



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESO DE RECUPERACIÓN DE GERMANIO
MEDIANTE EL USO DE UNA RESINA DE
INTERCAMBIO IÓNICO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ SOSA GARCÍA-YÉVENES



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

EL JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Profesor:** Enrique Rodolfo Bazúa Rueda.

Vocal: **Profesor:** Silvia del Socorro Pérez Casas.

Secretario: **Profesor:** Francisco Javier Garfias Vásquez.

1er Suplente: **Profesor:** Rufino Trinidad Velasco.

2do Suplente: **Profesor:** Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio L-301 del edificio E de la Facultad de Química de la UNAM en Cd. Universitaria.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda.

SUSTENANTANTE: José Sosa García-Yévenes.

**PROCESO DE RECUPERACIÓN DE GERMANIO MEDIANTE EL USO DE
UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO**

Agradecimientos

Agradezco a la compañía Jean Goldschmidt SA (JGI) y a su subsidiaria Hydrométal SA, especialmente a Andre de Kandelaer, John Broxham, Philippe Henry y Boris Geuvens, por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto.

También agradezco a la Facultad de Química de la UNAM y en especial al Dr. Enrique Bazúa Rueda por permitirme continuar con este proyecto hasta su término.

Agradezco de igual manera a la Dra. María del Carmen Durán de Bazúa jefa del laboratorio L-301 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM y al MS. Ciro Márquez Hernández jefe laboratorio 202 de análisis por vía húmeda del conjunto D de la Facultad de Química de la UNAM, por permitirme realizar los experimentos y análisis de los que requirió el proyecto.

Agradezco a mis padres, hermanos y amigos por el apoyo que me dieron durante mi carrera y la realización de este proyecto.

Índice

<i>Agradecimientos</i>	iii
<i>Prólogo</i>	iv
1. Capítulo I: Introducción	1
1.1. Problema.....	1
1.2. Objetivo.....	1
1.3. Hipótesis.....	2
1.4. Metas.....	3
2. Capítulo II: Marco teórico, antecedentes y referencias	4
2.1. Germanio (Ge).....	4
2.1.1. Generalidades	4
2.1.2. Reservas y compuestos	5
2.1.3. Propiedades y aplicaciones	6
2.1.4 Extracción, producción y consumo de germanio	8
2.2. Resinas de intercambio iónico.....	11
2.2.1. Intercambio iónico	11
2.2.3.1 Cinética	18
2.2.2. Intercambiadores de iones	21
2.2.2.1. Resinas de intercambio iónico	23
2.2.2.2. Tipos de resinas de intercambio iónico	26
2.2.2.3. Síntesis de resinas	28
2.3. Referencias.....	28
2.3.1. Patente US 4,525,332	29

2.3.2. Patente US 4,432,951	29
2.3.3. Patente US 4,493,420	29
2.3.4. Patente US 4,517,096	30
2.3.5. Patente EP 0,167,414	30
3. Capítulo III: Materias primas.....	31
3.1 Material a tratar.....	31
3.2 Resina de intercambio iónico.....	32
4. Capítulo IV: Desarrollo del trabajo.....	34
4.1. Estrategia de trabajo.....	34
4.2. Metodología.....	35
4.3. Cronograma de actividades.....	35
4.3.1. La primera etapa	36
4.3.2. La segunda etapa	36
5. Capítulo V: Procedimiento experimental con un diagrama de proceso.....	38
5.1. Procedimiento experimental.....	39
5.1.1. Lixiviación	42
5.1.2. Reacciones de intercambio iónico	43
5.1.2.1. Resina A (D-4606)	43
5.1.2.1.1. Experimento 1	43
5.1.2.1.2. Experimento 2	45
5.1.2.1.3. Experimento 3	46
5.1.2.1.4. Experimento 4	48
5.1.2.2. Resina B (S-957)	49
5.1.2.2.1. Parte 1	50
5.1.2.2.1.1. Experimento 1	

5.1.2.2.2. Parte 2	51
5.1.2.2.2.1. Experimento 2	
5.1.2.2.2.2. Experimento 3	
5.1.2.2.2.3. Experimento 4	
5.1.2.2.2.4. Experimento 5	
5.1.2.2.2.5. Experimento 6	
5.1.2.2.3. Parte 3	54
5.1.2.2.3.1. Experimento 7	
5.1.2.2.3.2. Experimento 8	
5.1.2.2.3.3. Experimento 9	
5.1.2.2.3.4. Experimento 10	
5.1.2.2.3.5. Experimento 11	
5.1.2.2.3.6. Experimento 12	
6. Capítulo VI: Resultados.....	59
6.1. Resina A (D-4606).....	59
6.1.1. Resultados de los análisis	59
6.1.1.1. Digestión (Lixiviación)	59
6.1.1.2. Experimento 1	60
6.1.1.2.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.1.2.2. Lavado	
6.1.1.3. Experimento 2	61
6.1.1.3.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.1.3.2. Lavado	
6.1.1.4. Experimento 3	62
6.1.1.4.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.1.4.2. Intercambio iónico y lavado	
6.1.1.5. Experimento 4	64
6.1.1.5.1. Adsorción (Intercambio iónico)	

6.1.1.5.2. Intercambio iónico y lavado	
6.1.2. Resultados obtenidos	65
6.1.2.1. Experimento 1	66
6.1.2.1.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.2.1.2. Lavado	
6.1.2.2. Experimento 2	67
6.1.2.2.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.2.2.2. Lavado	
6.1.2.3. Experimento 3	68
6.1.2.3.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.2.3.2. Lavado	
6.1.2.4. Experimento 4	69
6.1.2.4.1. Adsorción (Intercambio iónico)	
6.1.2.4.2. Lavado	
6.2. Resina B (S-957).....	70
6.2.1. Resultados de los análisis	70
6.2.1.1. Lixiviación	70
6.2.1.2. Parte 1	71
6.2.1.2.1. Experimento 1	
6.2.1.3. Parte 2	73
6.2.1.3.1. Experimento 2	
6.2.1.3.2. Experimento 3	
6.2.1.3.3. Experimento 4	
6.2.1.3.4. Experimento 5	
6.2.1.3.5. Experimento 6	
6.2.1.4. Parte 3	83
6.2.1.4.1. Experimento 7	
6.2.1.4.2. Experimento 8	
6.2.1.4.3. Experimento 9	

6.2.1.4.4. Experimento 10	
6.2.1.4.5. Experimento 11	
6.2.1.4.6. Experimento 12	
6.2.2. Resultados obtenidos	91
6.2.2.1. Parte 1	91
6.2.2.1.1. Experimento 1	
6.2.2.2. Parte 2	93
6.2.2.2.1. Experimento 2	
6.2.2.2.2. Experimento 3	
6.2.2.2.3. Experimento 4	
6.2.2.2.4. Experimento 5	
6.2.2.2.5. Experimento 6	
6.2.2.3. Parte 3	100
6.2.2.3.1. Experimento 7	
6.2.2.3.2. Experimento 8	
6.2.2.3.3. Experimento 9	
6.2.2.3.4. Experimento 10	
6.2.2.3.5. Experimento 11	
6.2.2.3.6. Experimento 12	
7. Capítulo VII: Análisis de resultados.....	107
7.1. Experimentos con la resina A (D-4606).....	107
7.1.1. Observaciones	107
7.1.2. Análisis de resultados	108
7.1.2.1. Experimento 1	108
7.1.2.2. Experimento 2	108
7.1.2.3. Experimento 3	109
7.1.2.4. Experimento 4	109
7.1.3. Resultados finales y conclusiones	110

7.1.3.1. Sobre la resina	110
7.1.3.2. Sobre la lixiviación	111
7.1.3.3. Sobre el paso de adsorción	111
7.1.3.4. Sobre el paso de lavado	112
7.2. Experimentos con la resina B (S-957).....	112
7.2.1. Observaciones	112
7.2.2. Análisis de Resultados	113
7.2.2.1. Parte 1	113
7.2.2.2. Parte 2	113
7.2.2.3. Parte 3	114
7.2.3. Resultados finales y conclusiones	115
7.2.3.1. Sobre la resina	115
7.2.3.2. Sobre la lixiviación	116
7.2.3.3. Sobre el paso de adsorción	116
7.2.3.4. Sobre el paso de regeneración	116
8. Capítulo VIII: Proposición del proceso de recuperación	
De germanio.....	117
8.1. Proceso de recuperación con la resina de intercambio iónico A (D-4606).....	117
8.1.1. Explicación del proceso	117
8.1.2. Diagrama del proceso	119
8.2. Proceso de recuperación con la resina de intercambio iónico B (S-957).....	120
8.2.1. Explicación del proceso	120
8.2.2. Diagrama del proceso	122
9. Capítulo IX: Análisis económico.....	123
9.1. Análisis económico del proceso de recuperación con la	

resina A (D-4606).....	123
9.2. Análisis económico del proceso de recuperación con la resina B (S-957).....	125
10. Capítulo X: Conclusiones finales, opinión y comentarios.....	128
10.1. Conclusiones para la resina A (D-4606).....	128
10.2. Conclusiones para la resina B (S-957).....	128
10.3. Conclusiones generales.....	129
11. Capítulo XI: Referencias bibliográficas.....	131
12. Apéndice.....	133
i. Lista de Tablas.....	133
ii. Lista de Figuras.....	139
iii. Resumen de tratamiento de datos.....	141

Prólogo

Antes de escribir sobre la importancia y el impacto que este proyecto puede tener dentro de la industria de producción y/o recuperación de germanio, es importante mencionar de donde y por qué se originó esta idea de recuperarlo de un material de desecho.

La compañía Jean Goldschmidt International SA (JGI), de Bélgica, fundada en 1960 en Bruselas, es una empresa dedicada principalmente al comercio de metales no ferrosos como lo son el Zn, Cu, Co, Ge, Ni, Sn, Cd, Pb y As, principalmente. Su labor es la de fungir **como "trader"** (mercader) en la compra-venta de concentrados y subproductos de metales y metales puros (no-ferrosos) entre las diferentes compañías metalúrgicas del mundo. En México tienen una relación estrecha con Grupo México y con Peñoles.

Sin embargo, JGI también tiene una planta de tratamiento de residuos en Engis, Bélgica, de nombre Hydrométal SA. El trabajo en Hydrométal SA generalmente comienza donde él de los demás termina ya que ellos trabajan con los residuos de las demás empresas. Su labor consiste en tratar los desechos generados alrededor del mundo que puedan contener Cu, Zn, Co, Ge, Pb, Sn, Cd, Se, Te, Bi, As, Au, Ag y otros metales preciosos, para así, convertirlos en concentrados y/o sales más simples y puros, ya sean líquidos o sólidos, y así recircularlos al mercado.

De este lugar es de donde surgió la idea de recuperar germanio. Uno de los residuos que estaba siendo tratado en Hydrométal SA, procedente de una planta de producción de níquel, tenía la característica de contener una concentración de germanio relativamente alta (aproximadamente 2.2 kg de Ge por tonelada de material). Esto y la notable alza en los precios de este metaloide, fueron las determinantes que llevó a la empresa a desarrollar un nuevo proyecto para recuperar el germanio contenido en este material.

Sin embargo, las técnicas de separación de germanio ya conocidas no iban a ser útiles para este proceso ya que el origen y composición del material eran diferentes a los de otros procesos, lo que finalmente requirió del desarrollo de un nuevo proceso el cuál debía ser económicamente viable.

En Hydrométal se probaron varios procesos donde la separación se hacía por medio de extracción por solventes y por medio de precipitaciones, pero los resultados de estas investigaciones no fueron positivos lo que los llevó a pensar en otra opción.

Otra de las ideas subsecuentes para llevar a cabo la recuperación del germanio fue la de utilizar una resina de intercambio iónico. En Hydrométal ya se tenía conocimiento que procesos de intercambio iónico iban ganando terreno en la industria, principalmente en la remoción y purificación de líquidos porque son procesos más sencillos y en su mayoría más baratos. Es de esta manera que surgió el proyecto que a su vez dio origen a este trabajo de investigación.

Esta investigación se llevó a cabo en dos etapas probando diferentes tipos de resinas. La primera investigación con la primera resina fue el trabajo al cual fui invitado a realizar, aprovechando el periodo vacacional del verano de 2007. Para este fin fui a Bélgica por un periodo de 9 semanas para llevar a cabo el estudio. Durante este estudio se probó la resina D-4606 fabricada por la empresa PUROLITE.

Para la investigación en México se dispuso de más tiempo que para la primera etapa, en Bélgica, y durante esta segunda parte del estudio se probó extensamente la resina S-957, también fabricada por PUROLITE.

