación.**

$$S_{adec}^2 = \frac{3}{8-3-1} \left[ \begin{aligned} &(99,51 - 99,51)^2 + (99,41 - 99,41)^2 + (99,59 - 99,59)^2 + \\ &+ (99,67 - 99,67)^2 + (99,72 - 99,72)^2 + (99,55 - 99,55)^2 + \\ &+ (99,51 - 99,51)^2 + (99,71 - 99,71)^2 \end{aligned} \right]$$

$$S_{adec}^2 = 0$$

c) **Determinación de  $F_{tab}$**

$$f_1 = 8 - (3 - 1) = 6 \quad f_2 = 8 \cdot (3 - 1) = 16 \quad \alpha = 0,05 \text{ por lo que } F_{tab} = 2,74$$

d) **Cálculo del criterio de Fisher.**

$$F_{cal} = \frac{0}{0,104} = 0$$

Como  $F_{tab} > F_{cal}$  podemos decir que el modelo es adecuado al objeto investigado.

### 7- Cálculo del coeficiente de correlación

Tabla 7. Valores para determinar el coeficiente de correlación

Prueba	$\bar{y}_i$	$\hat{y}_i$	$\bar{y}_i - \hat{y}_i$	$y_G = \frac{\sum y_i}{N}$	$\bar{y}_i - y_G$
1	99,51	99,51	0		-0,11
2	99,41	99,41	0		-0,21
3	99,59	99,59	0		-0,04
4	99,67	99,67	0		0,05
5	99,72	99,72	0		0,10
6	99,55	99,55	0		-0,07
7	99,81	99,81	0		0,19
8	99,71	99,71	0		0,09
	$\Sigma \bar{y}_i = 796,96$		$\Sigma (0)^2$	$y_G = 99,62$	$\Sigma (0)^2$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (0)^2}{\sum (0)^2}} = \sqrt{1} = 1$$

Por lo que podemos decir que existe una relación positiva.

Un análisis estadístico homólogo al anterior, fue realizado a los resultados obtenidos de la experimentación perpetrada con la resina regenerada de los



experimentos anteriores. Este análisis arrojó derivaciones similares al anterior, con la diferencia que la ecuación de regresión quedó de la siguiente forma.

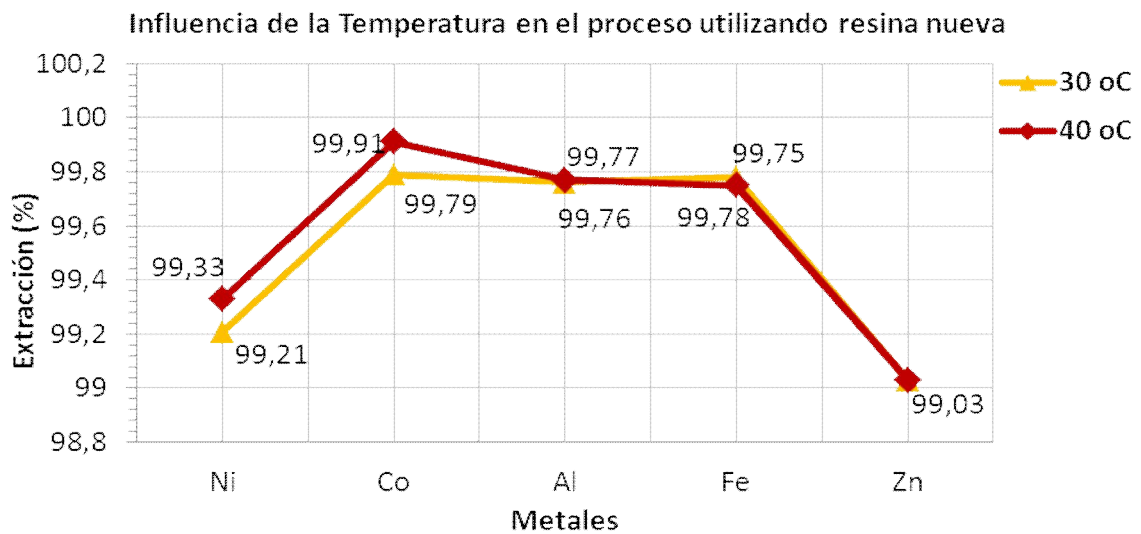
$$\xi = 91,18 - 1,087F - 3,169 t$$

Esto dice que para estas condiciones, el flujo de solución y el tiempo de intercambio son los parámetros más importantes en el proceso; siendo más determinante el tiempo, pues tiene una influencia marcada en el proceso de extracción de metales.

