

75  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Separación y Cuantificación  
de Rb, Sr y Ree de Jales  
de Plata

T E S I S  
Que para Obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P r e s e n t a  
José Noel Ménera Gómez



MEXICO, D. F.

1966

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO**

**Presidente: Prof. Huerta Cerdán Antonio**

**Vocal : Prof. Rivera Santillán Rosa Elva**

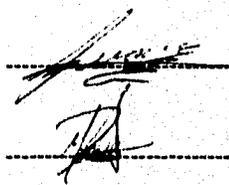
**Secretario : Prof. Juárez Sánchez Faustino**

**1 Suplente : Prof. González Sánchez Jorge Antonio**

**2 Suplente : Prof. Castañeda López Homero**

**Sitio donde se desarrollo el tema : Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). Instituto de Geofísica UNAM.**

**Asesor : M. en C. Juárez Sánchez Faustino**



Handwritten signature of Faustino Juárez Sánchez, written over two horizontal dashed lines.

**Sustentante : Ménera Gómez José Noel**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra Alma Matter, por permitirme tener el privilegio de formar parte de ella.

A todos los profesores de la carrera de Ingeniería Química Metálgica, que para bien o para mal, contribuyeron a mi formación profesional.

A un grupo de amigos especiales: Pancho, Max y Alejandro; gracias por el apoyo y amistad de tanto tiempo.

A mis compañeros y amigos de la carrera: Marco, Carlos, Gerardo, César, Edgar, Armando, Nicolás, Paco, Mayra, Verónica, Lourdes, Vianney y a todos aquellos que forman parte de la carrera de I.Q.M.

A Yanet Cervantes por todo el apoyo y amor brindado durante tanto tiempo y por representar uno de los motivos más importantes para la culminación de este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento al M. en C. Faustino Juárez Sánchez por la confianza y el apoyo incondicional brindado durante la realización de este trabajo.

*Este trabajo está dedicado con respeto y cariño  
a quienes representan lo más importante en  
mi vida:*

*Mis padres y mis hermanos*

*Sembremos semillas de conciencia  
para cosechar nuevas sociedades...*

*Cuando un hombre sabe a donde va  
el mundo entero se abre para darle  
un paso...*

*Abraham Lincoln*

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

I FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
II EXPERIMENTACIÓN	30
III RESULTADOS	40
IV ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	48
V BIBLIOGRAFÍA	55
VI APÉNDICES	58

## LISTA DE FIGURAS

1.- Polimerización del estireno	3
2.- Creación de redes tridimensionales poliméricas	3
3.- Producción de resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte	5
4.- Resinas de intercambio aniónico	6
5.- Resinas de intercambio aniónico de base fuerte	6
6.- Resinas de intercambio aniónico de base débil	6
7.- Representación gráfica de las isothermas correspondientes al equilibrio entre iones intercambiables	16
8.- Esquema de la zona de muestreo dentro de la presa de jales	32
9.- Campanas de digestión ácida	34
10.- Equipo de agua ultrapura	36
11.- Columnas de intercambio iónico preparadas en laboratorio	40
12.- Curva de calibración 1	43
13.- Curva de calibración 2	44
14.- Curva de calibración 3	45
15.- Curva de calibración utilizada en la separación	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla no. 1 Escala de selectividad para cationes en resinas de ácido fuerte	12
Tabla no. 2 Selectividad entre cationes y aniones	12
Tabla no. 3 Volúmenes de contracción de resina para varias formas iónicas	65
Tabla no. 4 Coeficiente de selectividad de iones en resinas sulfónicas	66

## INTRODUCCION

La presencia de ciertos metales remanentes en las presas de jales pueden causar problemas de contaminación en los mantos acuíferos; en ocasiones la concentración de estos elementos puede ser alta.

La industria metalúrgica descarga la ganga procedente de la planta de beneficio en depósitos llamados presas de jales, estos desperdicios que originalmente contienen bajas concentraciones de elementos de alto valor han aumentado a tal grado que la concentración puede llegar a ser considerable y por lo tanto la recuperación puede generar buenos rendimientos económicos.

Dadas las condiciones en las que se encuentran estos jales, la técnica de intercambio iónico parece ser una buena alternativa para el tratamiento y separación de los elementos de interés así como su cuantificación mediante el análisis por absorción atómica.

El presente trabajo tiene como finalidad realizar el estudio de la recuperación de elementos traza como Rb, Sr, y REE\* de jales de plata previamente disueltos utilizando el intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico sintéticas se han producido durante más de 30 años y han sido usadas en diferentes áreas como: tratamiento de agua, industria farmacéutica, análisis de trazas e hidrometalurgia.

Las bases para las separaciones químicas radican en el hecho de que los componentes a separar se distribuyen de forma diferente entre las fases separadas o separables.

En separaciones usando resinas de intercambio iónico, ambas fases pueden considerarse como líquidas, aunque una de ellas está confinada en forma de gel. El intercambio iónico ofrece la posibilidad de remover una o más especies iónicas de una fase líquida y transferirlas a otra; en muchos casos, la transferencia puede hacerse selectivamente con una buena eficiencia química.

\*REE : Tierras raras; se les da la simbología REE ya que es el término internacional con el que se reconocen estos elementos

En el presente trabajo se muestra el análisis experimental con el propósito de determinar los parámetros óptimos que permitan realizar una separación y recuperación efectiva de Rb, Sr y REE, mediante el uso de columnas de intercambio iónico y el análisis de los efluentes mediante absorción atómica.

## OBJETIVOS

- 1.- Verificar si la técnica de Intercambio iónico es un proceso adecuado para la separación de Rb, Sr y REE a partir de los jales de plata previamente disueltos.
2. -Conocer los parámetros de operación óptimos de la columna de intercambio iónico para llevar a cabo una buena separación y recuperación.
- 3.- Comprobar si es posible realizar una proyección industrial de proceso enfocándolo principalmente a la recuperación de elementos contaminantes de los mantos acuíferos cercanos a la presa de jales en función de las recuperaciones obtenidas.

# CAPITULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Resinas de intercambio iónico	2
1.2 Componentes de las resinas de intercambio iónico	
1.2.1 Red polimérica	3
1.2.2 Grupos funcionales	4
1.2.3 Contraiones	8
1.2.4 Solvente	8
1.3 Termodinámica del intercambio iónico	10
1.3.1 Coeficiente de selectividad	11
1.4 Cinética del intercambio iónico	14

<b>1.5 Funcionamiento de la columna de intercambio iónico</b>	
1.5.1 Factor de separación	15
1.5.2 Frentes de equilibrio	16
1.5.3 Frentes definidos y no definidos	17
1.5.4 Efectos termodinámicos en el funcionamiento de la columna	19
1.5.5 Efectos cinéticos en el funcionamiento de la columna	20
<b>1.6 Operación cíclica de intercambio iónico</b>	
1.6.1 Lavado	22
1.6.2 Regeneración	22
1.6.3 Enjuague	23
1.6.4 Agotamiento	24
<b>1.7 Aplicaciones en hidrometalurgia</b>	
1.7.1 Concentración	25
1.7.2 Separación	25
1.7.3 Purificación	27
1.7.4 Metatesis	27
<b>1.8 Limitantes del proceso</b>	
1.8.1 Limitantes físicas	28
1.8.2 Limitantes químicas	29

## RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

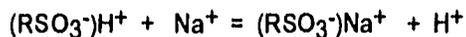
Una resina de intercambio iónico es un polímero orgánico insoluble en agua al cual están unidos numerosos grupos eléctricamente cargados. Estos grupos están asociados con otros iones de carga contraria.

Cuando los grupos son positivos, el ion oxhidrilo u otro tipo de anión actúa como anión de carga contraria y al polímero se le denomina resina básica o de intercambio aniónico.

Cuando los grupos son de carga negativa, el ion de carga opuesta puede ser el hidrógeno u otro catión en cuyo caso se trata de una resina ácida o de intercambio catiónico.

Cuando la resina de intercambio catiónico del tipo sulfonado ( $-\text{SO}_3^-$ ) se trata con una solución concentrada de ácido fuerte (HCl 4F), todos los grupos sulfonados se convierten a la forma ácida; esto es, a la forma hidrogenada  $-\text{SO}_3\text{H}$  y la resina puede representarse como  $(\text{RSO}_3^-)\text{H}^+$ , en estas condiciones, el sistema se comporta como un ácido fuerte insoluble.

Como la resina tiene menos atracción por el ión hidrógeno que por el ión sodio, cuando se pone en contacto con una solución de NaCl se verifica el siguiente intercambio:



Por cada milimol de ión sodio que se intercambia, se libera una milimol de  $\text{H}^+$ , la reacción es reversible, por lo tanto, si la forma sódica de la resina se pone en contacto con una solución suficientemente ácida (3-6 F  $\text{H}^+$ ) se libera el ión sodio y la resina se vuelve a convertir a la forma hidrogenada y queda lista para otro ciclo (19).

## COMPONENTES DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

- 1.- Red polimérica tridimensional
- 2.- Grupos funcionales iónicos
- 3.- Contraiones
- 4.- Solvente

### RED POLIMÉRICA

Muchas resinas de intercambio iónico de uso comercial están basadas en una red polimérica orgánica donde la función primaria de la misma es limitar la solubilidad de la resina, la naturaleza química de la red es el factor determinante de la estabilidad física y química de la resina; aunque puede también tener otros efectos en la distribución iónica de las fases.

Las resinas de Intercambio catiónico y aniónico de ácido y base fuertes respectivamente contienen estireno-divinilbenceno (DVB) como base polimérica, sus estructuras están perfectamente definidas y están totalmente ionizadas en todo el rango de pH.

Cuando se polimeriza el estireno se obtiene una red macromolecular de una dimensión que, al colocarse en un solvente orgánico, se favorece la dispersión de las macromoléculas ya que estas se vuelven individuales.

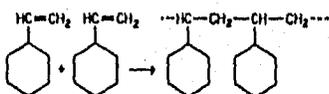


fig no. 1 esquema de la polimerización del estireno

Si se adiciona DVB a la mezcla, cada molécula del monómero se divide en dos partes dando como resultado una interconexión entre ellas en intervalos más o menos regulares para dar origen a una red tridimensional ligada.