Nota

Este proyecto llamó mi atención desde el principio de mi becaría con JGI. De los proyectos o programas de investigación que analicé ninguno llenó tanto mis expectativas. Fue un proyecto el cual disfruté y me dejó muchos conocimientos. El proyecto fue tan interesante que a mi regreso a México quise continuar con éste haciéndolo mi tesis de titulación.

Fue probablemente una de las mejores experiencias que tuve dentro de mi carrera como ingeniero químico ya que, en adición a lo que aprendí, me pude valer de muchos de los conocimientos adquiridos en la carrera.

Fue importante saber que esta tesis de alguna manera participará en la investigación y desarrollo de tecnologías para procesos de recuperación de metales, en los que ayudará a disminuir costos y elevar la eficiencia de estos procesos haciéndolos rentables y ayudando naturalmente a la conservación del medio ambiente, ya que pocas empresas en el mundo

se dedican al reciclaje de este tipo de materiales y mucho menos al desarrollo de estos procesos.

1. Capítulo I: Introducción

1.1. Problema

Durante los últimos años, los avances tecnológicos han generado un aumento muy importante en la demanda de germanio al grado que quedan pocas reservas naturales. Así como la demanda, el precio del metaloide también ha aumentado substancialmente. Estas razones hacen que la obtención de este metaloide sea una operación compleja pero a su vez atractiva y lucrativa, lo que a su vez llevan al inminente desarrollo de procesos nuevos de reciclaje para el germanio.

La problemática primordial de esta investigación es la de generar un proceso rentable donde se obtenga una solución relativamente pura de una sal de germanio a partir de un material de desecho.

1.2. Objetivo

El objetivo primordial de este proyecto es generar, determinar y especificar, de una manera muy general, un proceso nuevo y apropiado para separar, selectiva y eficientemente, germanio. Para realizar esta separación se utilizará una resina de intercambio iónico.

El material de donde se pretende recuperar el germanio es un lodo color naranja este lodo es el subproducto principal de una planta productora de Níquel. Dicho material contiene una concentración baja (0.4-0.7% en peso) de Ge y altas concentraciones de otros metales como el Fe, Zn, Co, Cd, Ni, Cu y Na.

Durante la investigación, donde se buscó obtener la separación del metaloide, se probaron dos resinas de intercambio iónico (D-4606 y S-957), las cuales son fabricadas por la empresa PUROLITE.

Además, se determinó si los procesos obtenidos son económicamente viables.

1.3. Hipótesis

Las siguientes hipótesis se plantearon para cada una de las dos resinas a tratar.

- La resina de intercambio iónico tiene la capacidad de intercambiar los iones positivos de su estructura por otros cationes que se encuentran en una solución, por lo tanto la resina que utilizaremos será capaz de adsorber al germanio y a los otros metales que se encuentran en la solución.
- Las propiedades físicas y químicas del germanio ionizado generarán que durante el intercambio iónico este metaloide sea más atractivo para la resina que los otros metales en la solución.
- La resina también adsorberá otros iones, en menor cantidad, por las características físicas y químicas de los mismos.
- El germanio se desorberá de la resina al ponerla en contacto con una solución muy concentrada del catión original de la resina o de algún otro ion con carga positiva.
- El aumento de la temperatura permitirá que el intercambio de iones se lleve a cabo de una manera más rápida y eficiente.
- Un aumento en la concentración de la solución provocará que la resina adsorba una mayor cantidad de material.
- La estructura sólida y resistente de la matriz de la resina permitirá que ésta sea reacia resistente a ambientes ácidos y básicos extremos incluso a temperaturas de hasta 100°C.

- El aumento de la temperatura permitirá que el intercambio de iones para desorber el material de la resina se lleve a cabo de una manera más rápida y eficiente.
- Un aumento en la concentración de la solución provocará que la desorción ocurra más rápido y con mayor eficiencia.
- Durante el paso de desorción o en un paso posterior de regeneración la resina será tratada con una solución muy concentrada del catión original para remover todo el material que quedó en ésta y hacer que la resina regrese a su estado inicial, lo que provocará que la resina se pueda reutilizar muchas veces.
- Si al final de todos los tratamientos se obtiene una solución o una sal relativamente pura de germanio entonces se concluirá que se encontró un nuevo proceso de recuperación de germanio.
- El proceso obtenido se tomará a consideración sólo si es económicamente viable, o sea que los ingresos producidos deben ser mayores a los gastos de producción. Para este caso no se considerarán los gastos de tratamiento y disposición de desechos.
- La viabilidad del proyecto será comprometida por las siguientes variables: precio de venta del germanio y cantidad de material que se requiere para producir el metaloide.

1.4. Metas

La meta principal de este proyecto era la de generar un proceso de extracción de germanio con cada resina.

También se buscó la manera de optimizar cada proceso para lograr la rentabilidad de los mismos.

2. Capítulo II: Marco teórico, antecedentes y referencias

2.1. Germanio (Ge)

2.1.1. Generalidades

El germanio, símbolo Ge, es el elemento número 32 en la tabla periódica, su masa molecular es de 72.59 g/mol y pertenece a la serie química de los metaloides.

Es un metal cristalino duro, de color blanco grisáceo, resistente a muchos ácidos y bases.



Figura 1: Germanio metálico.

Fue descubierto en 1886 por el alemán Clemens Winkler y fue nombrado de esa manera por la raíz latina del país del descubridor.

2.1.2. Reservas y compuestos

El germanio es el 55° elemento (en cantidad) en la corteza terrestre su concentración en ella es de 1.6 ppm. Puede ser encontrado principalmente en minerales como la argirodita, en compuestos minerales con otros metales como los del zinc, en el carbón y como germanato. Por su baja concentración en la superficie de la Tierra normalmente es tratado como traza. Industrialmente el germanio es obtenido como un subproducto del proceso del proceso de refinación del zinc. En los minerales de zinc la cantidad de germanio que se puede encontrar es de 1 a 20 ppm.



Figura 2: (GeO_2) , Dióxido de Germanio.

Los compuestos de germanio más importantes son:

Tabla 1: Compuestos de germanio más importantes

Oxido	GeO_2
Argirodita	Ag_8GeS_6
Briartita	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$
Germanita	$\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$
Ranierita	$(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}(\text{Ge}, \text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$
Schaurteita	$\text{Cu}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Stotita	$\text{FeGe}(\text{OH})_5$

Los principales yacimientos de germanio en el mundo se encuentran en Rusia, Sudáfrica, Namibia, Congo, China, Canadá y Estados Unidos

2.1.3. Propiedades y aplicaciones

En su estado puro, el germanio retiene su brillo a temperatura ambiente. Su uso más importante es como cristal para semiconductores. Junto con el agua, el galio, el antimonio y el bismuto, el germanio aumenta su volumen al solidificarse. A temperatura ambiente el germanio puro tiene una densidad de 5.323 g/cm^3 . Tiene un punto de fusión igual de 938.2°C y un punto de ebullición de $2,833^\circ\text{C}$. A 250°C el germanio se oxida lentamente en contacto con el aire.

El germanio puro tiene la propiedad de responder de una manera muy eficiente a la luz infrarroja, esto se debe a que tiene una banda hueca en su estructura atómica, por lo que es utilizado en espectroscopios y en otros equipos ópticos que requieren de una alta sensibilidad a la luz infrarroja. También se utiliza en amplificadores de sonido, cámaras, lentes, detectores, etc.

El óxido de germanio tiene la propiedad inusual de tener un índice de refracción muy alto a la luz visible con un índice de dispersión muy bajo,

pero es transparente a la luz infrarroja; esto hace que este óxido sea muy utilizado en lentes de cámaras de largo alcance y de ángulo amplio, microscopía y como agente de control en los núcleos cristalinos de la fibra óptica.

Los compuestos de germanio con Si, As y Se son muy importantes en la rama de la electrónica ya que se utilizan para construir semiconductores de alta velocidad, transistores y diodos, los cuáles formarán parte de circuitos integrados en computadoras y equipos electrónicos de alta tecnología.

También se utiliza para hacer aleaciones que formarán parte de celdas solares o de prótesis dentales.

Los compuestos de germanio tienen una gran variedad de usos como: preparación de fibras ópticas (GeCl_4), quimioterapia (compuestos orgánicos del tipo $(\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2\text{O}_3$), detección de rayos gamma ($\text{Bi}_2(\text{GeO}_3)_3$), pinturas fluorescentes (MgGeO_3), vidrio para electrodos (GeO_2), catalizadores ($\text{GeO}_2\text{-NaH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$), etc.

El germanio es un elemento cada vez más utilizado lo que se refleja en un aumento considerable en su demanda, sin embargo la reserva de este material en la corteza terrestre es muy limitada. Estas razones hacen que la recuperación de este metaloide sea una operación atractiva y lucrativa.

Lo que se buscó en este proyecto es generar un proceso para recuperar germanio, ya sea como una sal o en su estado puro. Para la lograrlo se utilizó una resina de intercambio iónico para separar el germanio de una

solución acuosa formada no sólo por iones de germanio, sino por muchos iones metálicos donde el germanio será minoría.

2.1.4 Extracción, producción y consumo de germanio

Los únicos minerales rentables para la extracción del germanio son la germanita (69% de Ge) y ranierita (7-8% de Ge); además está presente en el carbón y la argirodita entre otros.



Figura 3: Ranierita.

La mayor cantidad en forma de óxido (GeO_2) se obtiene como subproducto de los procesos de concentración y afinación del zinc o de procesos de combustión de carbón (en Rusia y China se encuentra el proceso en desarrollo), donde la concentración total de germanio es de 0.3% en peso aproximadamente.

Recientemente también se ha encontrado germanio como esfalerita en minas de donde se obtienen concentrados minerales de plata, plomo y cobre.

Cuando se encuentra en forma mineral, el germanio típicamente forma sus compuestos con el azufre (GeS_2) y es desde este punto que el proceso de purificación empieza. A estos sulfuros de germanio se les tuesta en un reactor con aire caliente para obtener el óxido, después se trata con HCl o cloro gaseoso para obtener el tetracloruro. El tetracloruro se purifica por medio de destilación, luego se hidroliza para obtener el óxido purificado y luego es reducido al elemento con hidrógeno, carbono o con magnesio elementales.

A continuación se muestra el proceso general de producción de germanio:



Destilación del tetracloruro para purificar;



En 2006 la producción mundial de germanio fue de 100 toneladas, para 2007 el 35% de la producción fue cubierta por reciclaje del metaloide. No se tiene el valor real de las reservas restantes de Ge en el mundo pero los EUA confirman que tienen una reserva total de 500 toneladas.

En 2007 los EUA consumieron alrededor de 60 toneladas de este material, de las cuales el 31% se destinó a la fabricación de catalizadores esenciales en la producción de PET (polietilentereftalato), 24% a la producción de fibra óptica, 23% a la industria de la óptica infrarroja, 12% para la producción de electrónicos y el 10% restante a otros usos.

Actualmente los principales productores de germanio son los Estados Unidos de América, Rusia, China y la Unión Europea de donde destaca la presencia de Bélgica.

Durante los últimos años el consumo de germanio ha aumentado de manera muy rápida, lo que ha hecho que el precio de éste suba a la misma velocidad, de lo que se deriva que procesos que antes no eran rentables ya lo sean, es por esta razón que en México ya se está pensando en reabrir la producción de la mina de Tres Marías por parte de la compañía canadiense War Eagle.

Actualmente para que una mina comience a operar se necesita que el contenido mínimo de Ge sea de 150g por tonelada de material.

El precio actual del germanio se encuentra sobre los \$1,400 USD/kg.

Por todo esto se cree que la generación de una tecnología que sea rentable para la extracción o reciclaje de este metaloide es muy importante ya que fuentes alternativas para obtener el elemento son analizadas alrededor de todo el mundo.

2.2 Resinas de intercambio iónico

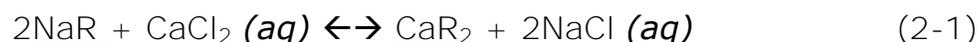
2.2.1 Intercambio iónico

Los intercambiadores de iones, por definición, son materiales sólidos insolubles que poseen cationes o aniones intercambiables. Dichos iones pueden ser intercambiados por una cantidad estequiométrica equivalente de otros iones del mismo signo cuando el intercambiador se encuentra en contacto con una solución electrolítica.

Una solución electrolítica es aquella que tiene sales de distintos elementos disueltas, las cuales se encuentran en la solución en forma de iones.

Los materiales que contienen iones intercambiables positivos se les conoce como intercambiadores catiónicos y los que contienen iones intercambiables negativos se les conoce como intercambiadores aniónicos. Algunos materiales pueden contener ambos tipos de iones, a éstos se les conoce como intercambiadores de iones anfotéricos.