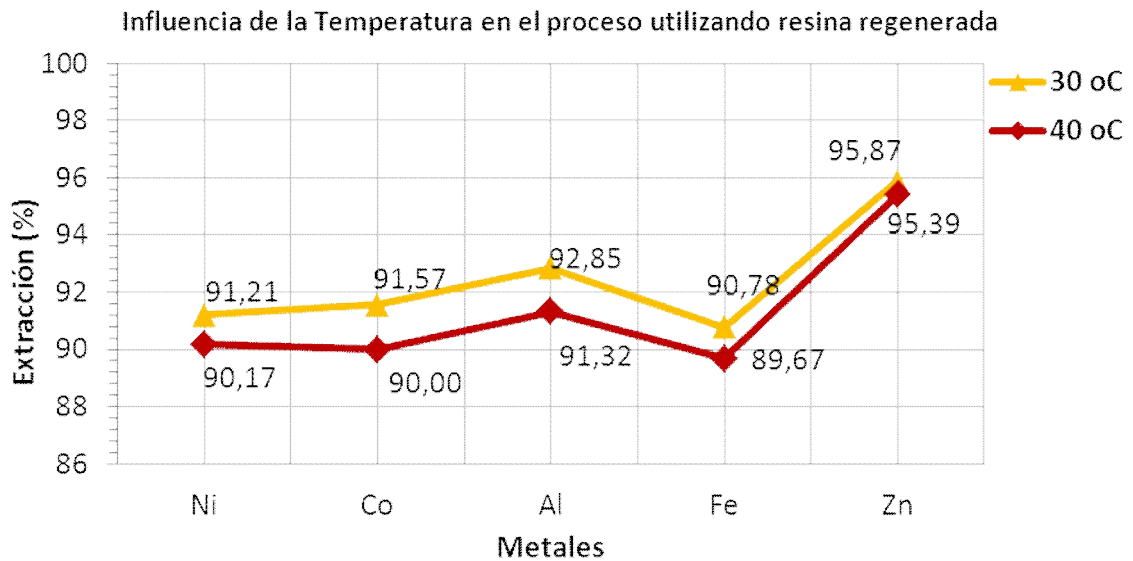
Teniendo en cuenta lo obtenido, el modelo estadístico matemático reproduce fielmente los resultados de la investigación, por lo que puede ser empleado para la reproducción de pruebas experimentales en el rango de valores de las variables estudiadas.

### 3.2. Influencia de la temperatura en el proceso de intercambio iónico.

Se analiza la influencia de la temperatura sobre el proceso de extracción de los diferentes metales que son objeto de investigación (Ni, Co, Fe, Al y Zn), por medio de los gráficos mostrados a continuación.



**Figura 3.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc de la temperatura utilizando resina nueva



**Figura 4.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc de la temperatura utilizando la resina regenerada

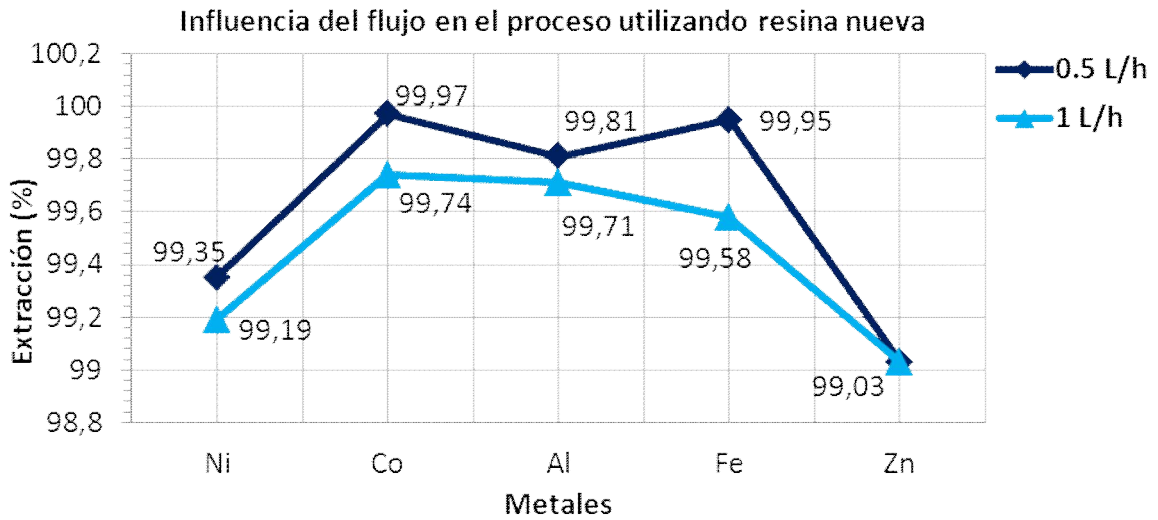
En la figura 3 se muestra que tanto para una temperatura de 40 °C como de 30 °C la extracción de los diferentes metales es elevada, estando en el orden del 99,5 % de extracción; siendo en el caso del zinc la misma extracción para ambas temperaturas. Aunque el proceso de extracción de los metales principalmente para el níquel y el cobalto tiende a ser más efectivo a una temperatura de 40 °C que a 30 °C, la mejoría no es significativa estando en el orden de las décimas. Debido a esto es recomendable realizar el proceso a la menor temperatura. Esto traería consigo un ahorro de energía, al no tener que ser calentado el licor, siendo más factible económicamente el proceso.