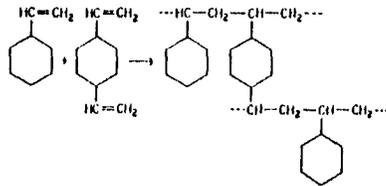


figura no. 2 Representación esquemática de la creación de redes tridimensionales en las resinas de intercambio iónico

Cuando el polímero está en contacto con un solvente orgánico, éste empieza a disolverse hasta que tal dispersión es frenada cuando la fuerza osmótica de solvatación se balancea con la fuerza de retracción de la red de polímero.

El grado de ligamiento y el tamaño promedio de partícula se establecen durante la polimerización inicial y está controlado por la proporción de DVB que exista en la mezcla (2).

## GRUPOS FUNCIONALES

El copolímero puede convertirse a un material que se expande en agua mediante la introducción de sitios iónicos funcionales que se obtienen mediante reacciones químicas.

Las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte son preparadas mediante la sulfonación de los anillos de benceno en el polímero.

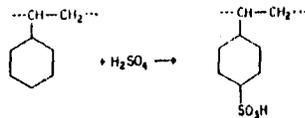


figura no. 3 Producción de resinas intercambiadoras catiónicas de ácido fuerte

La sulfonación ocasiona que el grupo funcional de ácido fuerte  $-\text{SO}_3\text{H}$  ocupe la posición meta o para del anillo fenil (2).

Las resinas intercambiadoras catiónicas de ácido débil pueden prepararse mediante la introducción de un grupo funcional de ácido débil en la red, por ejemplo, ácido fosfórico ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) o carboxílico ( $-\text{COA}$ ); sin embargo, la disociación del grupo carboxílico es dependiente del pH, en contraste con el grupo sulfónico que es totalmente ionizado



Abajo de pH igual a 5 la ionización es pobre y la capacidad de intercambio es despreciable.

Las resinas de intercambio aniónico requieren de dos reacciones: la clorometilación y la aminación.

## CLOROMETILACIÓN

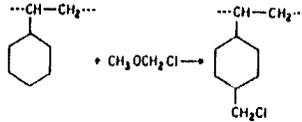


figura no. 4 Reacción de clorometilación para producir intercambiadores aniónicos

La introducción de una amina terciaria produce un grupo funcional de base fuerte

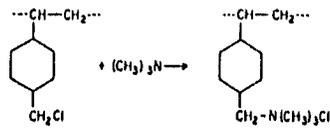


figura no. 5 Intercambiadores aniónicos de base fuerte

Introduciendo una amina secundaria se produce un grupo funcional de base débil

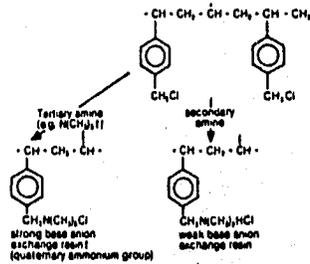


figura no. 6 Intercambiadores aniónicos de base débil

De forma general , las resinas de intercambio iónico tienen las siguientes propiedades:

- 1.- Alta estabilidad a la temperatura de la solución (catiónica de ácido fuerte menor a 120 grados y aniónica de base fuerte menor a 40 grados).
- 2.- Alta estabilidad frente a agentes químicos y solventes.
- 3.- Un solo tipo de grupo funcional presente.
- 4.- El grado de ligamiento se controla con la cantidad de DVB adicionado.

Existen otros tipos de resinas donde el ligamiento ocurre al azar y la ausencia de la preparación de un agente solvatante previene una expansión excesiva ocasionando una estructura de gel microporosa; estos poros son de dimensiones atómicas. Kunin(3) ha llamado a esta estructura: Microreticular.

En presencia de un diluyente solvatante durante la reacción , se ocasiona un aislamiento mayor de las regiones ligantes resultando así una resina macroporosa con poros cuyo diámetro están entre 20-100nm. Estos poros en realidad no son parte de la estructura química, por lo tanto las resinas macroporosas contienen una estructura micro y macroreticular(3).

En la actualidad ha ido en aumento el desarrollo de resinas para aplicaciones hidrometalúrgicas (4) ya que además de la alta estabilidad y alto factor de separación que se necesita , se requiere que la sorción y regeneración del ión metálico ocurra fácil y reversiblemente.

Una de las grandes metas que se tiene ha sido desarrollar una resina para cobre que tenga alta selectividad con respecto al hierro en condiciones de solución diluida en donde la aplicación de la técnica de extracción por solventes no sea rentable. La mayor ventaja que puede tener una resina en estas circunstancias es su solubilidad nula con respecto a la pérdida que se tiene del líquido extractante, la cual puede llegar a ser muy significativa.

Resinas con estas características están en proceso de desarrollo, aunque las que se han obtenido con grupos aminopiridina (5),(6) no presentan factores de separación tan altos como los obtenidos en la extracción por solventes.

### CONTRAIONES

Los sitios iónicos en la estructura de la resina deben balancearse con iones de carga opuesta para conservar la electroneutralidad; en realidad, el intercambio iónico es la transferencia de contraiones entre la fase interior y exterior.

La naturaleza del contraion es el factor determinante de la fuerza osmótica que tiende a mover el agua dentro de la resina; el contenido de agua, volumen expandido y capacidad en volumen de la resina cambian conforme ésta se convierte de una forma iónica a otra.

### SOLVENTE

La descripción del sistema de intercambio iónico presupone que el agua es el solvente de las fases del sistema. El contenido de agua se establece por el balance entre la fuerza osmótica de solvatación de los componentes ionizados y la fuerza retractora de la red.

Como regla general se tiene que a medida que el contenido de agua aumenta, la diferencia de selectividad entre los iones disminuye.

Cuando hay cambios en el solvente siempre se presentan cambios en el sistema, por ejemplo, si parte del agua en el sistema es reemplazado por un líquido miscible en agua como el alcohol, los dos solventes se equilibran entre las dos fases.

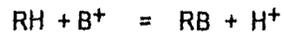
Si la cantidad de solvente no acuoso es apreciable, las propiedades del intercambio varían, si los componentes iónicos interiores son menos solvatados por la mezcla de solventes, la resina se contrae.

Sólo en pocos casos, el segundo solvente puede solvatar la estructura del polímero y causar que la resina se hinche; la modificación del solvente tiene gran efecto en las selectividades iónicas y puede aplicarse en un amplio intervalo de separaciones analíticas.

## TERMODINÁMICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

La resina de intercambio iónico se comporta como un electrolito en el cual sólo los cationes y aniones están disponibles para la reacción química.

Cuando una cantidad de resina intercambiadora catiónica de ácido fuerte en la forma hidrogenada está en contacto con una solución diluida que contiene iones  $B^+$ , el intercambio de iones  $B^+$  por iones  $H^+$  se presenta hasta que se alcanza el equilibrio de acuerdo a la reacción:



donde la constante de equilibrio se define como:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{RB}}{a_{B^+} \cdot a_{RH}}$$

la cual en términos más prácticos resulta:

$$K_H^B = \frac{B^+ \cdot H^+}{H^+ \cdot B^+}$$

donde  $K_{hB}$  representa el coeficiente de selectividad y determina la habilidad de la resina para tomar iones  $B^+$  de una solución que contiene igual concentración de iones  $H^+$  y  $B^+$

### COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD

Los coeficientes de selectividad no son constantes sino varían conforme la fracción equivalente de la resina en una forma iónica dada cambia .

Para cationes de una determinada carga, la selectividad se incrementa conforme disminuye el tamaño del ión hidratado lo cual se refleja en el hecho de que la expansión del volumen de la resina disminuye en el mismo orden.

Un ión hidratado de tamaño más pequeño ocupa menos espacio dentro de la resina mientras se satisface la electroneutralidad. La fuerza de retracción de la red se reduce prefiriéndose así iones pequeños.

Bonner(8) ha comparado y desarrollado una escala de selectividad para cationes mono y divalentes más comunes en una resina de ácido fuerte; también establece que se puede obtener el coeficiente de selectividad para un par de cationes usando la escala de selectividad.

Li <sup>+</sup>	1.0	Cs <sup>+</sup>	3.3	Cu <sup>2+</sup>	3.8	Sr <sup>2+</sup>	6.5
H <sup>+</sup>	1.3	Ag <sup>+</sup>	8.5	Cd <sup>2+</sup>	3.9	Pb <sup>2+</sup>	9.9
Na <sup>+</sup>	2.0	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.5	Be <sup>2+</sup>	4.0	Ba <sup>2+</sup>	11.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.6	Mg <sup>2+</sup>	3.3	Mn <sup>2+</sup>	4.1		
K <sup>+</sup>	2.9	Zn <sup>2+</sup>	3.5	Ni <sup>2+</sup>	3.9		
Rb <sup>+</sup>	3.2	Co <sup>2+</sup>	3.7	Ca <sup>2+</sup>	5.2		

tabla no. 1 Escala de selectividad para cationes en una resina de ácido fuerte

por ejemplo:  $K_H + K_+ = 2.9/1.3 = 2.2$  ,  $K_{Ca+Na} = 5.2/2.0 = 2.6$  y así sucesivamente.

El coeficiente de selectividad para un ion dado está afectado por la concentración del mismo, la resistencia iónica de la fase acuosa y puede ser dependiente de la naturaleza del intercambiador iónico (2)

#### TABLA DE SELECTIVIDAD PARA CATIONES Y ANIONES

para cationes :

Li<sup>+</sup> < H<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> < Tl<sup>+</sup> < Ag<sup>+</sup> < Be<sup>2+</sup> < Mn<sup>2+</sup> < Mg<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Pb<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup> < Al<sup>3+</sup> < Sc<sup>3+</sup> < Y<sup>3+</sup> < Eu<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> < Pr<sup>3+</sup> < Ce<sup>3+</sup> < La<sup>3+</sup>.

y para aniones:

F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>.

tabla no. 2 Selectividad para cationes y aniones

Para soluciones de baja concentración, el coeficiente de selectividad se incrementa conforme se incrementa el número atómico y la valencia del ión metálico.

La afinidad del ión metálico por una resina de intercambio iónico se expresa mediante el coeficiente de distribución:

$$K_d = \frac{\text{masa de metal por g de resina}}{\text{masa de metal por cc. de sol.}}$$

Los coeficientes de distribución para dos metales pueden compararse y su relación  $K_{dA}/K_{dB}$  se conoce como factor de separación.