Una reacción típica de intercambio catiónica es



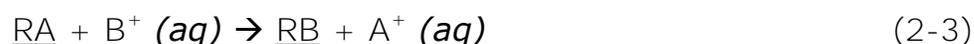
Una reacción típica de intercambio aniónica es



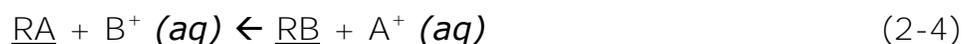
Donde R representa una unidad estructural del intercambiador de iones; la fase sólida se encuentra subrayada.

El intercambio iónico, con muy pocas excepciones, es una reacción química reversible. Por ejemplo, en procesos de purificación de agua un intercambiador que ha perdido todos sus iones Na^+ , es decir se ha "agotado", puede ser "regenerada" con una solución de una sal de sodio como el NaCl . Durante la regeneración el proceso (2-1) es revertido, y el intercambiador se reconvierte a la forma Na^+ .

En la reacción de intercambio iónico entre el ion B^+ y la resina RA



El ion A puede ser removido completamente del intercambiador sólo si los iones A^+ son removidos de la solución al mismo tiempo que son soltados por el intercambiador. Si no es así, después de un tiempo determinado la concentración de los iones en la solución y en el intercambiador no cambiarán ya que, gracias a la reversibilidad, la reacción llega al equilibrio. La reversibilidad de la reacción queda expresada en la ecuación (2-4) y es la reacción que ocurre en sentido contrario a la (2-3) ya que los productos reaccionan y producen reactivos.



De esta manera las reacciones de intercambio iónico se expresan con las flechas de reacción en ambos sentidos.



El equilibrio de una reacción se alcanza cuando la rapidez de formación de los productos se iguala a la rapidez de formación de los reactivos.

Cada una de las reacciones reversibles alcanza su equilibrio en un punto diferente, esto depende directamente de la dirección dominante de la reacción reversible, ya sea la formación de reactivos o la formación de productos.

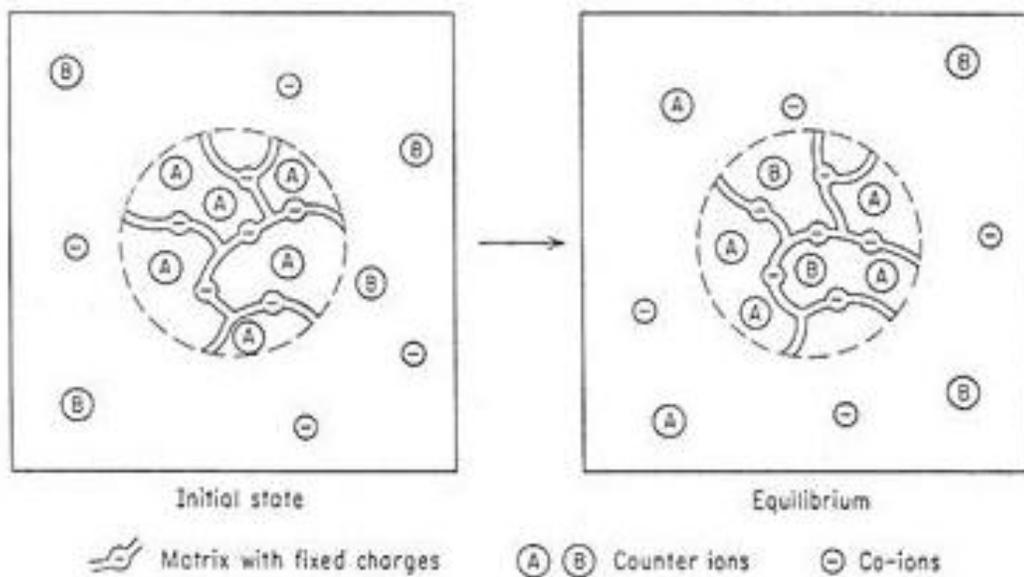


Figura 4: Intercambio iónico con una solución. Un intercambiador iónico que contiene iones intercambiables (A) es colocado en una solución con iones disueltos (B). Procede el intercambio y los iones se distribuyen en el sistema hasta que el equilibrio es alcanzado. La matriz del intercambiador está compuesta por cargas fijas alrededor de toda su estructura.

De esta forma es que el equilibrio rige de forma directa la conversión o eficiencia del intercambio iónico, en otras palabras, la cantidad de iones B^+ que serán adsorbidos por la resina está determinada por el equilibrio de la reacción.

El equilibrio de la reacción (2-5) se expresa mediante la siguiente ecuación

$$K = \frac{[RB][A^+(aq)]}{[RA][B^+(aq)]} \quad (2-6)$$

Donde los [] determinan concentración (g/L) de cada una de las especies entre ellos y K es la constante de equilibrio para esa reacción con esos iones y esa resina, la cual, bajo estas condiciones específicas se mantendrá siempre constante.

En la ecuación (2-6) se puede observar con mayor claridad lo que se explicó anteriormente; si queremos eliminar el ion A^+ de la resina, para mantener el equilibrio el ion A^+ de la solución debe ser removido de esta y así mantener el valor constante de K. De lo contrario obtendremos una conversión menor ya que el equilibrio nunca nos permitirá pasar de ese punto de conversión.

En una reacción de intercambio, la posición donde la reacción lleva al equilibrio depende de las proporciones relativas entre los reactivos (RA y $B^+(aq)$); pero también de la naturaleza química de los iones A^+ y B^+ , en el intercambiador utilizado y de las otras sustancias contenidas en la solución. Es importante mencionar que la resina presenta un cierto **grado de "preferencia" relativo por un ion que por otro**, incluso cuando se presentan en cantidades cuantitativas. En intercambio iónico a este fenómeno se le conoce como selectividad y muchos procesos dependen de él. Uno de los problemas teóricos principales es el de predecir esta selectividad cuantitativamente.

La afinidad de ion hacia cierto intercambiador, como ya se había dicho, depende de los iones a intercambiar y los contenidos en la solución electrolítica, y es por esto que el estudio de las constantes de equilibrio

para cada reacción de intercambio para cada ion y cada intercambiador se estudian en relación a otro ion.

En la siguiente tabla se muestra algunas constantes de selectividad hacia una resina de intercambio iónico catiónica formada de poliestireno sulfonado.

Tabla 2: Constantes (coeficientes) de selectividad (aproximados) a una resina de poliestireno sulfonado.

Ion A	Ion B	K_A^B
H	Li	0.8
H	Na	1.5-2.5
H	K	3
H	Ag	18

Donde K_A^B está dada por las actividades de las especies de la ecuación (2-6), sin embargo para los objetivos del trabajo y de la mayoría de los estudios de intercambio iónico consideraremos que la actividad de una especie es igual a su concentración. El coeficiente se determinó cuando cada par de iones se encontraban sin los demás en la solución.

Tomando K_A^B para la ecuación (2-6) podemos hacer las siguientes observaciones. Se observa que la selectividad para cada par de iones es diferente y tiene una variación muy grande, por ejemplo para la resina el hidrógeno es ligeramente más afín que el litio, pero la plata es mucho más afín que el hidrógeno, esto nos da una idea del por qué la dificultad de calcular la selectividad de los iones hacia una resina, especialmente cuando hay más especies en la solución.

Desde un punto de vista teórico, el intercambio iónico es un proceso complejo, es por esto que para su estudio se deben hacer suposiciones que lo hacen más simple, a continuación se presentan las principales propiedades de las que depende este fenómeno.

- **“Cross-linking” (Entre-Cruzamiento):** La cantidad de uniones cruzadas que tiene la resina, para mantener su estructura y que la hace resistente a daños físicos, hace que haya menos espacios libres para el intercambio y así como también pueden estorbar en el camino de los iones hacia estos mismos espacios.
- **“Swelling”:** La capacidad que tiene el intercambiador para hincharse al contacto con el electrolito, los intercambiadores se hinchan haciendo más grande el espacio entre sus cadenas porque que el electrolito comienza a ocupar estos huecos. Entre más se hinche el intercambiador, más espacio habrá entre sus cadenas lo que facilitará el intercambio iónico.
- La **capacidad** de la resina. Con esto nos referimos a la cantidad máxima de ciertos iones que ésta puede contener por cierta cantidad de intercambiador. La capacidad es una propiedad que tiene doble función: la caracterización del intercambiador y para el cálculo en el uso del mismo. Existen muchas maneras experimentales y teóricas de determinar la capacidad de la resina. Cabe mencionar que existen varios tipos de capacidades los cuales tienen usos diferentes, de estas destacan:
 - Capacidad de masa (meq/g de intercambiador seco), utilizada para caracterizar intercambiadores.
 - Capacidad volumétrica (meq/L de intercambiador húmedo), utilizada para caracterizar intercambiadores.
 - Capacidad útil (Capacidad cuando el equilibrio no es alcanzado)

- Capacidad de adsorción (Cantidad de soluto, tomado por adsorción y no por intercambio iónico por cantidad de intercambiador)
- Capacidad de rotura (Capacidad diseñada para intercambio en columnas)
- La **selectividad** de los iones disueltos. Se sabe que cada ion tiene una afinidad diferente para cada resina, sin embargo las principales propiedades que rigen esta afinidad son:
 - Tamaño del ion
 - Tamaño e uniformidad de los espacios del intercambiador
 - Estructura del intercambiador
 - Componentes del intercambiador
 - Número de oxidación del ion
 - Carga del ion
 - Electronegatividad del ion
 - Polarización del ion
 - Concentración del ion
- Los **componentes** de la solución son determinantes en el intercambio iónico ya que la sola presencia de iones en la solución afecta el intercambio iónico.
- **La temperatura y presión** son factores que afectan las reacciones de intercambio iónico.
- El cambio en la concentración de los iones con relación al tiempo durante el intercambio iónico genera cambios considerables en el propio intercambio.

El intercambio iónico es un proceso que usualmente es usado para denotar procesos de purificación, separación y descontaminación de soluciones acuosas, es especialmente muy utilizado en el proceso de potabilización del agua, y otras soluciones iónicas con intercambiadores

de iones sólidos, así como también en la industria de los alimentos y bebidas, hidrometalurgia, farmacéutica, siderúrgica, química, etc.

Uno de los usos más típicos del intercambio iónico es el de la purificación de agua para su uso en las industrias nuclear y electrónica. También se utiliza para remover la dureza del agua y para purificar y recuperar metales, como el caso del proceso PUREX que recupera uranio y plutonio de los desechos de combustible de un reactor nuclear.

Intercambiadores de iones típicos pueden ser zeolitas, algunos silicatos, arcillas y resinas de intercambio iónico. Estos intercambiadores pueden no ser selectivos o pueden tener preferencias por ciertos iones o clases de iones, esto depende de la estructura química del intercambiador y del ion.

2.2.2.1 Cinética

La cinética del intercambio iónico es un proceso mucho más complejo que el del equilibrio ya que involucra el estudio de muchos mecanismos que están involucrados en todo el fenómeno. En esta parte del trabajo se dará una explicación muy general de la forma en que este proceso ocurre, ya que para usos de esta tesis se aplicó el análisis de una cinética de reacción o cinética de mero intercambio muy general.

Cuando una resina o intercambiador es mezclada con un electrolito la reacción empieza desde el principio, pero debe pasar un cierto espacio de tiempo para que esta llegue al equilibrio, mientras esto ocurre se puede analizar la solución las veces que sea y se puede determinar una rapidez de intercambio. La rapidez de intercambio puede variar considerablemente entre sistema y sistema. En la figura siguiente se

muestra la rapidez de intercambio de iones diferentes con una resina ácida fenolsulfónica en forma de amonio en condiciones similares.

En la figura 5 se puede observar cómo metales como el Na y K son adsorbidos por la resina mucho más rápido que los iones orgánicos y que incluso los iones de metales más pesados como el Mg y el Al.

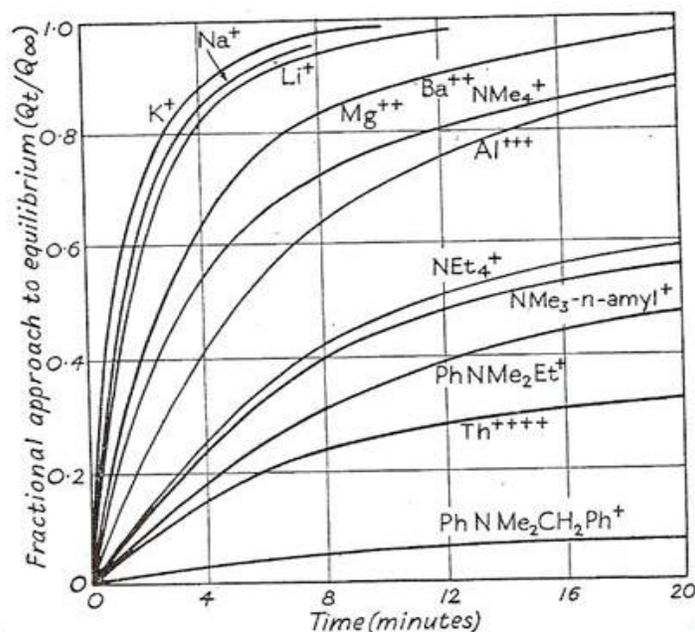


Figura 5: Rapidez de intercambio de una resina ácida fenolsulfónica (en forma de amonio) con varios cationes. El eje vertical está etiquetado como aproximación fraccional al equilibrio y el eje horizontal como tiempo, expresado en minutos.