En la figura 4 se muestra que la extracción de los metales utilizando la resina regenerada presenta una dependencia de la temperatura. Al contrario del proceso cuando se utilizó la resina nueva, cuando la extracción era parcialmente mejor a una temperatura de 40 °C, para este caso el proceso de extracción se favorece a una temperatura de 30 °C. A esta temperatura menor los porcentajes de extracción son significativamente mayores, alcanzándose la mayor extracción para el zinc y el aluminio con un 95,87 y 92,85 % respectivamente.

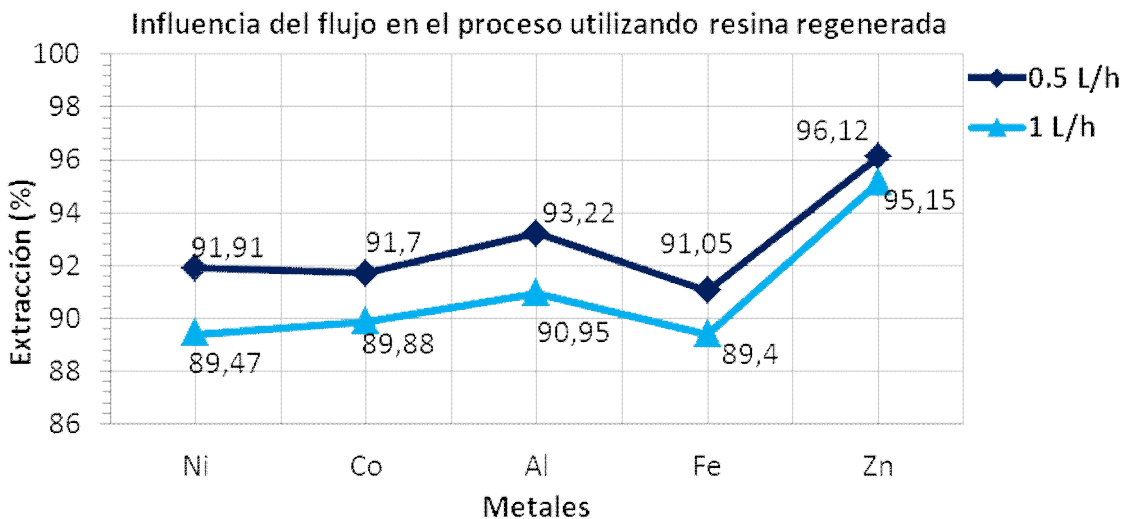
### 3.3. Influencia del flujo de solución en el proceso de intercambio iónico.

A continuación se muestran los gráficos que representan la influencia del flujo de solución en el proceso de extracción de metales.





**Figura 5.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc del flujo de solución utilizando resina nueva



**Figura 6.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc del flujo de solución utilizando la resina regenerada

En la figura 5 se observa que para un menor flujo de solución de 0,5 L/h la extracción de los metales es ligeramente mayor que para un flujo de 1 L/h . Los metales que alcanzan un mayor porcentaje de extracción son el cobalto y el hierro con un 99,97 y 99,95 % respectivamente. No obstante el aumento de la extracción de los metales variando el flujo cuando se utiliza la resina nueva no es significativo, siendo en caso del zinc igual extracción para los 2 flujos de solución.