El factor de separación es una expresión que representa la selectividad de un ión respecto a otro, para iones de la misma carga es análogo al coeficiente de selectividad mientras que para iones de diferente carga está en función de otros parámetros. Existe una expresión matemática que representa al coeficiente de selectividad y está dada por:

$$\ln K_a^b = \ln (\gamma_b/\gamma_a) - \ln (\gamma_b^-/\gamma_a^-) + p_i (V_a - V_b) RT$$

donde:

$\gamma$  y  $\gamma^-$  son los coeficientes de actividad de los iones en la fase acuosa y resina respectivamente.

$V$ , es el volumen parcial molar de los iones en la resina

$p_i$ , es la presión de hinchazón de la resina.

## CINÉTICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

La reacción:  $RA + B^+ = RB + A^+$  ocurre durante las siguientes etapas:

- 1.- Transporte de iones  $B^+$  del seno de la solución hasta la superficie de la resina.
- 2.- Difusión de iones  $B^+$  al interior de la resina.
- 3.- Intercambio entre iones  $R^+$  y  $B^+$ .
- 4.- Difusión de iones  $R^+$  hacia la superficie exterior de la resina.
- 5.- Difusión de iones  $A^+$  de la superficie de la resina al seno de la solución.

El proceso difusivo se lleva a cabo en la capa de Nernst (1,3) y es llamada difusión en la película mientras que el proceso dentro de la resina se denomina difusión en la partícula (2,4).

Aplicando la ley de Fick a la difusión en la resina de radio  $r$  se tiene que :

$$j = dn/dt = -4\pi r^2 D_c (dc/dr)$$

donde  $D_c$  es la difusividad efectiva del ión metálico en la fase resina; además

$$D_c = DE/T$$

$T$  = tortuosidad  
 $E$  = porosidad  
 $D$  = difusividad normal molecular

El factor de tortuosidad es una medida del incremento de la difusión en la fase resina.

En los procesos hidrometalúrgicos, el mecanismo controlante en los estados iniciales es la difusión en la película. Sin embargo, como la zona de reacción se mueve desde la superficie de la cama de resina, la difusión se incrementa progresivamente hasta que en un punto dado, la difusión en la partícula se considera como el mecanismo controlante.

Whilst Dorfner(9) proporciona un tratamiento general cuantitativo de la cinética de intercambio iónico, Fleming y Nicol realizaron el estudio cinético de la extracción de uranio con resinas de intercambio iónico de ácido fuerte(10). Ellos muestran que la difusión en la película es el mecanismo controlante cuando se usa 2% de DVB; para resinas con 8% de DVB, la difusión en la partícula es el mecanismo controlante a concentraciones de uranio de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

## COMPORTAMIENTO DE LA COLUMNA

### FACTOR DE SEPARACIÓN:

El equilibrio entre dos iones intercambiables siempre presenta una isoterma de intercambio iónico; el factor de separación entre estos dos iones se define como:

$$\alpha_{ab} = \frac{X_a \cdot X_b}{X_b \cdot X_a}$$

En el intercambio entre iones de igual carga, el factor de separación es similar al coeficiente de selectividad molar  $K_{ab}$ ; cuando el intercambio es favorable,  $K_{ab}$  y  $\beta_{ab}$  son mayores a la unidad y la isoterma que se presenta es convexa arriba de la diagonal, por el contrario, cuando el intercambio es desfavorable,  $K_{ab}$  y  $\beta_{ab}$  son menores a la unidad y la isoterma que se obtiene es cóncava abajo de la diagonal.

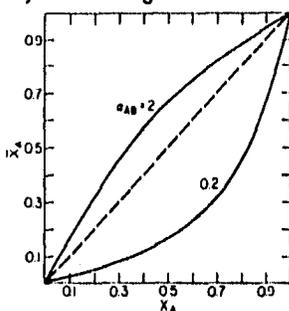


Fig. 7 Ion-exchange isotherms for the reaction  $A + B \rightleftharpoons A' + B'$ .

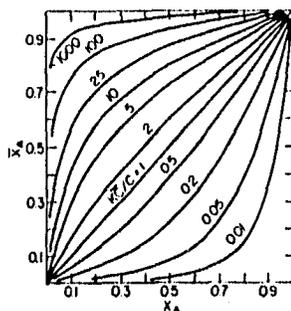


Fig. 8 Ion-exchange isotherms for the reaction  $D + 2B \rightleftharpoons D' + 2B'$ .

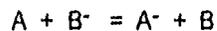
figura no.7 Isotermas obtenidas una vez alcanzado el equilibrio

## FRENTES DE EQUILIBRIO

Para comprender mejor la operación de la columna, debe conocerse más la relación que existe entre el valor numérico del factor de separación y la naturaleza del frente de intercambio en la columna.

La forma en que el frente de intercambio se mueve en la columna depende de si el factor de separación es menor o mayor que la unidad.

Consideremos una serie de contenedores agitados en donde cada uno contiene un equivalente de resina en la forma B; al inyectar una solución que contiene un equivalente de ion A al primer contenedor, se realiza el intercambio hasta alcanzar el equilibrio de acuerdo a la siguiente reacción:



Si el factor de separación  $\beta$  es conocido, pueden calcularse las composiciones de la resina y solución al equilibrio, la solución fluye a través de la columna y se adiciona un equivalente de resina en la forma B al segundo contenedor alcanzando el equilibrio y fluyendo hacia afuera, esto se repite conforme la solución fluye por cada contenedor pudiéndose calcular las composiciones al equilibrio después de cada contacto.

Si el factor de separación es mayor a la unidad se requerirá de pocos contactos para convertir la solución a la forma pura B.

## FRENTES DEFINIDOS

Si se considera a la columna de intercambio iónico como una serie de unidades en contacto puede observarse que los factores de equilibrio determinantes de la zona de intercambio formada en la columna son similares a los de una serie de unidades intermitentes.

Cuando el factor de separación es mayor a la unidad se alcanza el frente de intercambio y mantiene una forma constante conforme se mueve a través de la columna, llamándose así frente definido.

Cuando el intercambio ha llegado a tal extremo que el frente de intercambio llega al fondo de la columna, aparecerá A en el efluente. El perfil de concentración del efluente es la imagen espejo de la forma del frente de intercambio.

Si se continúa con la operación una vez que el frente ha alcanzado el fondo de la columna, se tendrá la misma composición en el efluente y en el influente. Si la resina inicialmente contiene solo B y el influente solo A y el factor de separación de A sobre B es mayor a la unidad:

- a) El frente de intercambio alcanza una forma constante.
- b) La zona de intercambio es estrecha
- c) La resina se convertirá completamente a la forma A.

## FRENTES NO DEFINIDOS

Cuando el factor de separación es menor a la unidad, el frente no alcanza la forma constante y se vuelve más difuso al pasar a través de la columna, a esto se le llama frente no definido. Un frente no definido alcanza un patrón proporcional donde el espesor de la zona de intercambio se incrementa en proporción a la distancia recorrida.

## EFFECTOS TERMODINÁMICOS EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA COLUMNA

Si el intercambio es termodinámicamente desfavorable, ningún cambio en las variables de la columna como altura, tamaño de resina, temperatura o rapidez de flujo darán una curva con frente definido por lo que las consecuencias que se tengan se deberán tomar en cuenta en la preparación de la solución de un ión dado y en la preparación de la resina a una forma iónica dada, i.e., regeneración.

Si los iones entrantes son preferidos a los iones de la resina,  $\beta > 1$ , la zona de intercambio es estrecha y ocupa una pequeña porción de la columna a un tiempo dado.

Cuando el intercambio alcanza el fondo de la columna, el ion A aparece en el efluente, puesto que la zona de intercambio es estrecha, un gran porcentaje de la resina se ha convertido a la forma A en este tiempo y la capacidad de la columna (capacidad de operación) en el punto final se aproxima a la capacidad de equilibrio para A.

Por el contrario, si el factor de separación es menor a la unidad, la zona de intercambio se ensancha ocupando una gran porción de la columna por lo que la utilización de la capacidad de la resina será muy baja permitiéndole así alcanzar la concentración de ruptura; la capacidad de operación será menor a la de equilibrio.

## EFFECTOS CINÉTICOS EN EL FUNCIONAMIENTO DE LA COLUMNA

El grado al cual el funcionamiento de la columna se aproxima al de equilibrio depende de los factores cinéticos y mecánicos.

Los factores mecánicos, como la dispersión axial y el efecto de las paredes de la columna, tienden a reducir la forma del frente de intercambio, sin embargo, pueden ser minimizados con un buen diseño de columna.

Los factores cinéticos están asociados con la transferencia de iones entre las dos fases, el mecanismo controlante puede ser la difusión de iones en el interior de la partícula o en la película interfacial. Se ha desarrollado un criterio simple(11) para determinar cual de los dos es el mecanismo controlante.

Los factores incluidos en este criterio incluyen la concentración de grupos iónicos fijos en la resina, concentración de la solución, radio de la cama de intercambio iónico, relación de los coeficientes de interdifusión de los iones en la resina y en la película, espesor de la película y factor de separación

El criterio establece que en un intercambio entre iones monovalentes en una resina fuertemente ionizada, el cambio de mecanismo controlante de difusión en la película a difusión en la partícula se realiza en un intervalo de concentraciones de 0.1 a 1 N, abajo del intervalo controla la difusión en la película y arriba, la difusión en la partícula.

Cuando controla la difusión en la película, la rapidez de intercambio es proporcional a los coeficientes de interdifusión de los iones en la película fluida y la concentración de la solución, e inversamente proporcional a la capacidad total de la resina y al radio de la cama.

Por el contrario, cuando controla la difusión en la partícula, la rapidez de intercambio es proporcional al coeficiente de interdifusión de iones en el interior de la fase e inversamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula. La rapidez es independiente de la concentración de la solución.

La zona de intercambio en un frente definido ocupa un número constante de platos efectivos que se mueven a través de la columna. Alargando la columna no se incrementa la forma de la zona de intercambio. Sin embargo, la forma de la curva de ruptura en relación al volumen de la columna refleja la altura promedio de un plato efectivo en la columna.

La altura del plato efectivo disminuye con los siguientes factores (12)(13)(14):

- 1.- Disminuyendo la rapidez de flujo lineal
- 2.- Disminuyendo la relación entre la concentración de la solución y la concentración de la resina.
- 3.- Con tamaños de partícula de resina más pequeños.
- 4.- Incrementando la rapidez de intercambio.

Con un frente de intercambio definido la forma de la curva de ruptura depende de qué tanto se aproxime el frente actual al frente de equilibrio pudiendo ser muy dependiente de las condiciones de la columna. En el caso de un frente no definido, la ruptura es afectada directamente por el valor del factor de separación.