Lo que se busca en este capítulo es explicar los mecanismos que ocurren dentro de todo el intercambio iónico y explicar cuáles y cuándo son los más predominantes.

Para explicar la cinética se tomará el sistema mostrado en la figura 6.

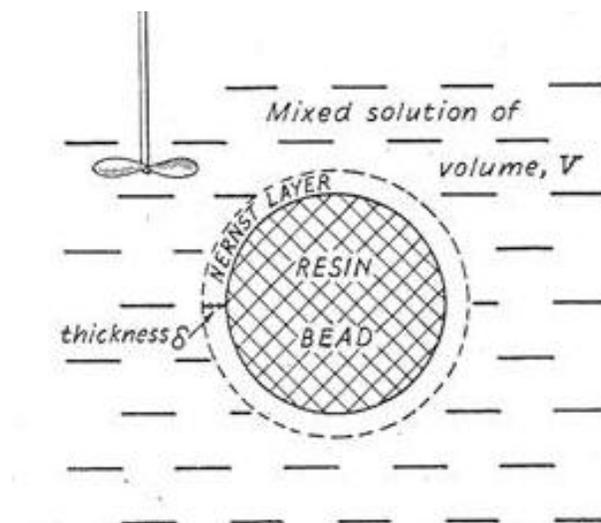


Figura 6: Sistema de intercambio iónico. Se muestra una perla de resina en un sistema acuoso mezclado con volumen V . La película de líquido formada alrededor de la partícula se le conoce como película de Nerst, la cual tiene un espesor δ .

Se considerará el siguiente sistema: un intercambiador iónico esférico de tamaño uniforme con ion intercambiable A colocado en una solución electrolítica BY bien agitada de volumen V . La reacción planteada para el sistema es la de la ecuación (2-5). A nivel partícula, el intercambio iónico ocurre de la siguiente forma.

1. Los iones B , inicialmente ubicados en toda la solución, deben encontrar su camino a la superficie de las esferas. Esto ocurre parte por la agitación y el flujo y parte por la difusión.

2. Algunos iones B entran en el intercambiador pero un número equivalente de iones A debe salir, para mantener la neutralidad, el mecanismo ocurre por difusión hasta haber alcanzado el equilibrio.
3. Los iones A entrando a la solución serán distribuidos alrededor de ella por mezclado y difusión.

De esto anterior se desprenden los dos mecanismos que rigen la rapidez del intercambio: La **difusión de película** y la **difusión de partícula**.

Finalmente sabemos que el mecanismo que regirá el intercambio está determinado por el paso que sea más lento. La difusión de película se hace más lenta con resinas que casi no se hinchen, con iones pequeños, con mala agitación y con soluciones diluidas; por otra parte la difusión de partícula se hace más lenta cuando hay mala agitación, las resinas son poco flexibles y con muchas cadenas entrecruzadas y con soluciones concentradas.

2.2.2. Intercambiadores de iones

Como ya se mencionó, un intercambiador de iones es un sólido que tiene iones intercambiables, ya sean aniones o cationes. Estos intercambiadores deben sus características a un rasgo peculiar de su estructura. Consisten de una estructura la cual se mantiene unida mediante enlaces químicos y/o energía de red. Esta estructura contiene una carga eléctrica positiva o negativa excedente la cual es compensada por iones con carga opuesta también llamados iones intercambiables. Estos iones intercambiables pueden moverse con libertad dentro de la estructura y pueden ser cambiados por iones del mismo signo. A la estructura de un intercambiador catiónico se le conoce como policación y a la de un intercambiador aniónico como polianión.

Para dar una imagen clara de esto, un intercambiador puede ser comparado con una esponja con iones intercambiables rondando entre sus poros. Cuando la esponja es sumergida en una solución, los iones pueden salir de la esponja a la solución. Sin embargo la neutralidad eléctrica debe ser preservada todo el tiempo por una cantidad estequiométrica equivalente de iones libres. De esta manera para que un ion salga de la esponja otro debe entrar al mismo tiempo y contribuir para mantener la carga de la estructura.

Existen muchos productos tanto naturales como sintéticos que presentan características de intercambio iónico. Intercambiadores de iones típicos pueden ser zeolitas, algunos silicatos, arcillas y resinas de intercambio iónico. Estos intercambiadores pueden no ser selectivos o pueden tener preferencias por ciertos iones o clases de iones, esto depende de la estructura química del intercambiador y del ion.

Algunos intercambiadores naturales típicos son los ***alumosilicatos cristalinos***, también conocidos como zeolitas, con propiedades de intercambio catiónicas.

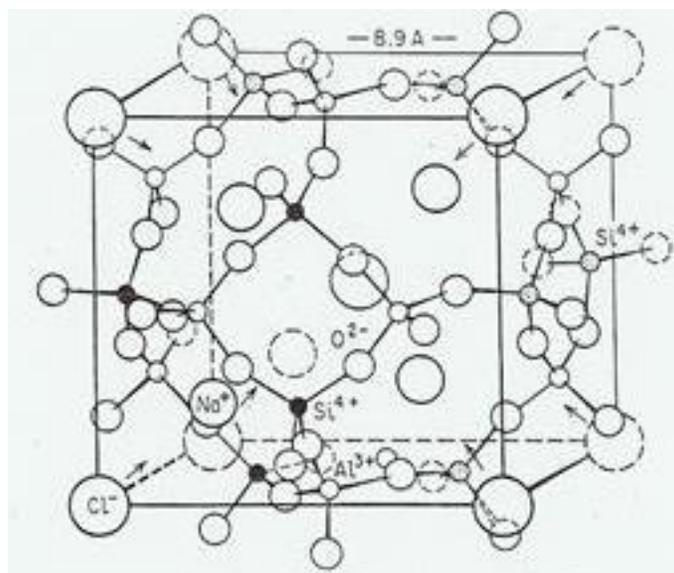


Figura 7: Estructura de la zeolita llamada *sodalita*, $\text{Na}_4[\text{Si}_3\text{Al}_3\text{ClO}_{12}]$.

Desde principios del siglo XX se ha intentado sintetizar materiales con propiedades similares a las de las zeolitas, sin embargo los resultados no fueron muy positivos hasta la creación de las resinas de intercambio iónico.

Otros tipos de intercambiadores iónicos pueden ser: polvos de intercambio iónico, membranas de intercambio iónico e intercambiadores iónicos líquidos.

2.2.2.1. Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son los intercambiadores más importantes actualmente, son materiales sintéticos, sólidos e insolubles en agua, que se presentan en forma de esferas o perlas de 0.3 a 1.2 mm de tamaño efectivo, aunque también las hay en forma de polvo y gel. A simple vista e incluso viéndola con microscopio, la resina parece ser un cuerpo sólido, sin embargo tiene una estructura muy porosa.



Figura 8: Resina de intercambio iónico.

Su estructura, llamada matriz, consiste de una macromolécula en forma de red la cual es tridimensional e irregular. Esta matriz contiene grupos iónicos como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ y $-\text{PO}_3^{2-}$ para intercambiadores catiónicos y $-\text{NH}_3^+$ y $=\text{NH}_2^+$ para intercambiadores aniónicos. Las resinas de intercambio iónico son polielectrones entrecruzados.

La matriz de la resina es hidrofóbica. Aunque contiene componentes hidrofílicos como $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Sabemos que macromoléculas de hidrocarburos lineales con grupos hidrofílicos como este son solubles en agua. Las resinas, en contraste, no lo son ya que contienen uniones entrecruzadas que interconectan a todas las cadenas de hidrocarburos.

De esta forma es que las resinas de intercambio iónico son insolubles en todos los líquidos que no las destruyan. Sin embargo, su estructura es flexible lo que genera que estas se hinchen al contacto con el líquido.

El grado de entrecruzado de las resinas determina el ancho de red de la matriz y así la capacidad de la misma de hincharse lo que a su vez rige las moviidades de los iones dentro de la resina. El promedio del tamaño

de los huecos de la red es de apenas unas decenas de angstroms. El entrecruzado también determina la conducta química, térmica, estabilidad mecánica y de intercambio de la resina.

La regeneración de las resinas de intercambio iónico es el proceso inverso del proceso de intercambio iónico y tiene por finalidad devolverle a la resina de intercambio iónico su capacidad inicial de intercambio. Esto se realiza haciendo pasar soluciones que contengan el ión móvil original, el cual se deposita en la resina y desaloja los iones captados durante el agotamiento.

Después de una serie de ciclos de intercambio iónico las resinas de intercambio iónico sufren la pérdida de sitios de intercambio activo o sufren la rotura de los enlaces transversales de la resina, disminuyendo su capacidad de intercambio

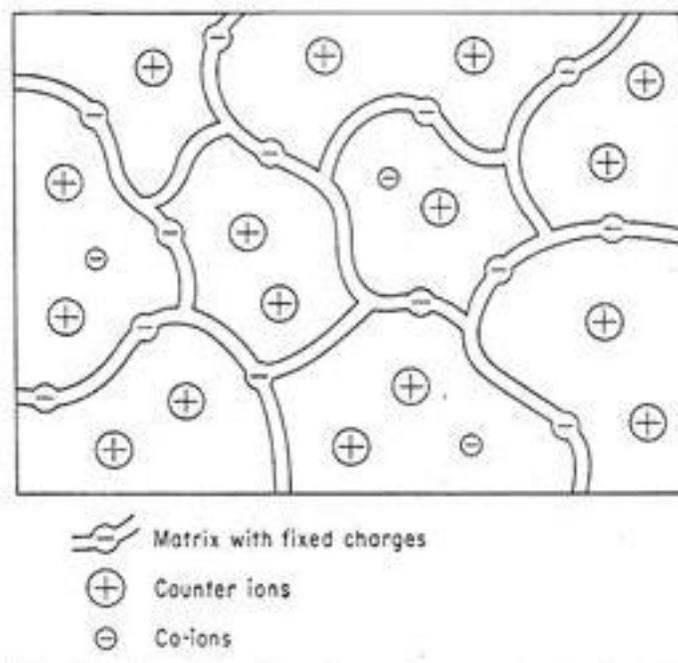


Figura 9: Estructura esquemática de una resina de intercambio iónico. Se observa

a la matriz de la resina la cual contiene cargas fijas dentro de su estructura. Los "counter ions" son los iones que se involucran en el intercambio iónico.

2.2.2.2. Tipos de resinas de intercambio iónico:

Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red.

Tipo gel: También conocidas como resinas microporosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno "swelling" es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina.

Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disolución acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitirá la difusión de iones de gran tamaño.

Resinas macroporosas: También llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macroreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

Resinas isoporosas: Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el

interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de costo de tratamiento más bajo que las resinas macroporosas.

Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional

Resinas catiónicas de ácido fuerte: Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$.

Resinas catiónicas de ácido débil: El grupo funcional es un ácido carboxílico $-\text{COOH}$, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.

Resinas aniónicas de base fuerte: Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R-NH_4^+ .

Resinas aniónicas de base débil: Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-\text{NH}_2$, secundaria, $-\text{NHR}$, y terciaria, $-\text{NR}_2$. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.

Resinas quelatantes: En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción

más lenta. La resina quelatante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético.

2.2.2.3. Síntesis de resinas

Actualmente el proceso de preparación de resinas es un proceso complejo y por esta razón la mayoría de los laboratorios y empresas prefieren comprar el producto ya preparado que hacerlo ellos mismos. Las empresas que las preparan son muy celosas con su producto y nunca revelan la información de cómo se preparó o como funciona.

Existen dos métodos principales para preparar resinas los cuales son:

1. Por condensación de polímeros
2. Por adición de polímeros y monómeros

Ya que este trabajo no tuvo como objetivo la preparación de una resina, sino la prueba de dos resinas ya existentes, no se consideró dar más información sobre este tema. Sin embargo para más información se puede consultar el capítulo 3 del libro *ion Exchange (intercambio iónico)*, de Friedrich Helfferich, referencia 6 de la bibliografía de este trabajo.