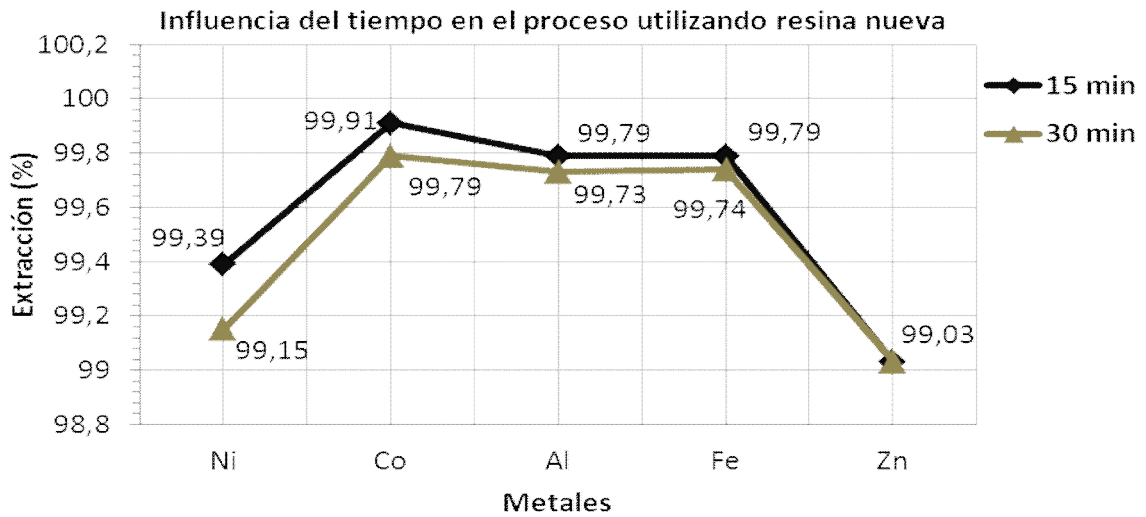
En la figura 6 se muestra la influencia del flujo de solución en el proceso de extracción de metales cuando se utiliza resina regenerada. En este caso para un



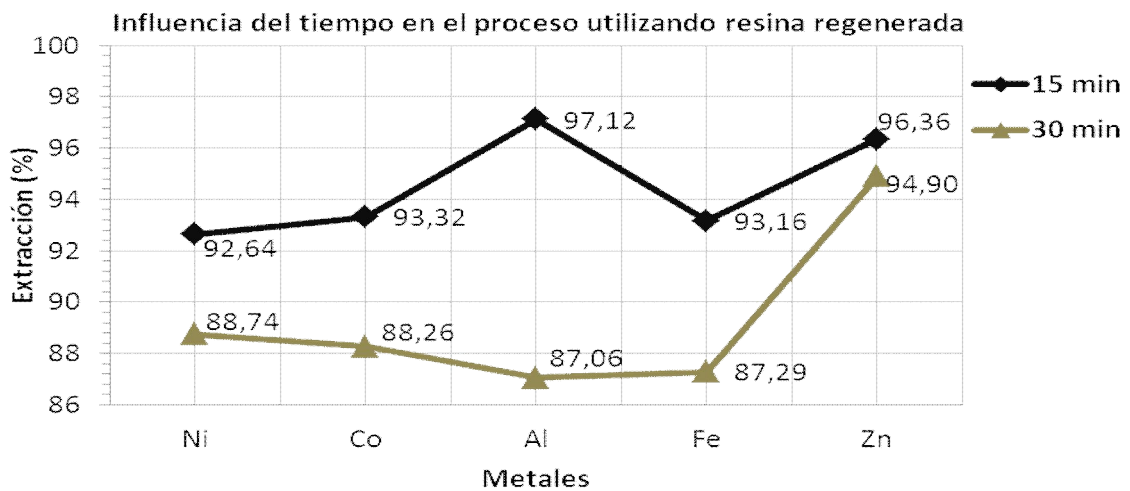
flujo de 0,5 L/h la extracción es mayor que para un flujo de 1 L/h. La diferencia en el porcentaje de extracción es considerable, siendo mayor para el zinc con un 96,12 %; el aluminio con un 93,22 % y el níquel con un 91,91 % . Aquí se demuestra que la dependencia de la extracción de metales del flujo de solución es notable, siendo uno de los factores más importante que interviene en el proceso de intercambio iónico.

### 3.4. Influencia del tiempo de muestreo en el proceso de intercambio iónico

En los siguientes gráficos se analiza la influencia del tiempo de muestreo sobre el proceso de extracción de metales.