## INTERCAMBIO IÓNICO CONTINUO

### OPERACIONES REQUERIDAS EN EL USO CÍCLICO(12)

#### LAVADO

Este lavado se realiza después de que un intercambiador ha completado una operación; físicamente consiste de la expansión y reclasificación de la cama de resina, lo cual permite una distribución más uniforme del fluido en las operaciones siguientes.

La densidad de los materiales intercambiadores, el tamaño de partícula y la viscosidad de la solución tienen un gran efecto en la habilidad del lavado para limpiar partículas y desplazar la materia suspendida.

#### REGENERACIÓN

Después del lavado, la siguiente operación es la regeneración, en esta etapa pueden emplearse muchos regenerantes dependiendo del tipo de resina y de los iones que serán intercambiados, los más comunes para intercambiadores catiónicos son  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$  mientras que para los intercambiadores aniónicos se utiliza  $\text{NaOH}$  y soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Los factores que afectan el grado de regeneración son:

- Tipo de resina y ligante
- Tipo de regenerante
- Composición de la cama agotada
- Rapidez de flujo
- Temperatura
- Pureza del regenerante
- Concentración del regenerante
- Tiempo de contacto
- Cantidad de regenerante

En términos generales, la concentración del regenerante tiene poco efecto en la elución de iones monovalentes si el regenerante es monovalente, la excepción se presenta cuando el volumen de regenerante utilizado no permite que haya un adecuado contacto.

La elución de iones divalentes por un agente monovalente se aumenta al incrementar la concentración del regenerante, existen casos en los que se pueden formar precipitados en la cama, por ejemplo, en la elución de Ca con  $H_2SO_4$ , el precipitado de  $CaSO_4$  que se forma puede eliminarse aplicando un regenerante diluido y aumentando gradualmente la concentración conforme la elución continúa(15) así como también incrementando la rapidez de flujo.

## ENJUAGUE

La cama intercambiadora debe ser enjuagada para eliminar el exceso de regenerante, la etapa inicial del enjuague corresponde en realidad a una extensión del periodo de regeneración puesto que la cama permanece inmóvil y en contacto con el regenerante.

Por esta razón, la rapidez de flujo normalmente no es mayor a la rapidez de flujo en la regeneración; el desplazamiento del regenerante no puede ni debe ser interrumpido durante la regeneración y el enjuague sobre todo cuando se utiliza  $H_2SO_4$  pues puede favorecerse la precipitación de sulfatos.

Una vez que el regenerante ha sido desplazado, la rapidez de flujo en el enjuague puede incrementarse para disminuir el tiempo de operación.

## AGOTAMIENTO

Una vez que se ha completado en enjuague, se inicia el ciclo de operación, llamado agotamiento, debido a que la capacidad de la resina después de la regeneración es utilizada completamente o agotada para posteriormente iniciar el ciclo con un nuevo enjuague

## APLICACIONES EN HIDROMETALURGIA

Hay cuatro aplicaciones principales en esta área:

### CONCENTRACIÓN

La concentración de lones ha recibido la mayor atención por parte de los investigadores en el pasado, debido a que el proceso de intercambio iónico representa la mayor ventaja técnica y económica para trabajar con soluciones extremadamente diluída, aquellas en donde los procesos de precipitación, evaporación o cementación no son rentables.

Otra razón es que muchos metales aún en solución diluída constituyen las soluciones de lavado, la industria se encuentra comprometida a descargar estas soluciones con la menor concentración de impurezas aplicando cada vez más el proceso de intercambio iónico.

Muchas de las aplicaciones del intercambio iónico en hidrometalurgia están basadas en la concentración de iones metálicos que se encuentran en solución ácida, licores lixiviantes y aguas de minas.

### SEPARACIÓN

La separación de constituyentes en mezclas en hidrometalurgia presenta serios problemas, razón por la cual la investigación con el intercambio iónico se ha hecho principalmente con propósitos analíticos.

Los métodos de separación con intercambio iónico incluyen:

- Uso de diferentes intercambiadores para adsorber iones específicos.
- Uso de técnicas cromatográficas en adsorción para desplazar iones.
- Uso de agentes acomplejantes para disminuir la adsorción de iones específicos.
- Uso de técnicas cromatográficas en la elución para desplazar iones específicos.
- Uso de agentes acomplejantes para acentuar ligeras diferencias en las características de la elución.
- Uso de diferentes agentes eluantes para remover iones específicos después de la adsorción de mezclas.

Ninguno de los métodos enlistados arriba son aplicados a gran escala, el éxito de las separaciones en el laboratorio empleando estas técnicas ha sido posible por el uso de resinas de intercambio iónico con un tamaño de malla de 200-300 mallas. Esto se ha hecho con el fin de minimizar los efectos de la rapidez de difusión a través de la estructura de resina.

En el tratamiento de un mineral complejo de oro canadiense, las soluciones de cianuro pasan a través de una resina de intercambio aniónico de base fuerte para la adsorción del complejo cianurado del metal, los metales adsorbidos son: Au, Ag, Cu, Fe, Co, y Ni.

Se ha encontrado que es posible realizar una separación de los componentes mediante una elución selectiva. Por ejemplo, la elución con HCl remueve el Ni y Zn, el cianuro de sodio elúe al Fe y Cu, un solvente orgánico como la acetona acidificada con HCl remueve al Au y Ag, el tiocianato de potasio remueve al complejo cobaltocianuro adsorbido fuertemente (16).

## PURIFICACIÓN

La purificación de soluciones usadas en hidrometalurgia presentan problemas similares a los que se encuentran en la separación.

Un método de purificación usado en hidrometalurgia es la remoción de ciertos metales como complejos aniónicos en soluciones fuertes de HCl de otros metales que no forman tales complejos.

Otro método de purificación que puede ser usado en hidrometalurgia es el intercambio de pequeñas cantidades de impurezas por el paso a través de un intercambiador catiónico agotado con el catión de la sal metálica a purificar. Esto es, Austerweil(17) y Lauth(18) removieron una pequeña cantidad de Ni de soluciones de Co mediante el paso a través de un intercambiador catiónico agotado empleando arena en verde y resinas sulfonadas.

## METATESIS

El mayor uso de las propiedades del intercambio iónico es su habilidad de cambiar sales a ácidos, sales a bases o sales por otras sales con el intercambio de cada catión por el anión.

Una aplicación comercial de la metatesis, como se les llama a estas reacciones, en el campo de la hidrometalurgia es la formación de silica coloidal a partir de silicato de sodio por el paso a través de una resina de intercambio catiónico en la forma de hidrógeno. El ácido silícico en forma coloidal es usado en la producción de moldes para fundiciones y en la manufactura de textiles.

Se ha estudiado un proceso similar para la recuperación de estaño de lavados alcalinos del platinado de estaño donde una solución extremadamente diluida de estannato de sodio pasa a través de una cama intercambiadora de hidrógeno para formar ácido estánico insoluble que se separa con un material floculante de aproximadamente 2% de sólidos en un tanque de decantación continua.

Este proceso puede utilizarse con otros metales aniónicos como el tungstato y el vanadato.

## LIMITANTES FÍSICAS DEL PROCESO

### TEMPERATURA

En los últimos diez años se han desarrollado nuevos intercambiadores iónicos con propiedades físicas y químicas mejoradas. De esta forma, se han obtenido resinas catiónicas sulfonadas con operaciones arriba de 250 F, aunque las resinas aniónicas sólo son estables a temperaturas arriba de 120 F.

### VENENOS FÍSICOS

El envenenamiento algunas veces aparece en la operación de los intercambiadores iónicos y puede ser causado por el bloqueo físico de los poros de la resina por materia precipitada suspendida o incluso por envenenamiento químico.

Los precipitados de Si en los poros son frecuentes y pueden removerse con un lavado cáustico. Ciertos venenos orgánicos causan bloqueo físico y pueden removerse con sal o con un tratamiento de clorinación. El envenenamiento afecta la operación de intercambio debido a que se pierde capacidad, por la lenta rapidez de reacción o por ambas.

### TURBIDEZ

Para la percolación convencional del Intercambio iónico es vital que la solución a tratar esté bien clarificada para obtener una buena operación. La materia suspendida no debe exceder las 10 ppm cuando la corrida exceda las 24 hrs a una rapidez de flujo de 3gpm por ft<sup>2</sup> o más. Para corridas cortas puede permitirse algo de turbidez aunque no es deseable. El peligro que se corre al trabajar con soluciones turbias es que la resina actúa como un filtro y puede formarse una masilla con la materia suspendida, esto causa una caída de presión alta en la parte superior de la cama que permite la entrada de aire en la parte más baja, lo que causa agrietamiento; el canaleo resultante de la solución a través de la cama ocasiona que esta no sea bien lavada, limpiada o recargada; esto es, la regeneración o elución es deficiente y el funcionamiento en la adsorción y desorción no es satisfactoria. La precipitación de ciertos constituyentes en la solución toma lugar debido a la hidrólisis o al cambio de pH.

## LIMITANTES QUÍMICAS

### CONCENTRACIONES

Los intercambiadores iónicos de hoy tienen capacidades mucho más altas que los anteriores; por ejemplo, las resinas de poliestireno sulfonadas tienen capacidades de operación arriba de 1 eq. por litro de resina, un litro de resina podrá remover Cu de un litro de solución que contiene 32 g de Cu pero debido a la dilución del regenerante por el agua intersticial, la composición del regenerante efluente será menos concentrado en equivalencia a menos que se emplee un proceso adecuado de reciclaje.

Un método de reciclaje es la separación del regenerante efluente en varias porciones; la primera porción desplaza al agua y la descarga, la segunda porción contiene la más alta concentración de sal metálica recuperada, las porciones sucesivas son colectadas y empleadas en series en la siguiente regeneración junto o seguido con el regenerante nuevo.

### VENENOS QUÍMICOS

Hay ciertos constituyentes iónicos que no son removidos completamente durante la regeneración o elución, estos se acumulan hasta un punto al cual la capacidad y velocidad de reacción se ven afectadas.

Estos constituyentes pueden ser compuestos orgánicos como aceites emulsificantes que se rompen durante su paso a través de la resina u otros compuestos que precipitan en ella.