2.3. Referencias

Antes de detallar el proceso que se llevó a cabo en esta investigación, se hizo un riguroso análisis de 5 patentes diferentes que describen procesos de separación selectiva muy similares. Con los resultados obtenidos de esta búsqueda se determinó el proceso a seguir para llevar a cabo la separación. Los siguientes textos describen las partes que se consideraron esenciales de cada patente que nos sirvieron como base para llevar a cabo este trabajo.

2.3.1. Patente US 4,525,332 (Recuperación de germanio de soluciones acuosas).

- El germanio es recuperado, con el uso de una resina de intercambio iónico, de sustancias acuosas que también contienen Zn y Sb.
- La solución, de la cual el germanio será separado, es ácida (pH, 1-3).
- La resina utilizada tiene grupos activos de aminas las cuales tienen selectividad por el germanio.
- El medio ácido se da mediante el uso de ácido sulfúrico.
- El lavado se realiza en medio básico con NaOH (pH=9 y concentración 0.25M-6M). El lavado se puede realizar en dos pasos para reducir la cantidad de sulfuros en el producto a una temperatura de 30-60°C.
- La adsorción se lleva a cabo en una columna a una temperatura alrededor de los 40°C y a un pH entre 1-3.

2.3.2. Patente US 4,432,951 (Proceso de separación de germanio de soluciones acuosas)

- El germanio es separado de una solución acuosa por medio de una extracción mediante el uso de un disolvente líquido. El lavado se lleva a cabo en medio básico.
- La temperatura del lavado debe de ser mayor a 40°C y se debe utilizar NaOH.

2.3.3. Patente US 4,493,420 (Proceso de recuperación de galio)

- Recuperación de galio de soluciones acuosas utilizando una resina de intercambio iónico, la cual contiene 160-190 g de Kelex 100.
- La solución que se trató era básica y estaba a 60°C.
- Antes de la adsorción o intercambio iónico la resina se lavó con agua y NaOH, también se hizo después de la etapa de lavado.
- El galio se lavó de la resina con un ácido orgánico.

2.3.4. Patente US 4,517,096 (Método de separación selectiva y de concentración de galio y/o indio de soluciones con bajas concentraciones de ellos y altas de otros iones metálicos)

- Desarrollar un método industrial efectivo para separar y concentrar Ga y/o In en soluciones con otros metales utilizando una resina de intercambio iónico.
- La resina tiene grupos acido-amino-carboxílicos cuando se ajusta a un pH entre 1 y 4.
- La solución a tratar debe de tener un pH de 1-4.
- La etapa de lavado se llevará a cabo con ácido sulfúrico 3-4N.
- La absorción y el lavado ocurrirán en columnas verticales.
- La absorción se realiza en dos etapas, la primera entre 35-45°C y la segunda entre 20-30°C.

2.3.5. Patente EP 0,167,414 (Proceso de extracción selectiva de germanio (Francesa))

- El objetivo de este proyecto es la extracción de germanio de soluciones acuosas donde también hay otros elemento como lo son Cd, Zn, Co, Fe, As y Ni.
- La solución que contiene Ge debe tener un pH de 0.5-1.5
- La extracción se llevará a cabo a temperatura ambiente o menor.
- El lavado se realizará con una solución con un pH mayor a 10 y a temperatura ambiente o mayor.

3. Capítulo III: Materias primas

3.1 Material a tratar

El material que se trató para los fines de este proyecto es un residuo que se obtiene en un proceso de producción de Níquel. El interés en este material se debe a que tiene una concentración relativamente alta de germanio. El mineral contiene además otros metales.

Las concentraciones medias de los principales metales contenidos en el material se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3: Concentración media de los metales presentes en el material a tratar durante la investigación.

Metal	Concentración (% en peso)
Ge	0.5-0.7
Fe	30-48
Si	12-15
Cl	4-9
Mn	2-3
Ni	3-5
Co	1.5-1
As	0.1-0.2

Este residuo (mineral o material a tratar) es un lodo color naranja-café y tiene una humedad de aproximadamente 50%. Los metales contenidos en éste se encuentran como hidróxidos.

Es de este material de donde se busca separar al Ge para después venderlo y generar ingresos. Actualmente se cuenta con 2 lotes de 22 bolsas de una tonelada cada una de material. Para el futuro es posible pedir más, sin embargo el proyecto sólo abarcará el tratamiento de todo este lote.

Este material no tuvo costo pues fue adquirido con anterioridad para otro proyecto.

3.2 Resinas de intercambio iónico

a) Resina A

Purolite D-4606®. Es una resina de intercambio iónico del tipo quelatante producida por la compañía PUROLITE. La resina incorpora grupos funcionales sulfónicos a una matriz mecánica resistente.

b) Resina B

Purolite S-957®. Es una resina del tipo quelatante producida también por la empresa PUROLITE. La resina incorpora grupos funcionales sulfónicos y fosfónicos a una matriz mecánica resistente. Diseñada para trabajar a pH muy ácidos.

Tabla 4: Información básica de las resinas y características físicas y químicas:

Propiedades	Resina A D-4606	Resina B S-957
Apariencia	Esferas color gris claro	Esferas color gris-verde
Forma Iónica	Hidrógeno (H ⁺)	Hidrógeno (H ⁺)
Retención de humedad	50-65%	55-70%
Tamaño de las esferas	0.75-1.15mm	0.55-0.75mm
Peso específico	1.17 g/mL	1.19 g/mL
Estructura	Polímero entrecruzado	Polímero entrecruzado

4. Capítulo IV . Desarrollo del trabajo

4.1. Estrategia de trabajo

El objetivo de este proyecto fue determinar si la recuperación de germanio por medio de una resina de intercambio iónico es económicamente viable, esto quiere decir que los ingresos generados por la venta del material deben ser mayores a los costos de producción de éste. Para lograr esto debo buscar la operación óptima en cada uno de los pasos. De esta manera, cada experimento que se ha planteado se diseña con la finalidad de generar conclusiones que lleven a optimizar cada parte del proceso, estas conclusiones son cruciales en el diseño de los experimentos posteriores.

El análisis de resultados y de los problemas que se presentan es clave para continuar.

Con lo anterior puedo decir que para seguir avanzando en este proyecto requiero del planteamiento de experimentos que sean útiles en la generación de conclusiones.

La solución de problemas se llevó a cabo mediante un análisis de lo obtenido, poniendo mucha atención en la variables que se determinaron y con la constante consulta y apoyo en los conceptos teóricos que predominaron durante todo el trabajo, como lo son principalmente los de la termodinámica física y química, de equilibrios y fundamentos de cinética.

4.2. Metodología

La metodología que se siguió para el desarrollo de este proyecto es la siguiente:

- Se hizo una revisión de temas, experimentos y patentes donde se hayan desarrollado proyectos similares a este.
- Con de la información obtenida se definió un proceso de separación base para llevar a cabo la experimentación.
- Sobre el proceso definido se realizaron experimentos de prueba para corroborar que nuestra idea es correcta.
- Se hicieron experimentos para definir si la resina separa selectivamente sólo al Ge.
- Cada parte del proceso fue estudiada por separado, esto con la finalidad de obtener información clave que nos ayudará a optimizar el mismo.
- El estudio de cada parte de proceso consistió en una definición y modificación de las variables para lograr el objetivo planteado.

Los análisis de las muestras de todas las etapas del proceso se hicieron por espectroscopía atómica de plasma (ICP).

La información de este proyecto fue generada durante la experimentación exceptuando la concentración inicial del mineral a estudiar, la cual se conocía por parte del generador del residuo. Los cálculos necesarios se efectuaron principalmente en programas de computadora ya existentes como Excel.

4.3. Cronograma de actividades.

El desarrollo de este proyecto se puede dividir en 2 etapas principales. Cada etapa tuvo un plan de trabajo diferente y fue asesorada por una persona diferente.

4.3.1. La primera etapa: (Resina A, D-4606) Tuvo una duración de 11 semanas aproximadamente. Fue dirigida y supervisada por el Ing. Philippe Henry, director general de Hydrométal, y por la Maestra Sabine Lamotte, responsable del área de laboratorio y análisis de la misma compañía. Durante esta etapa el plan de trabajo que se propuso de inició se siguió de manera puntual. Durante las primeras dos semanas se realizó el trabajo bibliográfico de investigación, del que se partió para la planeación de los experimentos. Los libros y patentes consultadas fueron revisados con ayuda de los asesores, en la ciudad de México.

Para la semana 3, se hizo un plan de trabajo para las siguientes 8 semanas que vendría siendo la mayor parte de la investigación experimental. Durante esta semana también me dediqué al aprendizaje de comercio de metales y minerales en el mundo.

Las ocho semanas finales de esta etapa correspondieron únicamente a la experimentación. Los cálculos y análisis de resultados los hice a mi regreso a México.

De regreso en México, bajo la asesoría del Dr. Enrique Bazúa Rueda, se realizó un pequeño experimento para concluir la investigación. Se realizaron algunos análisis de muestras, cálculos, análisis de resultados, conclusiones, el diseño del proceso y el análisis económico.

4.3.2. La segunda etapa: (Resina B, S-957) Esta parte del estudio tuvo una duración de aproximadamente 24 semanas en México, bajo la asesoría del Dr. Enrique Bazúa Rueda.

Durante esta etapa se realizaron las mismas actividades que se hicieron para la resina A, sin embargo gracias a que se contaba con más material y con más tiempo que en Bélgica se realizaron más investigaciones dando lugar a más y mejores resultados.

5. Capítulo V: Procedimiento experimental con un diagrama de proceso

El desarrollo y diseño experimentales que se explicarán a continuación fueron muy similares para las dos resinas tratadas, sin embargo se explicará qué se hizo en cada caso. Hay que hacer notar que el lugar de experimentos y análisis fueron diferentes para cada resina.

Los experimentos con la resina A (PUROLITE D4606) fueron llevados a cabo en los laboratorios de la fábrica de Hydrométal SA en Engis, Bélgica bajo la supervisión del IQ Philippe Henry y la QFB Sabine Lamotte. Los análisis de estos experimentos también se realizaron en la fábrica.

Todos los experimentos de la resina B (PUROLITE S-957) se realizaron en México en el laboratorio L-301 del edificio E de la Facultad de Química, el cual está a cargo de la Dra. María del Carmen Durán de Bazua. Los análisis de las muestras se realizaron en el laboratorio de análisis vía húmeda del edificio D de la Facultad de Química, el cual está a cargo del Mtro. Ciro Márquez Hernández.

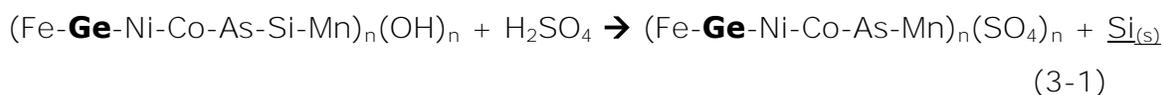
Cabe mencionar que los experimentos, cálculos y análisis de los resultados llevaron procedimientos diferentes para cada resina, esto quiere decir que las resinas se estudiaron de diferentes maneras. Esto se debió a varias razones, las cuales son principalmente el funcionamiento de la resina y la manera en que se realizaron los análisis de las muestras

5.1. Procedimiento experimental

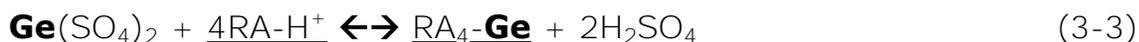
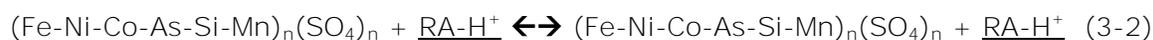
Después de la investigación teórica se definió un proceso para cada resina el cual fue la base para el diseño de cada uno de los experimentos. En las Figuras 10 y 11 se muestran los diagramas de bloques para los procesos con las resinas A y B, respectivamente. A continuación se dará una breve explicación de las reacciones que se llevan a cabo en cada uno de los pasos.

Las reacciones que ocurren en el proceso de la Figura 10 (resina A, D-4606) son:

Lixiviación:



Adsorción (intercambio iónico):



Lavado:



Regeneración (Preparación de la resina):



Donde: Todas las especies subrayadas son especies sólidas, todas las demás son especies acuosas o líquidas.