**Figura 7.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc del tiempo de intercambio utilizando resina nueva



**Figura 8.** Dependencia de la extracción de níquel, cobalto, aluminio, hierro y zinc del tiempo de intercambio utilizando la resina regenerada



En la figura 7 se demuestra que al igual que en los casos anteriores, cuando se utiliza resina nueva, la extracción de los metales prácticamente no varía al variar el tiempo de intercambio entre 15 y 30 minutos. Aunque las extracciones de los diferentes metales se mantienen todo el tiempo entre 99 y 100 % , con un tiempo de 15 minutos de intercambio la extracción presenta una leve mejoría, siendo el aluminio y el cobalto los metales que presentan mayores extracción con un 99,91 y 99,79 % respectivamente.

En el caso, cuando se utiliza la resina regenerada como se muestra en la figura 8, el tiempo de intercambio juega un papel importante en el proceso de extracción de metales. Para un tiempo de 15 minutos los porcentajes alcanzan el orden de entre un 92 y un 97 % de extracción, mientras que para un tiempo intercambio de 30 minutos el porcentaje de extracción oscila entre 87 y 88 % . Los metales que alcanzan una mayor extracción son el aluminio con un 97,12 % y el zinc con un 96,36 % . Por estos resultados obtenidos, este parámetro resulta ser el más importante en el proceso de intercambio iónico, ya que es el que más influye, pues del tiempo de mayor o menor contacto en que estén la resina y el licor depende que sea más o menos elevada la extracción de los metales que se investigan.

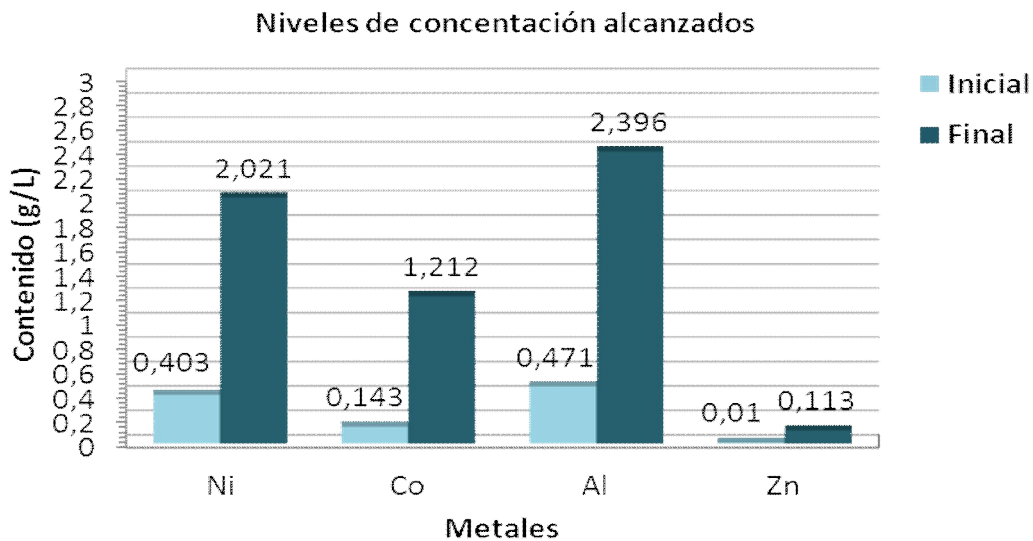
### 3.5. Niveles de concentración logrados para los metales estudiados

La concentración lograda de la elusión de los metales de la resina con ácido clorhídrico se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 8. Composición química de los elementos contenidos en el licor producto de la regeneración

Elementos	Ni	Co	Zn	Al
Contenido (g/L)	2,021	1,212	0,113	2,396

El siguiente gráfico muestra los niveles de concentración logrados en el licor producto de la regeneración en relación con el contenido de los metales en el licor débil ácido inicial.



**Figura 9.** Concentración de Ni, Co, Al y Zn lograda en el proceso

Los niveles de concentración de los metales estudiados aumentaron considerablemente respecto a la concentración inicial de los mismos en el licor utilizado para la investigación. El níquel y el aluminio aumentaron su concentración cinco veces lo que representa un incremento de un 80 % respecto a la concentración inicial. El cobalto aumentó su concentración ocho veces siendo el segundo metal con mayor porcentaje de incremento con un 88 % en relación con su concentración inicial. El zinc fue el metal que más veces aumentó su concentración con 11 veces, figurando una elevación de su contenido en un 91 % respecto a su concentración inicial.

### 3.6. Valoración económica

La posibilidad de utilización de las resinas de intercambio iónico para la recuperación de metales del licor débil ácido procedente de la lixiviación de las colas de la tecnología Caron, constituye un impacto desde el punto de vista tecnológico y económico, pues está enmarcado en la utilización de uno de los residuales sólidos - líquidos de la empresa Ernesto Che Guevara.