## CAPITULO 2

### EXPERIMENTACIÓN

2.1 Antecedentes	31
2.2 Muestreo	32
2.3 Análisis de la muestra	33
2.4 Preparación de la muestra	33
2.5 Preparación de los reactivos químicos	35
2.6 Empacamiento y calibración de la columna	37
2.7 Separación en la columna de intercambio	38
2.8 Análisis de los efluentes por absorción atómica	39
2.9 Porcentajes de recuperación	39

## ANTECEDENTES

La técnica de separación y cuantificación de los elementos en cuestión a partir de minerales y rocas (granitos, basaltos, rocas, sedimentos, etc.) se ha desarrollado en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geofísica, sin embargo, en este trabajo se presenta su aplicación en el proceso de recuperación de algunos elementos metálicos que se encuentran presentes en los jales.

La realización del trabajo experimental, pretende llevar a cabo el estudio de la recuperación de elementos traza, en particular Rb, Sr y REE, que se encuentran presentes en los jales de la planta de beneficio de plata "La Valenciana" situada en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato mediante el uso de la técnica de intercambio iónico, usando para ello resinas sintéticas sulfonadas de intercambio catiónico del tipo Dowex W50 - X12 y HCl como regenerante.

Lo anterior permitirá por una parte verificar si la técnica de intercambio iónico es una herramienta eficaz para el tratamiento hidrometalúrgico de los elementos en cuestión y por otro lado, estudiar si el proceso ofrece buenos rendimientos en la recuperación de estos metales a fin de comprobar si puede ser rentable o no realizar una posible proyección industrial del mismo dependiendo de la aplicación que se le quiera dar.

El estudio experimental se desarrolló cubriendo cada uno de los siguientes pasos:

- 1.- Muestreo del material dentro de la presa de jales.
- 2.- Análisis químico del material.
- 3.- Tratamiento químico de la muestra.
- 4.- Preparación de los reactivos químicos empleados.
- 5.- Calibración de la columna de intercambio iónico.
- 6.- Separación y cuantificación de Rb, Sr y REE empleando absorción atómica.

## MUESTREO

La toma del material a utilizar se llevó a cabo dentro de la presa de jales de la mina "La Valenciana" de la siguiente manera:

Dentro de la presa se seleccionó una área de aproximadamente 400 m<sup>2</sup> correspondientes a la zona de los jales sólidos la cual se cuadrículó y seccionó en áreas de 1 m<sup>2</sup> aprox. De cada área se recolectó material hasta obtener un total de 50 kg de sólidos (Ver figura no.8); obteniendo de esta forma una muestra compuesta y representativa.

En lo que respecta al material líquido, se recolectó un total de 10 litros correspondientes a la zona de descarga de la planta.

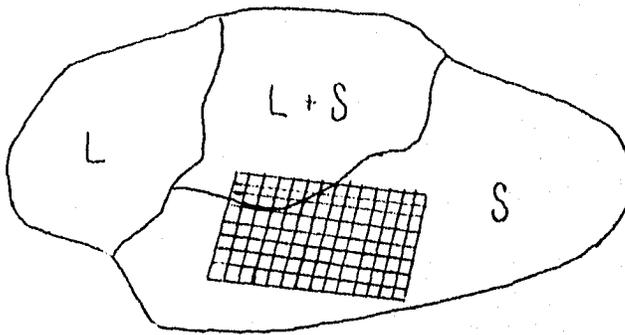


figura no.8 Esquema de la zona de recolección del material

## ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Antes de proceder a la preparación de la columna de intercambio iónico, se realizó en análisis de los jales para conocer la concentración y composición total tanto del material como de los metales a separar.

El análisis se realizó en las siguientes etapas:

- 1.- Preparación de jales sólidos para el análisis por absorción atómica en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380.
- 2.- Análisis de jales líquidos por absorción atómica con el aparato antes mencionado.

Los parámetros requeridos para el análisis de los metales por este método se enlistan en el apéndice A.

## PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El tratamiento de la muestra antes de la separación es importante ya que con ello se pueden eliminar compuestos y constituyentes extraños que pueden afectar el funcionamiento de la columna y reducir su capacidad de intercambio.

La preparación de la muestra se hizo en función del estado físico en el que se encontraba:

## MATERIAL SOLIDO

Se obtuvieron muestras de 0.5 g aproximadamente cada una a partir del material original mediante el método de cuarteo, sometiéndolas posteriormente al proceso de digestión ácida.

La digestión ácida consiste en colocar los sólidos en bombas de teflón adicionando a la vez 1ml de  $\text{HClO}_4$  y 10 ml de HF para posteriormente pasarlos a la campana de digestión donde se mantienen a una temperatura de 100 °C hasta completar la disolución (Ver figura no. 9).

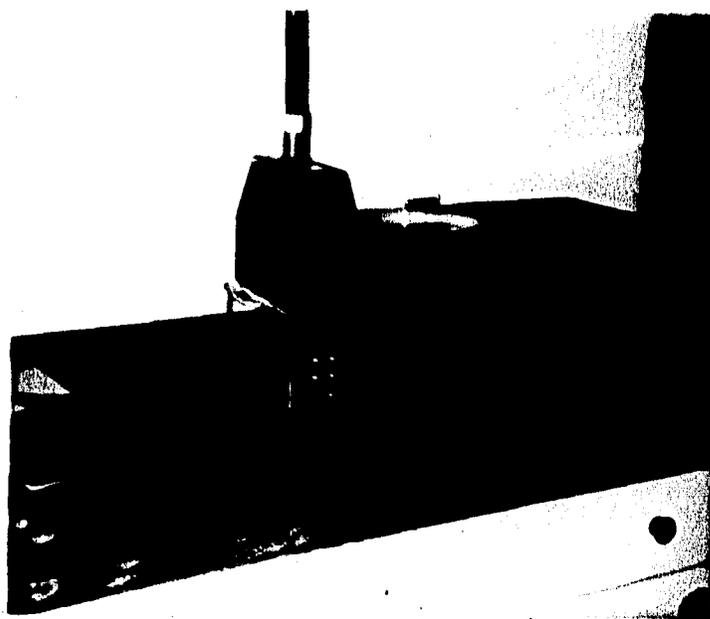


figura no.9 Campanas y bombas de digestión ácida

Las bombas de teflón deben estar cerradas para que la disolución se realice a presión.

Una vez que se han disuelto los sólidos, se somete a las muestras a evaporación con el fin de eliminar a la materia volátil seguido de una nueva dilución con HCl 2N para tener en forma iónica los metales de interés.

Finalmente se deja evaporar la muestra hasta obtener aproximadamente 1 ml transvasándose a un dial y sometiéndola a centrifugación durante una hora para separar los sólidos remanentes.

Con una pipeta Pasteur se separa la muestra líquida y se inyecta directamente a la columna , ya preparada, para iniciar la separación.

## PREPARACIÓN DE REACTIVOS QUÍMICOS

Como se indicó anteriormente, el regenerante que se utilizó fué HCl en concentraciones de 2 y 6 N, concentraciones a las cuales se recuperan las especies metálicas que nos interesan de acuerdo al procedimiento sobre el cual está basada esta experimentación.

Se utilizó HCl como regenerante debido a la gran afinidad que tiene por los elementos que nos interesa separar y también por la facilidad con que lleva a cabo la elución.

Las concentraciones se obtuvieron a partir de HCl bidestilado 9.9 N realizándose así mismo valoraciones colorimétricas para ajustar correctamente las composiciones requeridas.

El HF y HClO<sub>4</sub> utilizados se sometieron también a la bidestilación con el fin de eliminar impurezas que afecten la capacidad de intercambio de la columna, de igual forma el agua utilizada en la preparación de las soluciones y para el enjuague de la resina fue de calidad ultrapura (Ver figura no. 10)



Figura no. 10 Equipo de agua ultrapura

## EMPACAMIENTO Y CALIBRACIÓN DE LA COLUMNA

La altura de la columna se obtiene a partir de las dimensiones de columnas alemanas estandarizadas (Ver anexo B). Una vez obtenida ésta se procedió a realizar el empacamiento sobre la columna de vidrio con las siguientes dimensiones:

$$h = 15 \text{ cm} \text{ y } D = 1.0 \text{ cm}$$

Posteriormente se llevó a cabo la calibración de la columna utilizando una solución estándar de Rb-Ca-Sr-Ba y haciendo uso de la siguiente técnica:

- a) Lavado de la resina con 180 ml de HCl 6N.
- b) Enjuagar la resina con 100 ml de agua M.Q.
- c) Acondicionar la resina con 200 ml de HCl 2N.
- d) Inyectar 1 ml de solución estándar a la resina para llevar a cabo el intercambio.
- e) Adicionar 20 ml de HCl 2N y recolectar el efluente.
- f) Agregar 180 ml de HCl 2N y recolectar el efluente en muestras de 5 ml cada una.
- g) Adicionar 200 ml de HCl 6N y recolectar el efluente en muestras de 5 ml cada una.
- h) Repetir los pasos a, b y c si es necesario realizar nuevas calibraciones.
- i) Analizar por absorción atómica las muestras para determinar Rb, Ca, Sr y Ba.
- j) Graficar concentración metálica vs volumen de regenerante para obtener la curva de elución.

Es importante mencionar que la curva de elución que se obtenga debe marcar claramente los límites de separación para cada elemento a fin de comprobar que los parámetros de operación son los adecuados, de otro forma tendrán que modificarse éstos para realizar otra calibración hasta que se satisfagan los resultados.

## SEPARACIÓN

Con la muestra lista para la inyección y la curva de calibración correspondiente se llevó a cabo la separación de los elementos de la siguiente manera:

Después del lavado, enjuague y acondicionamiento de la resina se realizó lo siguiente:

- 1.- Se adicionó 45 ml de HCl 2N a la columna y se desechó el efluente.
- 2.- Se agregaron 45 ml de HCl 2N y se recolectó el efluente para separar Rb.
- 3.- Se agregaron 100 ml de HCl 2N y se recolectó el efluente para separar Ca o en su defecto se desechó.
- 4.- Adicionando 20 ml de HCl 6N y recolectando el efluente se separó el Sr.
- 5.- Se agregó 40 ml de HCl 6N y se desechó el efluente.
- 6.- Se adicionaron 40 ml de HCl 6N y se recolectó el efluente para separar Ba-REE.