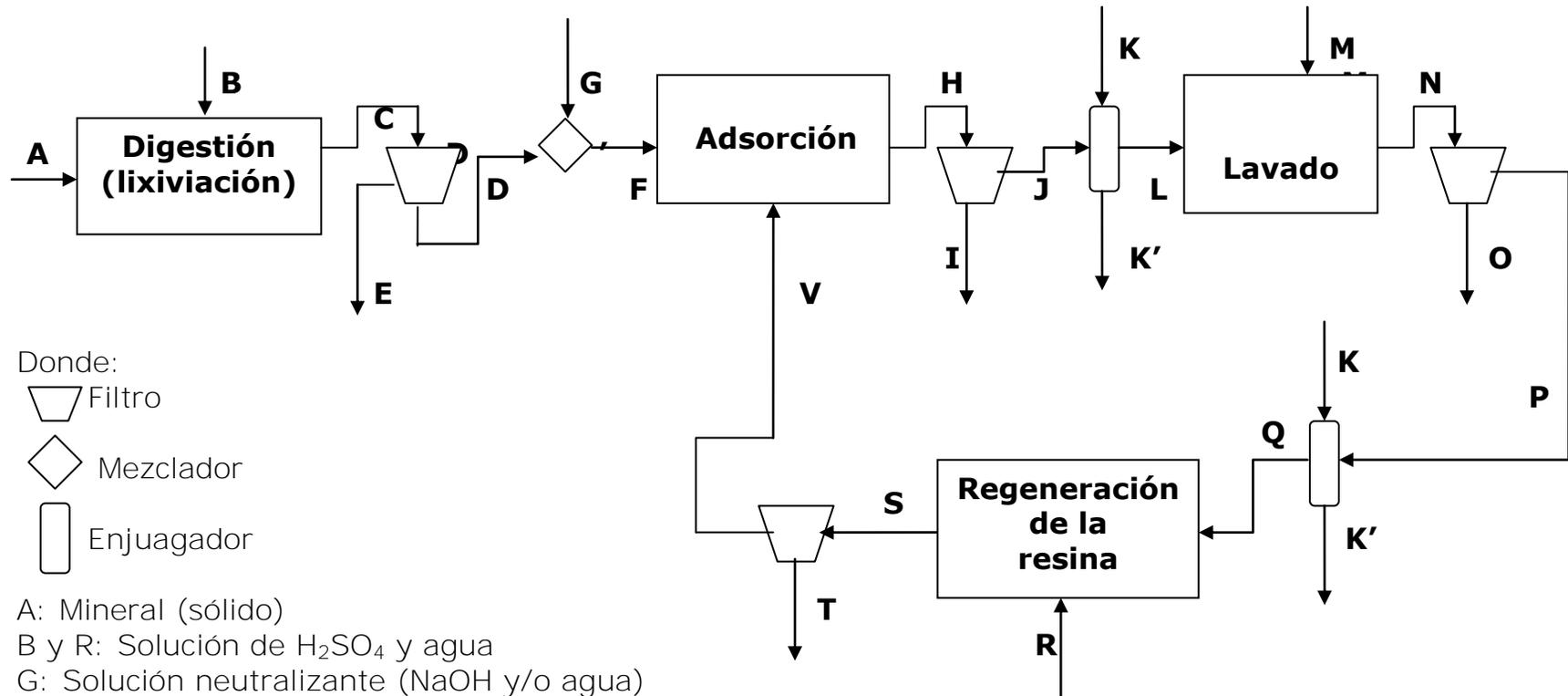


Figura 10: Diagrama de flujo del proceso base de la resina A (D-4606). La siguiente figura nos da una idea general de la forma de operar del proceso. El proceso en general consta de 4 etapas principales: La lixiviación o digestión, la adsorción (intercambio iónico), el lavado (desorción) y la regeneración de la resina.

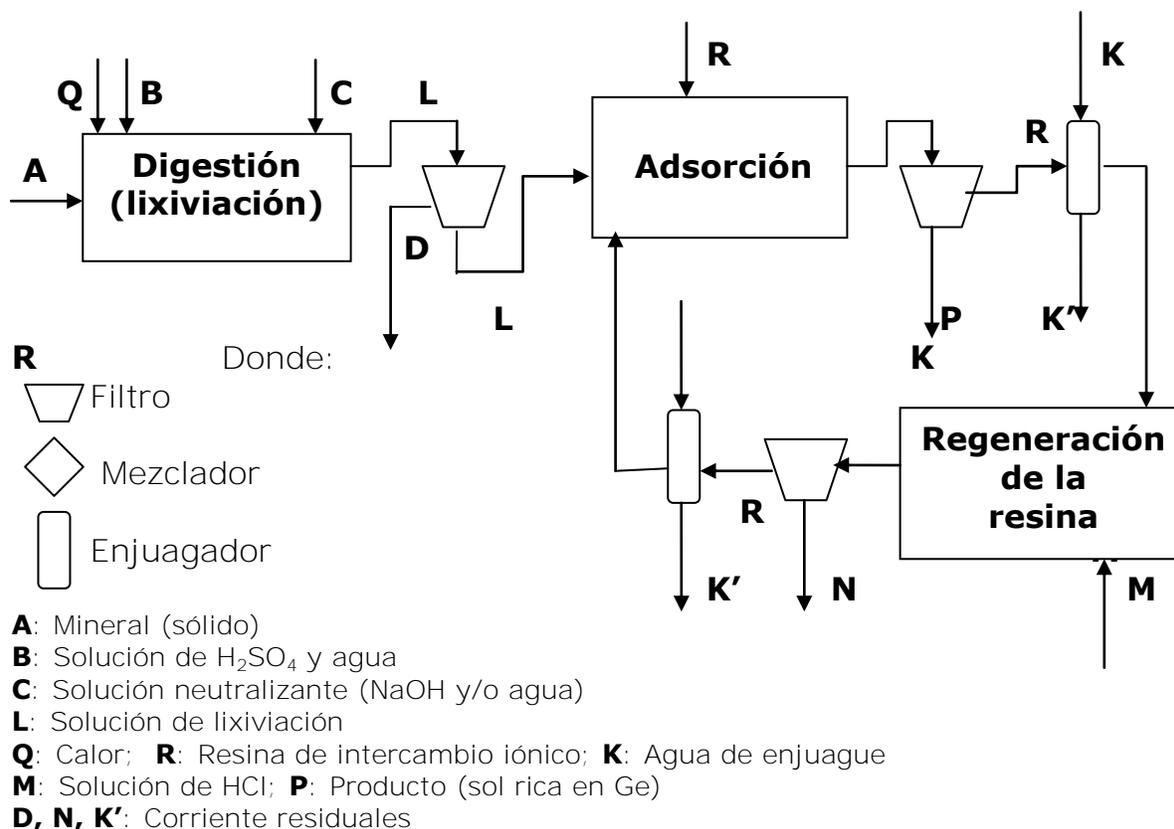
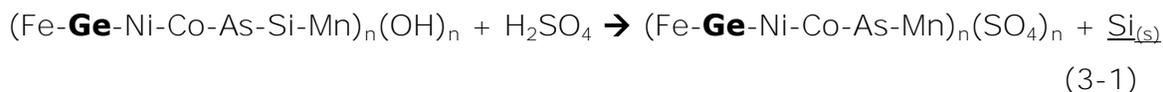


Figura 11: Diagrama de flujo del proceso base de la resina B (S-957). La siguiente figura nos da una idea general de lo que se va a trabajar. El proceso en general consta de 3 etapas principales: La lixiviación o digestión, la adsorción (intercambio iónico) y la regeneración de la resina.

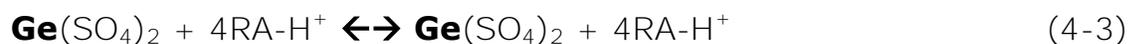
Las reacciones que ocurren en el proceso de la figura 11 son (resina B, S-957):

Lixiviación:



Adsorción (intercambio iónico):





Regeneración (Lavado):



Donde: Todas las especies subrayadas son especies sólidas, todas las demás son especies acuosas o líquidas.

Cabe mencionar que la cantidad de resina A y el tiempo que se tuvo para estudiarla fueron menores que para la resina B.

5.1.1. Parte 1: Lixiviación

Los experimentos sobre este paso tanto para la resina A como para la B, se realizaron en la etapa 1 del proyecto. Las lixiviaciones que se hicieron posteriormente sólo se hicieron para poder continuar el estudio de las otras partes del proyecto.

La lixiviación es un paso previo que se le hace al material para que pueda reaccionar con la resina. En este paso todos los iones metálicos, menos el Si, contenidos en la torta de material pasarán a fase acuosa. Este proceso se llevó cabo mediante la reacción de cierta cantidad de material (lo más seco posible) en una solución de ácido sulfúrico concentrado y agua. La reacción se realiza a 90°C durante un determinado tiempo con agitación continua. Se coloca una cubierta de plástico sobre el reactor para evitar las pérdidas de agua por evaporación. Al final de la reacción se agrega tanto agua como soluciones de NaOH para neutralizar la solución, si es el caso.

Después, se deja enfriar la solución y luego esta se filtra 2 veces para eliminar todos los residuos sólidos.

Finalmente la solución fue analizada para conocer la concentración de todos los iones metálicos.

Los experimentos que se realizaron fueron utilizando dos soluciones de ácido y agua las cuales tenían una concentración de 37.5% y 40% de H₂SO₄ Conc. Se varió la cantidad de material a tratar de 200 g a 520 g por cada 800 mL de solución de ácido. Finalmente la reacción se llevo a cabo por tiempos de 30 y 120 minutos.

5.1.2. Parte 2: Experimentos de intercambio iónico.

Después de la lixiviación se realizaron los experimentos de intercambio iónico. Los experimentos realizados con la resina A fueron 4 que incluyeron los tres pasos completos restantes del diagrama de proceso. Los experimentos realizados con la resina B fueron 12 los cuales no todos cubrieron todo el proceso.

5.1.2.1. Resina A (D-4606)

5.1.2.1.1. Experimento 1

Preparación de la resina (Sólo este paso no se muestra en el diagrama de flujo)

La resina requirió de tratamiento previo a su uso en la separación. Primero, el líquido donde la resina estaba contenida fue separado por medio de una filtración, después se agregaron 800ml de agua a la resina seca hasta que el volumen total marcó 800 mL. Posteriormente se le fue agregando ácido sulfúrico hasta que el pH llegó a 1, la solución con la resina fue agitada por 20 minutos. Finalmente, la solución se volvió a filtrar y la resina seca se almacenó en un recipiente con suficiente agua.

Preparación de la solución (Paso de neutralización)

Por razones de la prueba la solución final obtenida en la lixiviación requirió de otro tratamiento. A 1 L de nuestra solución, previamente separada, se le agregó NaOH 200 g/L hasta que el pH fue igual a 1. La concentración de la sosa fue un poco baja, lo que generó el uso de grandes cantidades de ésta, lo que a su vez hizo que el volumen final de la solución aumentase, que finalmente provocó que la concentración de germanio disminuyera substancialmente. La solución final fue analizada.

Adsorción (Intercambio iónico)

La solución final del paso anterior fue dividida en tres muestras de 850 mL cada una. Cada muestra se mezcló con 100 mL de resina seca. Los reactivos se dejaron reaccionar durante 1 hora con agitación continua. Las temperaturas de reacción para las muestras 1, 2 y 3 fueron temperatura ambiente (23.5°C), 45°C y de 65°C respectivamente.

Posteriormente el producto de la reacción de cada muestra fue filtrado. Las soluciones obtenidas de esta filtración fueron analizadas por separado y la resina resultante de las tres muestras del experimento se enjuagó con agua y se almacenó en un mismo recipiente con agua.

Lavado de la resina

Toda la resina se secó utilizando un filtro y se combinó con 650 mL de NaOH 3M. Esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 2 horas. Después la solución se filtró nuevamente, la resina se enjuagó con ácido sulfúrico y se almacenó en agua; la solución resultante y el ácido sulfúrico de enjuagado se analizaron.

5.1.2.1.2. Experimento 2

Preparación de la resina (Paso de regeneración)

La resina que se utilizó en este experimento es la misma del experimento 1 la cual estaba contenida en agua.

Es este paso se agregó ácido sulfúrico a la resina contenida en agua hasta que el pH fue de 1 y se dejó con agitación continua por 20 minutos. La resina fue filtrada de nuevo, para separarla de la fase líquida, y luego enjuagada con agua. La fase líquida analizó.

Preparación de la solución (Paso de neutralización)

Los resultados que se obtuvieron del experimento 1 mostraban que poco Ge fue adsorbido por la resina, por lo que la solución a utilizar en este experimento es la mezcla de las 3 soluciones resultantes de la filtración después de la reacción del experimento 1. La mezcla de estas tres soluciones fue llevada a pH 1 con ácido sulfúrico.

Nuevamente en este experimento se probó con 3 muestras. La primera muestra consistía en un litro de la solución, la segunda en 500mL de la solución y 500mL de agua y la tercera en 250 mL de solución y 500 mL de agua.