El principal aporte económico de esta investigación está relacionado con la posibilidad que tiene la industria cubana del níquel, de contar con una materia prima alternativa, que por sus características y abundancia, garantiza su utilización en el proceso de obtención de metales de interés.

Los principales gastos en que se incurren para la realización de la investigación son, el consumo de resina catiónica y ácido clorhídrico, los cuales se muestran en la tabla siguiente.



Tabla 9. Precio de los materiales utilizados

<b>Materiales</b>	<b>UM</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio Unitario (USD)</b>	<b>Importe (USD)</b>
Resina Catiónica Amberlite IR-120	kg	1	443,8	443,8
Ácido Clorhídrico (HCl al 36 %)	L	4	9,4	37,6
<b>Total</b>				<b>481,2</b>

Como se observa en la tabla 9 los costos para la realización de la investigación no son elevados. La principal limitante que se afronta en la esfera es la adquisición de la resina pues es un producto importado, donde además incurriríamos en gastos de transportación. Los beneficios económicos que se podrían obtener serían de la venta de las especies metálicas que se recuperarían. El proceso de recuperación y concentración de los metales es económicamente factible. Además constituiría una fuente de empleo e ingresos considerables.

### 3.7. Valoración ambiental

Durante años el hombre en su actividad productiva no tuvo necesidad de pensar en las consecuencias de esta en el medio ambiente. Esto fue posible ya que la magnitud de su actividad y los recursos energéticos que se consumían eran insignificantes. En la actualidad existen industrias que requieren de un elevado consumo de energía y de reactivos, que al final o en el transcurso del proceso generan gases, residuos sólidos y líquidos, los que afectan directamente a la atmósfera y al medio ambiente.

Una de estas industrias es la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, la que genera residuales sólidos y líquidos en su proceso. Estos a su vez constituyen un permanente foco de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, aumentando la concentración de casi todos los elementos por encima de los valores admisibles para agua potable, los suelos y el aire, siendo el hombre el mayor receptor del impacto provocado por dichas colas.

Entre los impactos más importantes de los residuales líquidos identificados con plena certeza para la industria se tienen los siguientes:

- Afectación de la salud humana.
- Afectación de las especies animales y vegetales.



- Deterioro de la calidad del agua y del aire.
- Afectación del suelo.
- Olores.
- Deterioro de las visuales paisajísticas.
- Sobreexplotación de recursos utilizados por la industria (extracción de materias primas).
- Destrucción del patrimonio histórico en cercanías de la industria.
- Destrucción de vías de acceso a la industria.

Estos residuos se agigantan cada día con el avance de la explotación de los yacimientos de níquel, constituyendo sectores descubiertos y desmembrados, los que intensifican el arrastre de los suelos con la concebida ruptura del equilibrio fluvial y la acumulación de sedimentos.

Constituyendo además un sector de pérdidas de coberturas vegetal, lo que no solo altera el ciclo hidrológico sino también va a facilitar la acción del viento como agente erosivo intenso.

Podemos decir que cuando un residual se descarga directamente a un cuerpo receptor puede producir en éste malos olores, en este caso es del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), condiciones que además de ser estéticamente inaceptables deterioran la calidad del medio ambiente. Otros compuestos como grasas, aceites, bacterias patógenas, nitrógeno, fósforo, metales pesados, compuestos orgánicos, pueden causar serios problemas al medio, poniendo en peligro la salud de la población.

En la mayoría de los casos, la mejor solución es aquella que le da a los desechos una forma tal que puedan tener alguna utilidad. Conservar el medio ambiente es técnicamente posible y socialmente indispensable.

Por lo planteado nos vemos en la necesidad de encontrar una alternativa al tratamiento de estos residuos que permita mitigar su impacto ambiental y un aprovechamiento más racional a los recursos naturales no renovables.

### **Conclusión del capítulo**

Las mayores extracciones entre un 99 y 100 % se lograron cuando se utilizó resina nueva. El modelo estadístico – matemático valida la confiabilidad de los resultados experimentados.