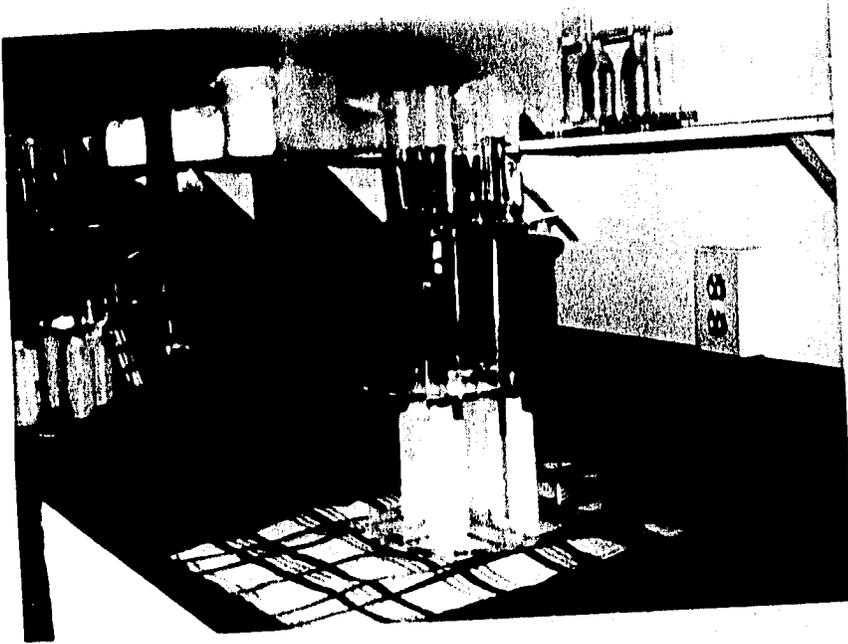


figura no 11 Columnas de intercambio iónico

## ANALISIS DE LOS EFLUENTES

Una vez concluida la separación, se realizó el análisis para conocer la concentración de los metales que pudo recuperarse en el proceso para de esta manera poder calcular los porcentajes de recuperación y eficiencia de la columna de intercambio iónico preparada.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS

3.1 Análisis de la muestra	41
3.2 Parámetros de operación	41
3.3 Calibración	42
3.4 Separación	42
3.5 Recuperación	47

**RESULTADOS****ANALISIS DE LA MUESTRA**

	Rb	Sr	REE
cabeza	106.7	70.8	390.5

conc. = ppm

**PARÁMETROS DE OPERACIÓN**

Altura de la cama de resina = 15 cm

Diámetro = 1.0 cm

Conc. de regenerante = HCl 2N y 6N

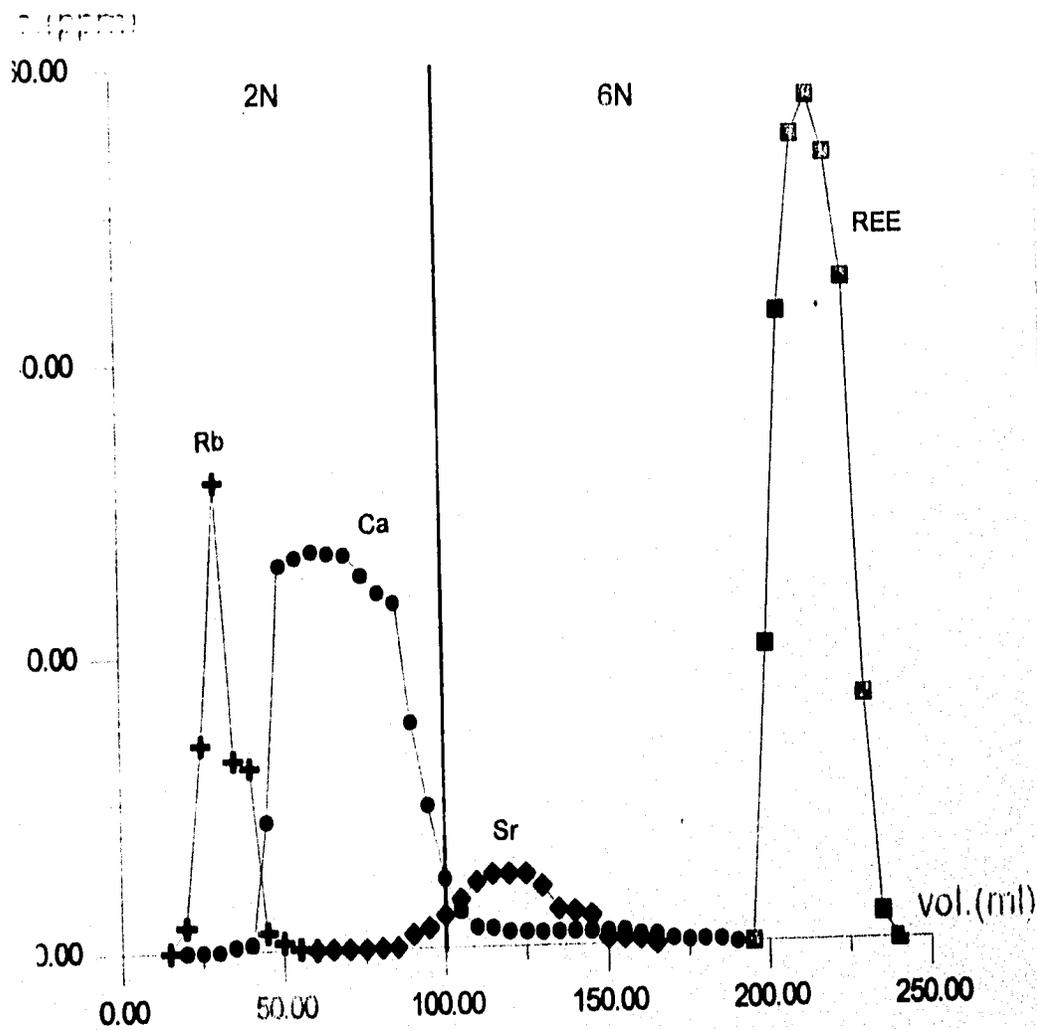
## CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración obtenidas se muestran en las figuras 12, 13 , 14, la curva de elución con la que se trabajó se muestra en la figura 15.

## SEPARACIÓN

VOL TRATADO	METAL SEPARADO	CONC.(PPM)	
45 ml	Rb	M1	14.4
		M2	12.6
20 ml	Sr	M1	42
		M2	34.5
40 ml	REE	M1	312.6
		M2	317.4

fig. no. 12 Curva de calibración 1, regenerante : HCl 2 y 6 N, altura de columna = 13 cm



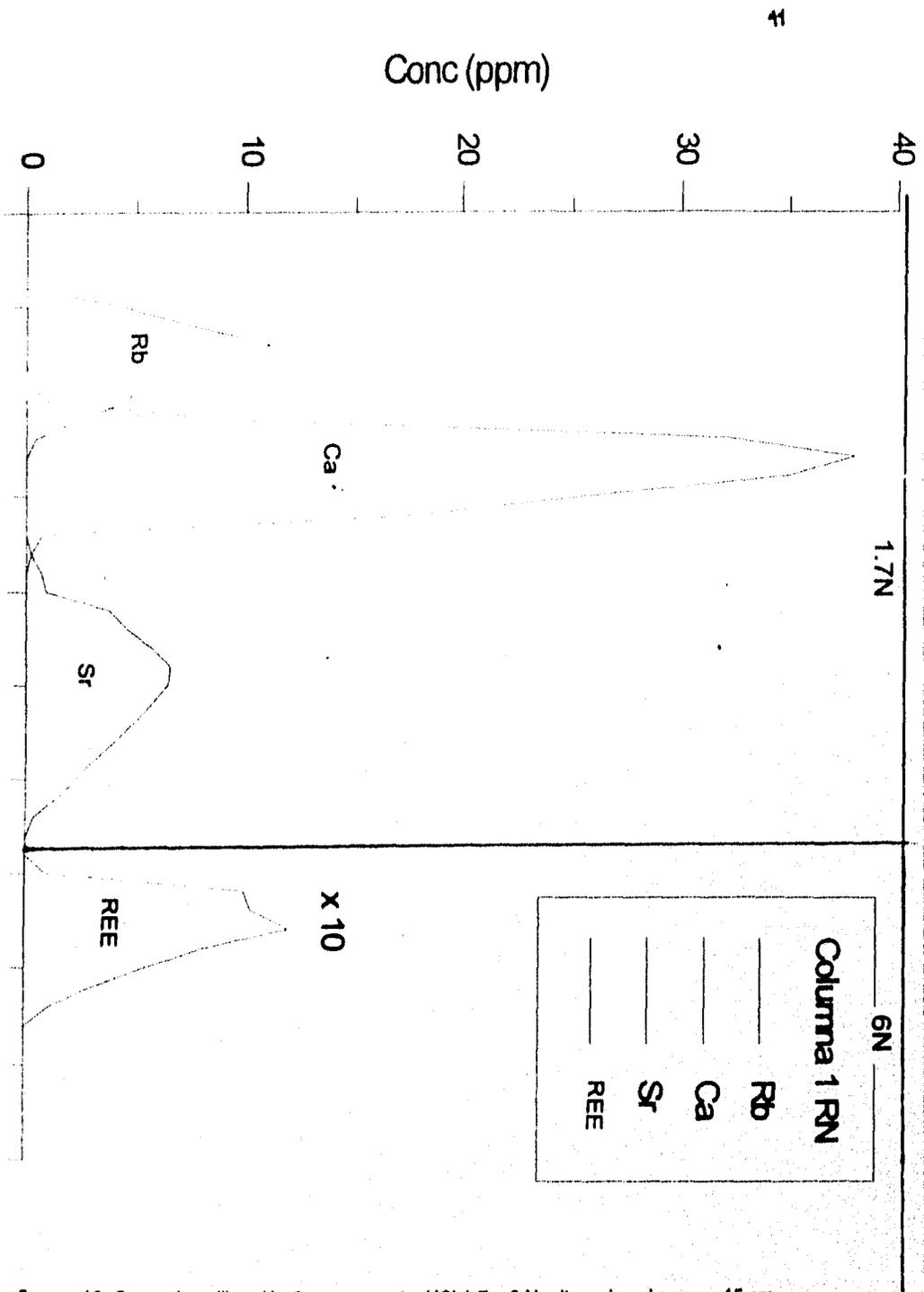


fig. no. 13 Curva de calibración 2, regenerante: HCl 1.7 y 6 N, altura de columna = 15 cm

fig. no. 14 Curva de calibración 3 , regenerante: HCl 1.7 y 6 N, altura de columna = 15 cm