Adsorción (Intercambio iónico)

Cada muestra fue mezclada con 100 mL de resina seca, los compuestos se dejaron reaccionar por 1:40 hr con agitación continua. La temperatura de reacción fue ambiente a un pH de 0.55-0.66.

Para cada muestra el producto de la reacción fue filtrado, la fase líquida de cada muestra se separó individualmente y se llevó a analizar. La

resina proveniente de todas las muestras se enjuagó con agua y se almacenó en un mismo recipiente con poca agua.

Lavado de la resina

Después de la reacción la resina utilizada en las 3 muestras fue filtrada para removerle todo el líquido, después fue colocada en 1 L de NaOH 4.5M y se dejó reaccionar por 2 horas.

La solución de sosa y resina fue filtrada. La solución se analizó y la resina se enjuagó y se almacenó con agua.

5.1.2.1.3. Experimento 3

Esta experimentación involucró el uso de 2 muestras llevadas por 2 procesos diferentes, los cuales tiene como diferencia la cantidad de resina utilizada. Para la primera muestra (A) se utilizó la resina utilizada en los experimentos anteriores y para la segunda muestra (B) se utilizó una resina completamente nueva. Las cantidades de resina seca para las muestras A y B fueron de 300 mL y 120 mL respectivamente

Preparación de la resina (Paso de regeneración)

Ambas muestras de resina fueron preparadas de la misma manera antes de utilizarlas. Las soluciones de las resinas fueron llevadas a pH igual a 1 con ácido sulfúrico y luego se agitó por 2 horas. De las soluciones, las resinas fueron separadas por medio de un filtro y posteriormente se enjuagaron y almacenaron con agua.

Preparación de la solución (Paso de neutralización)

Por la diferencia en la cantidad de resina utilizada para cada muestra, la cantidad de solución de Ge que se utilizó para ambas muestras no fue la misma.

Sin embargo, ambas soluciones se llevaron a pH 1 con NaOH 170 g/L y luego al volumen determinado para cada muestra (con agua). El cálculo de este volumen se basó en la relación cantidad de Ge adsorbido/cantidad de resina utilizada y en la cantidad de germanio en la solución. El volumen final de solución para cada prueba consistía en la suma de los volúmenes de: solución de la lixiviación, sosa de neutralización y agua. Para la solución de la prueba A (1200 mL total) se utilizaron 220 mL de la solución lixiviada, 470 mL de NaOH y el resto de agua. Para la solución de la prueba B (470 mL total) se utilizaron 85 mL de la solución lixiviada, 95 mL de NaOH y el resto de agua.

Adsorción (Intercambio iónico)

Cada muestra se combinó con su respectiva cantidad de resina. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, a un pH entre 0.5-0.6 y durante 120 minutos.

Para cada muestra el producto de la reacción fue filtrado, la fase líquida de cada muestra se separó individualmente y se llevó a analizar. La resina proveniente de todas las muestras se enjuagó con agua y se almacenó en un mismo recipiente con un poco de agua.

Lavado de la resina

Después de la reacción la resina utilizada en las 2 pruebas fue filtrada para separarla del líquido, después la resina de las muestras A y B fue colocada en 1 L y 400 mL de NaOH 5M respectivamente. La reacción se llevo a cabo a 60°C durante 2 horas.

Las soluciones de resina/sosa se filtraron, las resinas de cada muestra se enjuagaron y almacenaron con agua en recipientes separados y las soluciones obtenidas de la filtración se analizaron

5.1.2.1.4. Experimento 4

En este experimento se realizaron pruebas con dos muestras, C y D.

Preparación de la resina (Paso de regeneración)

Al finalizar el experimento 3 toda la resina proveniente de las pruebas anteriores se juntó en un recipiente con agua. Se le agregó ácido sulfúrico hasta que el pH fue de 0.5 y se dejó 2 horas con agitación continua.

La resina se filtro y se enjuagó con agua.

Preparación de la solución (Paso de neutralización)

Esta experimentación requirió que la solución de la lixiviación no fuese neutralizada. Se utilizaron 200mL de solución para cada prueba, sin embargo para la muestra D también se utilizaron 200mL de agua.

Adsorción (Intercambio iónico)

A cada muestra se le agregaron 200 mL de resina seca. Los componentes se dejaron reaccionar 2 horas con agitación continua. El pH y la temperatura de reacción fueron -0.5 y ambiente respectivamente.

Para cada muestra, el producto de la reacción fue filtrado. La solución obtenida de la filtración se separó se llevó a analizar. La resina se lavó y se almacenó en agua. Las resinas y las soluciones de cada prueba se almacenaron por separado.

Lavado de la resina

Las muestras de resina de cada prueba se filtraron y se enjuagaron con agua. Al agua de enjuagado se analizó

Ambas muestras de resina se lavaron con sosa 4.5M a 57°C por 2 horas. La cantidad de NaOH utilizada para la muestra A fue de 350 mL y para la muestra D fue de 500 mL.

Después de esto, los productos de la reacciones de lavado se filtraron. Las soluciones obtenidas para cada prueba se llevaron a analizar por separado.

5.1.2.2. Resina B (S-957)

Se debe mencionar que una de las razones por las que con esta resina se hicieron más experimento es porque los experimentos son fueron más cortos ya que abarcan áreas específicas del proceso, no como con la resina A en cada experimento se estudiaba el proceso completo.

Preparación de la resina

Antes de ser utilizada esta resina también requirió de un tratamiento previo. Este tratamiento sólo se le hizo a la resina para los 3 primeros experimentos y se hizo por separado antes de cada experimento. Se colocó la resina a utilizar en 1.4 veces su volumen de NaOH 1M y se dejó reaccionar por 40 minutos, después se colocó en 1 vez su volumen en una solución de HCl 40% (v/v), después se filtró y la resina se enjuago con agua y se volvió a colocar en HCl. Este paso se repitió una tercera vez y finalmente la resina se enjuagó y se almacenó con agua suficiente (apenas cubriendo toda la resina).

Después de ser utilizada en cada experimento, la resina era filtrada y después enjuagada y colocada en un recipiente con suficiente agua. La resina de cada experimento se mantenía en contenedores por separado. En los experimentos se menciona si ésta se mezcló. Por sus mismas características la resina nunca fue tratada entre paso y paso o experimento y experimento.

5.1.2.2.1. Parte 1

5.1.2.2.1.1. Experimento 1

Fue el experimento prueba y fue el único que abarca el proceso completo mostrado en la figura 11. Es el único donde los pasos de adsorción y regeneración se estudiaron como un solo experimento.

Adsorción (Intercambio iónico)

La solución lixiviada se neutralizó ligeramente (50 mL NaOH 4M /L de solución) antes de este experimento.

En este paso se hicieron 5 pruebas. Las muestras 1 a 4 se hicieron con 170 mL de solución de la lixiviación y del mismo volumen de NaOH 5M y se colocaron con 65 mL de resina seca. Cada prueba se dejó reaccionar por 2 horas. Las muestras 1, 2, 3 y 4 reaccionaron a 5°C, 23°C, 50°C y 70°C respectivamente. La muestra 5 se trató de la misma manera, solamente que no se utilizó sosa, se utilizaron 105 mL de resina para 200 mL de solución y reaccionó a 23°C.

Se analizaron las muestras después de ser filtradas de la resina.

Regeneración (Lavado)

Se hicieron 4 pruebas. Se utilizó la resina del paso de adsorción. La resina de la prueba 5 se colocó con 350 mL de NaOH 5M y se dejó

reaccionar a 60°C por 2 horas. La resina que se utilizó en las pruebas 1 a 4 se mezcló y se dividió en 3 partes iguales de 113 mL de resina seca, cada una de estas resinas se mezclaron con 370 mL de NaOH 5M a 23°C, 40°C y 70°C, también por 2 horas.

Las soluciones obtenidas se filtraron y se llevaron a analizar.

5.1.2.2.2. Parte 2

5.1.2.2.2.1. Experimento 2

Adsorción (Intercambio iónico)

Se utilizó resina nueva, aunque para su preparación se decidió usar una menor cantidad de HCl para hacerlo más económico. En la solución de lixiviación se utilizó 15% más de ácido y no se neutralizó. Esta parte constó de 2 pruebas de 5 muestras cada una. Todas las muestras reaccionaron a temperatura ambiente por 2 horas. Las muestras de la prueba 2 tenían 400 mL de NaOH 4.5M por cada 1 L de solución. Las muestras 1, 2, 3, 4 y 5 contenían 8 partes de solución y 1 de resina, 4 partes de solución y 1 de resina, 2 partes de solución y 1 de resina, 1 parte de solución y 1 de resina y 1 parte de solución y 2.5 partes de resina respectivamente, para las dos pruebas. El volumen de cada parte era igual 20 mL ya fuera de resina o solución.

La resina se filtró y a la solución restante se le llevó a analizar.

5.1.2.2.2.2. Experimento 3

Adsorción (Intercambio iónico)

Se utilizó la misma resina que se utilizó en el experimento 2. En la solución de lixiviación se utilizó 5% más de ácido y no se neutralizó.

Este experimento constó de 2 pruebas. Ambas pruebas contenían 240 mL de la solución lixiviada sin neutralizar y 100 mL de resina seca. La prueba 1 se llevó a cabo a temperatura ambiente y la prueba 2 a 60°C. Se dejaron reaccionar 210 minutos. Se tomaron muestras de 2 mL de la reacción en los minutos 0.5, 1, 2, 4, 6, 11, 16, 26, 36, 48, 60, 76, 90, 105, 120, 140, 160, 180 y 210.

Después de haberse llevado a término la reacción, la resina sólo se filtró y enjuagó. Las resinas de este experimento se guardaron con las del experimento 3, sin embargo las resinas donde se utilizó neutralizante (NaOH) se separaron aparte de las que no recibieron esta sustancia.

5.1.2.2.2.3. Experimento 4

Regeneración (Lavado)

En este experimento se utilizaron las resinas utilizadas en los experimento 2 y 3 y se mezclaron. Para esta regeneración se utilizaron 4 sustancias diferentes: HCl, H₂SO₄, NaOH y NaCl. Cada una de estas sustancias reaccionó con la resina a temperatura ambiente y a 60°C lo que resultó en un total de 8 muestras. Cada muestra reaccionó 1 hora y media con 50 mL de resina seca. Las reacciones se llevaron a cabo con 250 mL de solución. El HCl y el H₂SO₄ se utilizaron a 40% (v ácido/v agua), el NaOH se utilizó 8M y el NaCl 6M.

Después las resinas tratadas con NaCl y NaOH se juntaron con las resinas sobrantes de la parte 2 del experimento 1, se enjuagaron y se almacenaron. Las resinas tratadas con los ácidos se colocaron, después de enjuagarse con agua, en un recipiente aparte. La solución resultante del lavado se llevo a analizar.

5.1.2.2.2.4. Experimento 5

Adsorción (Intercambio iónico)

Para este paso se utilizó la resina que se guardó después del experimento 1, antes de usarse sólo se enjuago con agua.

Esta parte del experimento se realizó utilizando 2 muestras las cuales contenían 50mL de resina seca (la tratada con ácido del experimento 4) y 100 mL de solución de lixiviación, sin embargo a la muestra 2 también se le agregó 50 mL de NaOH 6.25 M. Las muestras se dejaron reaccionar por 2 horas a temperatura ambiente (23°C).

Finalmente las muestras pasaron al filtrado donde la resina seca se enjuagó y pasó a almacenarse a un recipiente diferente y las soluciones resultantes se llevaron a analizar.

Regeneración (Lavado)

Dos pruebas se realizaron en esta parte de la experimentación. Ambas se llevaron a cabo a 23°C por 1 hora y media. La prueba 1 consistía de 2 muestras las cuales utilizaron las resinas tratadas con y sin neutralizante de los experimentos 2 y 3 respectivamente. 50 mL de resina se utilizaron por muestra. La prueba 2 era una muestra con 50 mL de la resina tratada con NaCl y NaOH del experimento 4. A todas las muestras de esta parte del experimento se les agregaron 230 mL 60% (v/v) de HCl.

Después de haber llevado a cabo la experimentación, las resinas se enjuagaron y colocaron en un recipiente aparte y las soluciones se llevaron a analizar.

5.1.2.2.2.5. Experimento 6

Regeneración (Lavado)

La resina utilizada para las pruebas 2 y 3 fue la resina que en el paso de adsorción no requirió del uso de neutralizante de los experimentos 2 y 3. Para la prueba 3 se utilizó la resina de la parte de adsorción del experimento 5. En todas las pruebas se trato con una relación de 1 a 3 de resina y solución de HCl.