## CONCLUSIONES

Se determinaron las regularidades físicas químicas del proceso de recuperación de metales mediante el intercambio iónico, para el cual se obtuvo que:

- Las mejores condiciones para el proceso de recuperación de metales son para una temperatura de 30 °C, flujo de solución de 0,5 L/h y un tiempo de muestreo de 15 min.
- Los porcentajes de extracción cuando se utilizó resina nueva fueron, para el Ni de un 99,39 % ; para el Co de 99,97 % ; para el Al de 99,81 % ; para el Fe de 99,95 % y para el Zn de un 99,03 % .
- Los porcentajes de extracción cuando se utilizó resina regenerada fueron para el Ni de 92,64 % ; para el Co de 93,32 % ; para el Al de 97,12 % ; para el Fe de 93,16 % y para el Zn de un 96,36 % .

Se obtuvo el modelo estadístico matemático del proceso, en el cual se observa que:

- Cuando se utilizó resina nueva ninguno de los parámetros tiene un papel determinante en el proceso, por lo que todos los parámetros se tomaron muy por encima de lo normado, como se muestra en la siguiente ecuación de regresión.

$$\xi = 99,620$$

- Cuando se utilizó resina regenerada los parámetros determinantes son, el flujo de solución y el tiempo de muestreo, siendo este último el más influyente, mostrado en la ecuación de regresión siguiente.

$$\xi = 91,180 - 1,087F - 3,169 t$$

Se logró una concentración de los metales considerable de modo que:

- El Ni y el Al aumentaron su concentración cinco veces representando un incremento de un 80 % de su contenido. El Co y el Zn aumentaron su concentración ocho y once veces, elevando su contenido en un 88 y 91 % respectivamente.



## RECOMENDACIONES

Efectuar un estudio de la capacidad de sorción de la resina con un mayor grado de envejecimiento.

Realizar un estudio del proceso de recuperación de metales con un menor tiempo de muestreo.

Desarrollar un estudio cinético dentro de los rangos de tiempo de 0 a 15 minutos.

Investigar la capacidad de extracción de la resina en un régimen dinámico.







## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO [Electronic. (2007). Version]. *LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS II*, from [html.rincondelvago.com/adsorcion-e-intercambio-ionico.html](http://html.rincondelvago.com/adsorcion-e-intercambio-ionico.html)
2. Alfonso, H. M., Graciela Pérez Ramos, Irina Díaz Alfonso, Susana Alba Delgado, & Rufo de Armas. (2002). Resinas de intercambio iónico para prolongar la liberación de los fármacos [Electronic Version], from <http://www.scielo.sld.cu> > [consulta: Junio 2007]
3. Alguacil. F. J., A.O. Coedo, T. Dorado, & Padilla, I. (2008). Eliminación de cromo IV presente en la disolución de ácido sulfúrico mediante la resina Dowex 1x8. *Revista de Metalurgia*, 38.
4. Alguacil.F.J. (2009). Adsorción de cadmio II, de disoluciones en medio sulfato sobre la resina Lewatit TP-260. *Revista de Metalurgia*, 46.
5. Análisis de resinas de Intercambio Iónico [Electronic. (2002). Version], from <http://www.triwan.com/ixanal.htm>
6. Andrews.R.D. (1991). "Using Clinoptilolite for the removal of toxic heavy metals from contaminated mine drainage." *Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II*, (Zeolitas '91 G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores ), 227-232.
7. Aplicaciones de la desmineralización por intercambio iónico. [Electronic. (2001). Version], from <http://www.desmineralizadores.com/aplicaciones.html>
8. Arrieta Arelis, Karina. Martínez, Idelfonso Arrieta, Carmen Cárdenas, Suher Yabroudi, & César García. (2004). Cinética de Intercambio iónico del Cadmio bajo control de la fase líquida [Electronic Version], from *liquida [en línea]* < <http://www.scielo.org.ve> > [ consulta: Junio 2007]
9. Castillo. J, I. Berdan Pellman, R. Sánchez Gonzales, C. Aláez, & L. Acosta. (2010). Separación del indio de una mezcla acuosa. *Tecnologías del intercambio iónico*, 164.
10. Cromatografía de intercambio iónico [Electronic. (2005). Version], from <http://www.lenntech.es/regeneracion-del-intercambiador-ionico.htm#ixzz1Dy7QJCb>