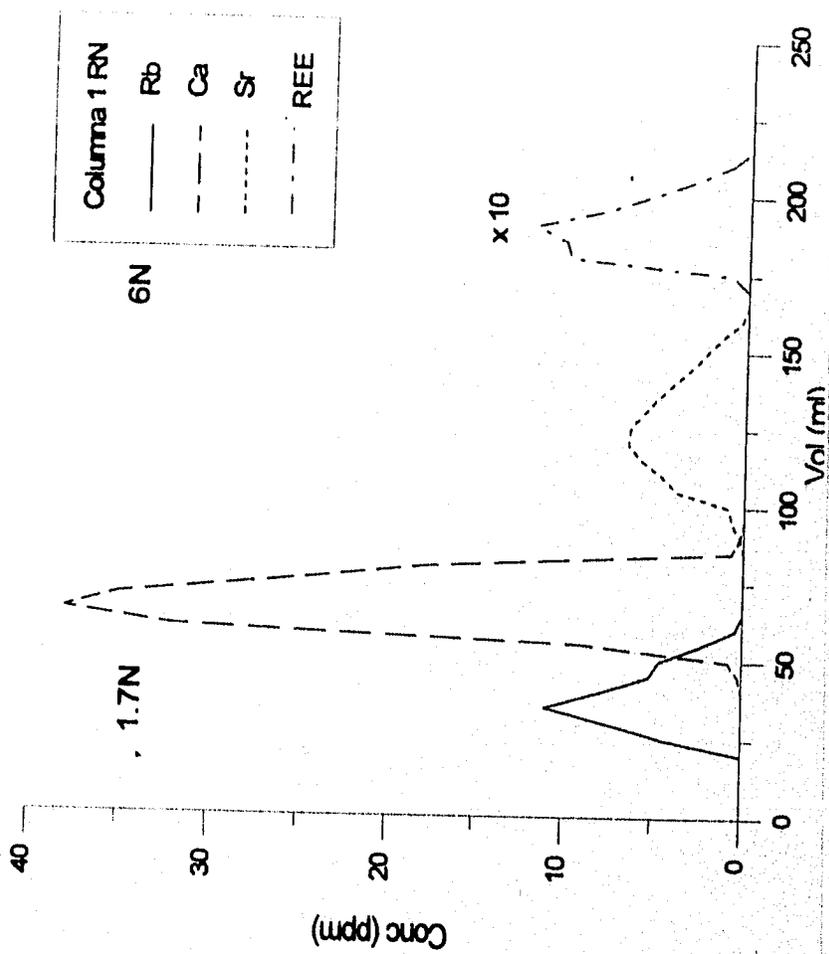
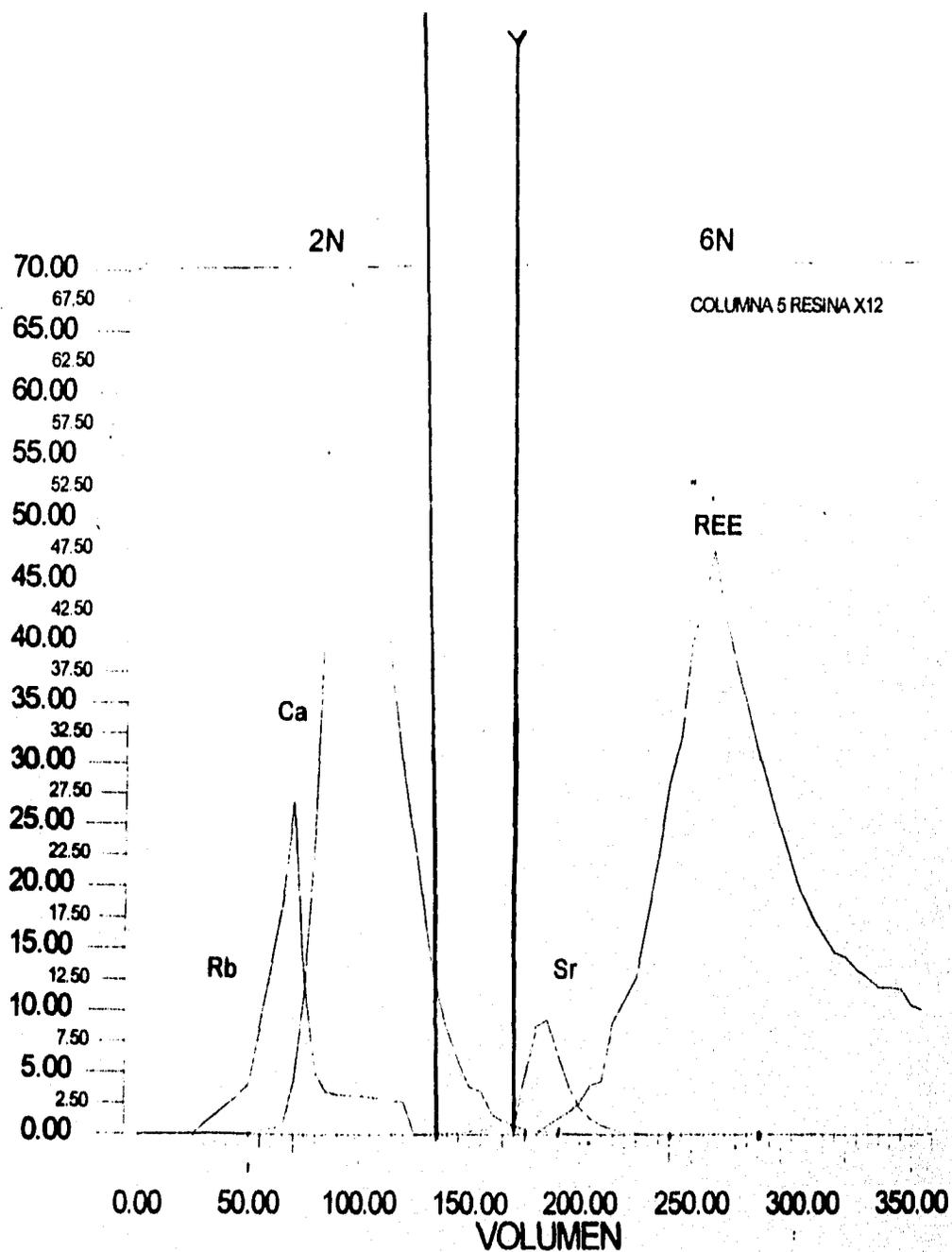


fig. no. 15 Curva de calibración utilizada en la separación, regenerante: HCl 2 y 6 N, altura de columna = 15 cm



**PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN**

Los resultados que a continuación se enlistan corresponden a la prueba que está representada por la figura no. 15

Rb = 13.49 y 11.80

Sr = 59.33 y 48.59

REE= 81.3 y 80.05

## CAPITULO 4

### ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Análisis de jales	49
4.2 Calibración	49
4.3 Separación	50
4.4 Recuperación	50
4.5 Conclusiones	53

## ANALISIS DE JALES

Primeramente necesitamos mencionar que el análisis por absorción atómica a que fué sometida la muestra de jales sólidos presentó concentraciones de Rb, Sr y REE considerables si la comparamos con la cantidad de muestra sometida al tratamiento.

Por lo tanto, en términos de cantidades encontramos que es factible y justificable haber realizado el estudio presente.

## CALIBRACIÓN

En lo que se refiere a esta etapa, es importante aclarar que se invirtió mucho tiempo en ella puesto que se tuvieron que realizar varias calibraciones debido a que las curvas de elución obtenidas para los valores metálicos quedaban traslapadas, lo que reflejaba que la columna no estaba funcionando correctamente (Ver figuras 12, 13 y 14).

Haciendo el análisis del problema encontramos que las fallas tuvieron su origen en el hecho de que la concentración del regenerante no era la adecuada ya que se favorecía la depositación de dos especies al mismo tiempo y también porque la elución no se realizó adecuadamente, por otra parte, no se tenía el suficiente número de platos efectivos para permitir que el frente de intercambio alcanzara la forma definida, razón por la cual se tuvo que modificar varias veces la altura de la columna.

Ajustando adecuadamente la concentración del regenerante y la altura se consiguió obtener la curva que se muestra en la figura 15 con la cual se trabajó para llevar a cabo la separación.

De esta manera se encontró que la altura más apropiada de la columna es de 15 cm mientras que la concentración del regenerante es de 2N para separar Rb y de 6N para separar Sr y REE como conjunto.

## SEPARACIÓN

Con la curva de calibración obtenida se llevó a cabo la separación de los metales para su posterior cuantificación, tomando como base los volúmenes de regenerante leídos de la curva.

Es importante mencionar antes que todo, que el tratamiento se efectuó solamente en dos muestras ya que al realizar el análisis de todo el material se encontró que la composición de los metales de interés no variaba.

De esta manera, al realizar las cuantificaciones se encontraron las siguientes concentraciones:

Rb = 14.4 ppm  
Sr = 34.5 ppm  
REE = 317.4 ppm

Con estas concentraciones encontramos que aparentemente los porcentajes de recuperación son bajos pues para Rb apenas se alcanza un 13.5 % max. mientras que para el Sr se alcanzó el 60 % max.; en lo que se refiere a las REE las recuperaciones son buenas. Sin embargo, para poder afirmar que el proceso es rentable o no deben tomarse en cuenta la serie de consideraciones económicas que a continuación se mencionan.

## COSTOS

El valor del metal recuperado debe exceder a un mínimo pues debe considerarse que las operaciones de intercambio iónico requieren de la amortización de equipo que debe ser sumado a los costos de operación y de los agentes químicos.

## VALOR METÁLICO

La mínima concentración del metal en solución que puede ser recuperado con ganancia económica depende de la naturaleza del mismo y de los otros constituyentes de la solución así como también de la facilidad que se tenga para trabajar con soluciones concentradas.

## LIMITANTES DEL PROCESO

### EFECTO DE LA INTERFERENCIA IÓNICA

Es muy importante considerar este efecto debido a que los intercambiadores iónicos no son totalmente selectivos, lo cual puede reflejarse claramente en la etapa de calibración, esto significa que una porción de la capacidad de la resina se agota con iones extraños incrementándose así los costos de operación, tamaño de equipo y complicando el proceso.

## SEPARACIÓN

EL hecho de trabajar con iones de naturaleza parecida complica el proceso pues la separación puede no ser total aún si se utilizan técnicas de intercambio diferentes.

## EQUIPO ADICIONAL

Como la recuperación de los metales utilizando el intercambio iónico se hace en solución acuosa, debe tenerse presente que se requiere además de equipos para la precipitación, electrólisis o evaporación de la solución.

Tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas concluimos que la factibilidad para implementar el proceso a nivel industrial está en función de las aplicaciones que se le vaya a dar.

Esto es, no es rentable utilizar el proceso para recuperar Rb, Sr, REE si se pretende dar a estos metales exclusivamente una aplicación industrial ya que estas son escasas; por otro lado, para aplicaciones analíticas y de investigación, estos metales tienen un buen campo aún con las recuperaciones que se obtuvieron en la experimentación.

Finalmente, dando el enfoque de la utilización del proceso para eliminar los elementos contaminantes del agua, el cual es uno de los objetivos de este trabajo, encontramos que su implementación genera buenos rendimientos precisamente por la situación en la que se encuentra el material.

Dado que los sales se encuentran almacenados en presas al aire libre, y al estar en solución acuosa, tienen la libertad de filtrarse a través de las capas de tierra hasta alcanzar los mantos acuíferos y contaminarlos.

Además del beneficio ecológico se pueden generar beneficios económicos al darle una aplicación a estos metales, independientemente de cual sea ella.

## CONCLUSIONES

En base al análisis y discusión de los resultados se llega a las siguientes conclusiones:

- 1.- La concentración de Rb, Sr y REE en los jales de plata es considerable ,lo cual justifica el estudio realizado.
- 2.- Los parámetros de operación de la columna son : altura = 15 cm, concentración del regenerante 2 y 6 N de HCl.
- 3.- Aumentando el tamaño de cama de resina se logró aumentar la zona de intercambio de cada especie metálica logrando así separar las curvas de elución de cada elemento.
- 4.- Las concentraciones de Rb y Sr separadas fueron de 14.4 y 34.5 ppm respectivamente, con las REE se alcanzaron las 495.2 ppm.
- 5.- Los porcentajes de recuperación son los siguientes:  
  
Rb = 13.5 % max.  
Sr = 60 % max.  
REE = 81.3 % max.
- 6.- La implementación industrial del proceso puede ser rentable si se enfoca principalmente a la eliminación de elementos contaminantes de los mantos acuíferos cercanos a la presa de jales.

7.- Pueden generarse además de los beneficios ecológicos, beneficios económicos si a los elementos recuperados se les dá algún tipo de aplicación, como por ejemplo las analíticas.

8.- Este proceso ofrece la alternativa de realizar un estudio similar para la recuperación de metales preciosos como Au, Ag, Pt etc.

9.- En términos generales concluimos que al aumentar la concentración del regenerante y disminuir la altura de la cama de resina, aumenta el traslape de los picos en cada curva de elución disminuyendo así la selectividad del proceso.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Philip A. Schweitzer. "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers". Mc. Graw- Hill Company. Section 1.351. USA 1979.
- (2) Jackson Erick."Hidrometallurgical Extraction and Reclamation". John Wiley and Sons. p. 78 - 99. Great Britain 1986.
- (3) Kunin R."Ion Exchange Resins".Wiley & Sons.Inc. New York 1958.
- (4) Vernon F. "Preparation and properties of Chelating Ion Exchange Resins".Chem.Ind. no.15 August p.634. 1977.
- (5) Jones K.C. & Grinstead R. "Properties and Hidrometallurgical Applications of two News Chelating Ion Exchange Resins".Chem.Ind. no.15 p.637. 1977.
- (6) Grinstead R.R."Copper-Selective Ion Exchange Resins with Improved Ion Injection".J.Met .p.31,13. 1979.
- (7) Flett & Melling."Selectivity os LIX64N and LIX65N for Cu(II) over Fe(III)".Trans.Inst.Min.Met.1979.
- (8) Bonner O.D. and Smith L.L. Phys.Chem.p.61,326. 1957.
- (9) Dorfner K."Ion Exchangers Properties and Applications".Ann Arbor Science Pubs. Ltd.1972.p.47.
- (10) Fleming C.A.& Nicol M.J."A Comparative Study of Kinetic Models for Extractions of Uranium by Strong Base Anion Exchange Resins".J.S. Afr.Inst.Min.Met.p.80,89. 1980.
- (11) Hefferich F."Ion Exchange".Mc.Graw-Hill.New York 1982.
- (12) Nachod F.C. and Shubert."Ion Exchange Technology Academic".New York 1956.
- (13) Rieman W. and Walton H.F. "Ion Exchange in Analytical Chemistry".Pergamon.New York 1970.

- (14) Abrams I.M. Ind.Wat.Eng.Jan/Feb.p.18. 1973.
- (15) Kay J.H., Bregman J.I., Fradkin A.M. and D'Amico J.S. Ing.Chem.p.46,862.1984.
- (16) Burstall F.H., Forrest P.J. and Wells R.A.. Ind. Eng. Chem..45, 1648. 1953.
- (17) Austerweil G.V. and Jeanprost C. U.S. Patent. 1978447 (1934).
- (18) Lauth PBL Report. Dept. of Commerce, Washington D.C. ( TBL 73963 - Frames 3798 - 3801 Microfilms AA.155 ).
- (19) Flaschka H.A., Bernard A.J., Química Análitica Cuantitativa. Cía Edit. Continental. México 1984. p.279-284.

## APÉNDICES

Apéndice A	59
Apéndice B	61
Apéndice C	65

## APÉNDICE A

Parámetros de operación para el análisis por absorción atómica de Rb, Sr y REE en espectrofotómetro Perkin - Elmer modelo 2380.

Elemento	Long. Onda (nm)	Slit	Relative Noise	Sensitividad	Rango Lineal
Rb	780	1.4	1.0	5.0	5.0
	794.8	1.4	0.97	9.0	5.0
	420.2	0.7	0.92	400	----
	421.6	0.7	0.95	900	-----
Sr	460.7	0.4	1.0	5.0	5.0
	407.8	0.2	1.1	150.0	20.0
Ba	553.6	0.4	1.0	26.0	5.0
	350.1	0.2	2.0	250.0	----

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## Condiciones experimentales para la determinación colorimétrica de las tierras raras

Elemento	Condiciones	Long. Onda	Intervalo	Interferencias
REE	HClO <sub>4</sub> , soln.	---	-----	-----
Dy	-----	908	-----	Ho, Yb
Er	-----	379.6	-----	Dy, Eu
Eu	-----	384.2	-----	Dy, Sm
Ho	-----	537.0	-----	Er
Nd	-----	577.5	-----	Dy, Er, Tm
Pr	-----	442.2	-----	Er, Ho
Sm	-----	401.5	-----	Dy, Eu
Tm	-----	683.0	-----	Nd
Yb	-----	974	-----	Er
Eu, La Nd, Pr	Alizarín Red	550	4 - 12	
Ce	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	304	3 - 30	Cr, Cu, Ti, Fe

## APÉNDICE B

Cálculo de la  $K_D$  para la resina de intercambio catiónico Dowex W50 - X12 en agua M.Q.

## DATOS

Capacidad de la resina:

densidad = 0.85 g / ml

5 meq / g resina seca

malla : 106 - 250  $\mu$ m

2.1 meq / ml resina hum.

tipo : Estireno sulfonada

pH agua = 5.6

conc.  $H^+$  =  $2.51 \cdot 10^{-6}$  meq / ml

$$K_D = \frac{\text{masa de metal por g. de resina}}{\text{masa de metal por cc. de solución}}$$

$$K_D = \frac{2.51 \cdot 10^{-6} \text{ meq } H^+ / \text{ml}}{5.0 \text{ meq } H^+ / \text{g resina}} = 5.02 \cdot 10^{-7}$$

### Cálculo de la altura de la cama de resina

La altura de la cama de resina para la columna de trabajo se calculó a partir de las dimensiones de las columnas alemanas estandarizadas y teniendo la siguiente relación:

$$LD = ld \text{ donde } L/d = l/D$$

- L = longitud de la columna alemana = 12 cm
- D = diámetro de la columna alemana = 1 cm
- l = longitud de la columna de trabajo
- d = diámetro de la columna de trabajo = 0.8 cm

$$\text{por lo tanto } l = L * D / d = 12 \text{ cm} * 1 \text{ cm} / 0.8 \text{ cm} = 15 \text{ cm}$$

**Cálculo de la velocidad y flujo de la solución a través de la resina**

no. columna	Tamaño de cama cm	Tiempo seg	Velocidad cm/seg	Flujo ml/seg
1	1	120	0.0083333	0.001636
2	1	115	0.0086956	0.001707
3	1	130	0.0076923	0.00151

**área total = 0.19635 cm<sup>2</sup>**

**Velocidad promedio = 0.0082404 cm / s**

**Flujo promedio = 0.0016179 ml / s**

Cálculo del área efectiva de la resina:

$$\% \text{ porosidad} = \frac{\text{peso de resina seca}}{\text{peso de resina húmeda}}$$

g de resina húmeda	g de resina seca	% de porosidad
0.19224	0.08664	45.06
0.31558	0.21029	66.63
0.26812	0.1478	55.12

% de porosidad promedio = 55.6

$$\begin{aligned} \text{Área teórica de la resina} &= 3.1416 * r^2 = 50.2656 \text{ mm}^2 \\ \text{Área efectiva} &= 50.2656 * (\% \text{ porosidad}) = 22.317926 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

## APÉNDICE C

## Volúmenes de contracción de la resina catiónica para varias formas iónicas

## Resina de ácido fuerte con 8 % DVB

Li <sup>+</sup>	1.07	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.098
H <sup>+</sup>	1.05	K <sup>+</sup>	0.95
Mg <sup>2+</sup>	1.0	Ca <sup>2+</sup>	0.95
Na <sup>+</sup>	1.00	Ba <sup>2+</sup>	0.88

## Resina de base fuerte con 45 % de hum.

OH <sup>-</sup>	1.23	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.03
F <sup>-</sup>	1.19	Cl <sup>-</sup>	1.00
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.15	Br <sup>-</sup>	0.98
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.10	I <sup>-</sup>	0.87

tabla no. 3 Volúmenes de contracción de la resina para varias formas iónicas

Catión	4 % DVB	8 % DVB
Li <sup>+</sup>	0.8	0.7
H <sup>+</sup>	1.0	1.0
Na <sup>+</sup>	1.2	1.5
K <sup>+</sup>	1.6	2.9
Rb <sup>+</sup>	1.7	2.9
Cs <sup>+</sup>	1.8	2.9
Ag <sup>+</sup>	3.1	3.5

tabla no. 4 Coeficientes de selectividad de iones en resinas sulfónicas