12. Chabalina. L., P. Días, & M. Ramírez. (1991). "Estudio de intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas". *Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II*(Zeolitas '91 G. Rodríguez-Fuentes y J. A. González Editores), 232-237.
13. Domínguez. D., & J García. (1979). *Investigación y determinación de la capacidad de intercambio iónico en la recuperación de níquel en proceso de regeneración*. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
14. Escalera R., L Arteaga., A Baldivieso., & R Vega (2004). Minimización de residuos mediante la aplicación de técnicas de Producción Más Limpia en la empresa "Curtiembre Valenzuela" [Electronic Version], from ". [en línea]  [www.upb.edu/](http://www.upb.edu/)[consulta: junio 2007].
15. Leyva Ramos R., A Castillo Medellín, M Guerrero Coronado, S Berber Mendoza, A Aragón Piña, & A Jacobo Azuara. (2005). Intercambio iónico de plata en solución acuosa sobre Clinoptilolita. *Revista internacional de contaminación ambiental* 21(004), 123-200.
16. Michel Mayer T. A., & J Sanz Ataz (1996). Recuperación de cinc en efluentes industriales. *Tecnología del agua* abril(150).
17. News Release. (2006). *STARFIELD RESOURCES INC*, from [en línea] < <http://www.prnewswire.co.uk> > [consulta: 19 Junio 2007].
18. Oropesa Rodríguez I., A de las Pozas Suárez ., & M Martín (1983). *Capacidad útil de la resina catiónica débil Wafatit CA-20*. ISPJAE, Ciudad de la Habana.
19. Paumier Castañeda Y. (2007). *Recuperación de metales de la solución débil de la tecnología carbonato amoniacal mediante el intercambio iónico*. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa.
20. Producción de agua de la pureza elevada [Electronic. (2008). Version], from [http://enciclopediaespana.com/Resina\\_de\\_intercambio\\_i%C3%B3nico.html](http://enciclopediaespana.com/Resina_de_intercambio_i%C3%B3nico.html)
21. Propiedades de las resinas [Electronic. (2003). Version], from [http://dardel.info/IX/resin\\_properties\\_ES.html](http://dardel.info/IX/resin_properties_ES.html).
22. Puente S Luis. (2002). Precipitación química y adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos [Electronic Version], from en línea] < <http://www.sisbid.unmsm.edu.pe> > [consulta: Junio 2007].
23. Puga Bullón José. (2007). Resinas de intercambio iónico [Electronic Version], from [http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/intercambio\\_ionico.pdf](http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/intercambio_ionico.pdf)
24. Rendueles M, & A Fernández. (1996). Diseño y operación de un sistema de intercambio iónico de alimentación continua para el tratamiento de efluentes industriales. *Tecnología del agua* Octubre (158).; 53-59.



25. Resinas de Intercambio Ionico [Electronic. (2003). Version], from <http://www.aquapurificacion.com/resinas-de-intercambio-ionico.htm>
26. Rodríguez Fuentes, G. (1987). *“Propiedades Físico-Químicas y Aplicaciones Industriales de la Clinoptilolita Natural.* CENIC, Cuba.
27. Rodríguez Iznaga, I. (1997). Tratamiento del licor carbonato-amoniaco C1 de la Emp. Comte. Ernesto Che Guevara con el residual agua del cooler de la Emp. Moa Nickel S.A. *Revista Minería Geología, Vol. XIV No.2, 65-68*
28. Silva James Mario. (1998). United States Patent No. US 6 103 092 (US 177588 (139157)).
29. Tecnologías limpias para la reducción de contaminantes y la recuperación de solutos de fuentes hidrominerales mediante resinas de intercambio iónico. [electronic.(2001).version]from[http://www.cibernetia.com/tesis\\_es/fisica/quimica\\_fisica/intercambio\\_ionico/1](http://www.cibernetia.com/tesis_es/fisica/quimica_fisica/intercambio_ionico/1)
30. Torres J.C, & A Mitjans. (1996). Intercambio iónico de clinoptilolita con Cd. *Actas Taller Venezolano sobre Tamices Moleculares CYTED Subprograma V*(F.Machado y C.M. López editores), 144-148
31. Torres J.C, & G Rodríguez Fuentes. (1997). *Ion exchange between Cd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> solutions and clinoptilolite mineral.* Paper presented at the On Natural Zeolites Book of Extended Abstracts, Naples, Italy
32. Treybal Robert. E. (1996). *Operaciones de Transferencia de masa* (Segunda edición en español ed.). Mexico: McGraw-Hill Interamericana.
33. Verner B., & P Russell. (1978). United States Patent No. US 4 123 260 (US 796495 (272687)).
34. White.A.F. (1990). *Mineral-Water.Interface groche mistry.* Washinton: Mineralogical Soaety of America.
35. Willem P, & Matt C. (1997). United States Patent No. US 5 626 648 (US 503 130 (712 743)).
36. Willem P. C., A David , & M Erik (2002). United States Patent No. US 6 350 420 (US 515972 (43753)).