Prueba 1

Se utilizaron 100 mL de resina y 300mL de HCl 50% (v ácido/v agua), la reacción se llevó a cabo a 50°C por 2 horas. Se tomaron muestras de 2 mL a la reacción en los minutos 15, 30, 45, 60 y 120.

Prueba 2

Se llevó a cabo por 1 hora y media a 80°C. Se utilizó 40 mL de resina seca y 120 mL de HCl puro. Se tomó una muestra de la solución al finalizar toda la reacción.

Prueba 3

Se utilizó 50mL de resina seca y 150 mL de HCl 50% (v/v). La temperatura de la reacción fue ambiente y reaccionó por 90 minutos.

5.1.2.2.3. Parte 3

La solución de lixiviación utilizada en esta parte de la investigación fue una mezcla de las soluciones sobrantes de las partes 1 y 2. Esta solución casi no tenía neutralizante, por lo que al igual que en las partes anteriores se consideró como solución de lixiviación pura.

Para esta parte, toda la resina utilizada en las partes anteriores se mezcló (Aprox. 700 mL) y pasó a una etapa de lavado continuo en cual

consistió de 3 etapas de lavado con soluciones de HCl, con el fin de remover todo el material de la resina. Entre cada etapa se enjuagó a la resina con agua. Todas las etapas se realizaron a temperatura ambiente. Las etapas 1 y 2 se llevaron a cabo durante 10 minutos utilizando 1.1 L de solución de HCl 27% (v/v). Las etapas 3 y 4 se realizaron por 15 minutos con 800 mL de solución de HCl 50% (v/v). La resina finalmente se enjuagó y se guardó en un recipiente.

5.1.2.2.3.1. Experimento 7

Adsorción (Intercambio iónico)

Este experimento consistió de 6 muestras. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente por 80 minutos. Todas las muestras contenían 50mL de resina seca y 100mL de solución de lixiviación. La cantidad de solución neutralizante varió para cada muestra, a la muestra 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se les colocaron 0, 8, 16, 25, 37 y 50 mL de NaOH 10M respectivamente y para que así las soluciones tuvieran pHs iguales a -0.3, 0.5, 0.7, 1.1, 1.5 y 2.4 también respectivamente.

Las soluciones finales se llevaron a analizar y la toda la resina se enjuagó con agua y se colocó en un recipiente nuevo.

5.1.2.2.3.2. Experimento 8

Adsorción (Intercambio iónico)

Se utilizó la resina tratada desde el inicio de la parte 3.

Esta parte constó de 1 prueba de 4 muestras. Todas las muestras reaccionaron a temperatura ambiente por 1 hora y 40 minutos. Las muestras 1, 2, 3 y 4 contenían 6 partes de solución y 1 de resina, 3 partes de solución y 1 de resina, 1 parte de solución y 1 de resina y 1 parte de solución y 2.5 de resina y respectivamente. El volumen de cada

parte era igual 30mL ya sea de resina o solución. A cada 100 mL de toda la solución de lixiviación utilizada en este experimento se le agregaron 20 mL de NaOH.

La resina se filtró y a la solución restante se le llevó a analizar. La resina se colocó con la utilizada en la del experimento 7.

5.1.2.2.3.3. Experimento 9

Adsorción (Intercambio iónico)

A cada 100 mL de toda la solución de lixiviación utilizada en este experimento se le agregaron 20mL de NaOH. Se utilizó la resina tratada desde el inicio de la parte 3.

Este experimento constó de 2 pruebas. Ambas pruebas contenían 260 mL de la solución lixiviada ya con neutralizante y 100 mL de resina seca. La prueba 1 se llevó a cabo a temperatura ambiente y la prueba 2 a 60°C. Se dejaron reaccionar 210 minutos. Se tomaron muestras de 2 mL de la reacción en los minutos 0, 2, 4, 6, 25, 50, 70 y 100.

Después de haberse llevado a término la reacción, la resina sólo se filtró y enjuagó. Las resinas se filtraron y a la solución restante se le llevó a analizar. Las resinas se colocaron con la utilizada en los experimentos 7 y 8.

5.1.2.2.3.4. Experimento 10

Regeneración (Lavado)

Para los experimentos 10, 11 y 12 se utilizó la resina utilizada en los experimento 7, 8 y 9 de adsorción.

Este experimento consistió de 6 muestras. Todas las reacciones duraron 35 minutos a temperatura ambiente. Las muestras consistían de 1 parte de resina por 2.5 partes de solución de HCl, excepto por la muestra 6 la cual tenía 3.5 partes de solución por 1 de resina. Cada parte era de 50mL de resina seca o de solución de ácido. Las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 reaccionaron respectivamente con soluciones de HCl %(v/v) de 30, 40, 50, 75, 100 y 40.

Finalmente las pruebas se filtraron, las soluciones obtenidas se llevaron a analizar, la resina fue enjuagada y colocada toda junta en un recipiente por separado.

5.1.2.2.3.5. Experimento 11

Regeneración (Lavado)

El siguiente experimento consta de una muestra de 50 mL de resina la cual pasó por 7 etapas de lavado con soluciones de HCl. Cada etapa se llevó a cabo por 25 minutos a temperatura ambiente, entre cada paso de lavado la resina se filtró y enjuagó. Se tomaron muestras de las soluciones obtenidas en cada paso.

Para todos los pasos, excepto el 6, se utilizó 100 mL de una solución de HCl 50% (v/v), para el paso 6 se utilizó 100 mL de HCl puro.

5.1.2.2.3.6. Experimento 12

Regeneración (Lavado)

Para esta prueba se dejó reaccionar, a temperatura ambiente por 90 minutos, 100 mL de resina seca con 250 mL de solución de HCl 50% (v ácido/v agua).

De la reacción se tomaron muestras de 2 mL en los minutos 2, 4, 6, 10, 25, 40 y 90.

Finalmente la resina se filtró y en juagó y se colocó con la resina de los experimentos 10 y 11.

6. Capítulo VI: Resultados

6.1. Resina A (D-4606)

6.1.1. Resultados de los análisis

A continuación se muestran los resultados de los análisis hechos a las soluciones obtenidas en las diferentes partes del proceso.

6.1.1.1. Digestión (Lixiviación)

Tabla 5.- El resultado de los análisis realizados a la solución obtenida por el proceso de lixiviación, muestran la concentración de los iones metálicos en la solución.

Ion metálico	Concentración [g/L]
As	0.135
Ca	0.350
Co	1.470
Cu	0.709
Fe	6.870
Ge	0.350
Na	2.290
Ni	4.810

6.1.1.2. Experimento 1

6.1.1.2.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 6.- Los resultados siguientes muestran la concentración de Ge en la solución antes y después de la reacción entre la solución de la lixiviación y la resina.

Solución	Concentración de Ge [mg/L]
Antes de la reacción	132.6
Después de la reacción @ 23.5°C	104.1
Después de la reacción @ 45°C	112.0
Después de la reacción @ 65°C	124.0

6.1.1.2.2. Lavado

Tabla 7.- Los números a continuación muestran la concentración de germanio de la solución después del proceso de lavado. La resina primero se lavó con NaOH y después solo se enjuagó con ácido sulfúrico.

Solución	Concentración de Ge [mg/L]
NaOH de lavado	20.28
H ₂ SO ₄ de enjuagado	0.27

6.1.1.3. Experimento 2

6.1.1.3.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 8.- La tabla siguiente muestra los resultados del análisis aplicado a la solución, antes y después de la reacción entre la solución de la lixiviación y la resina, para conocer los niveles de Ge.

Solución	Concentración de Ge [mg/L]
Antes de la reacción	112.20
1000mL de solución	59.46
500mL de solución	22.01
250mL de solución	5.22

6.1.1.3.2. Lavado

Tabla 9.- Los resultados siguientes muestran la concentración de germanio de la solución después del proceso de lavado. La resina primero se lavó con NaOH y después solo se enjuagó con ácido sulfúrico.

Solución	Concentración de Ge [mg/L]
NaOH de lavado	121.60
H ₂ SO ₄ de enjuagado	0.27

6.1.1.4. Experimento 3

6.1.1.4.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 10.- La tabla a continuación enseña los niveles de concentración de todos los iones metálicos en ambas muestras de solución de lixiviación.

Ion metálico	Concentración de la muestra A [mg/L]	Concentración de la muestra B [mg/L]
Ge	64.8	63.3
Ca	64.8	63.3
Co	272.0	265.9
Cu	131.2	128.2
Fe	1271.0	1242.4
As	25.0	24.4
Na	423.7	414.1
Ni	889.9	869.9
Cr	2.9	2.9
Al	17.1	16.7
Mg	0.8	0.8
Mn	46.3	45.2
Zn	12.4	12.1
Si	0.5	0.4
Mo	3.1	3.0
K	0.3	0.3

6.1.1.4.2. Intercambio iónico y lavado

Tabla 11.- Los resultados siguientes muestran la concentración del Ge y los demás iones metálicos de las pruebas A y B después del intercambio y lavado.

Ion metálico	Concentración [mg/L]			
	Adsorción	Adsorción	Lavado	Lavado
	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Ge	1.9	1.2	57.7	49.5
Ca	21.0	18.9	0.0	0.0
Co	210.0	189.0	0.0	0.0
Cu	150.0	64.9	3.7	0.4
Fe	2591.5	413.7	0.0	0.0
As	19.9	16.8	0.0	0.0
Na	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	747.0	660,0	0.0	0.0
Cr	5.2	4.4	0.0	0.0
Al	30.4	25.2	2.7	1.7
Mg	2.6	2.2	0.0	0.0
Mn	90.4	77.6	0.0	0.0
Zn	23.4	19.4	0.0	0.0
Si	0.0	0.0	47.8	63.1
Mo	0.0	0.0	5.9	4.7
K	0.0	0.0	22.7	22.7

6.1.1.5. Experimento 4

6.1.1.5.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 12.- La tabla a continuación enseña los niveles de concentración de todos los iones metálicos en ambas muestras de solución de lixiviación.

Ion metálico	Concentración de la muestra C [mg/L]	Concentración de la muestra D [mg/L]
Ge	350.0	175.0
Ca	350.0	175.0
Co	1470.0	735.0
Cu	709.0	354.5
Fe	6870.0	3435.0
As	135.0	67.5
Na	2290.0	1145.0
Ni	4810.0	2405.0
Cr	15.8	7.9
Al	92.6	46.3
Mg	4.5	2.2
Mn	250.2	125.1
Zn	66.8	33.4
Si	2.4	1.2
Mo	16.5	8.3
K	1.5	0.8

6.1.1.5.2. Intercambio iónico y lavado

Tabla 13.- Los resultados siguientes muestran la concentración del Ge y los demás iones metálicos de las pruebas C y D después del intercambio y lavado.

Ion metálico	Concentración [mg/L]			
	Adsorción	Adsorción	Lavado	Lavado
	Muestra C	Muestra D	Muestra C	Muestra D
Ge	0.1	0.0	70.3	51.6
Ca	40.3	29.4	>1	>1
Co	794.0	565.0	>1	>1
Cu	222.5	150.8	>1	>1
Fe	7024.0	5027.0	>1	>1
As	35.6	25.5	>1	>1
Na	1600.0	1000.0	>1	>1
Ni	2780.0	1980.0	>1	>1
Cr	9.9	7.2	>1	>1
Al	56.5	39.5	>1	>1
Mg	5.3	3.7	>1	>1
Mn	171.9	130.9	>1	>1
Zn	43.0	31.5	>1	>1
Si	1.2	0.3	19.2	18.7
Mo	0.0	0.0	6.9	4.8
K	0.8	1.0	7.2	7.2

6.1.2. Resultados obtenidos

Los siguientes números se obtuvieron a partir de los análisis hechos a las muestras. La explicación del cálculo de estos balances de materia se muestran en el apéndice.

6.1.2.1. Experimento 1

6.1.2.1.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 14.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción.

Muestra (100mL resina seca)	Temp Adsor- ción [°C]	pH de reacción	Volúmen muestra [L]	Cantidad de Ge en la solución [mg]			% de Recupe- ración
				Antes de la adsor- ción	Después		
					de la adsor- ción	En la resina	
1	23.4	1-0.98	0.85	116.67	88.49	28.18	24.16
2	45.0	1.2-2.4	0.85	116.67	95.20	21.47	18.40
3	65.0	1.3-1.4	0.85	116.67	105.40	11.27	9.66

***El tiempo de reacción fue de 65 minutos**

6.1.2.1.2. Lavado

Tabla 15.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado.

Muestra (300mL de resina seca)	Temp Lavado [°C]	NaOH conc.	Volumen de NaOH [L]	Cantidad de Ge en la resina [mg]			% de Recupe- ración
				Antes del lavado	En la solución lavado	Después del lavado	
1	23.4	3M	0.65	60.92	13.00	47.92	21.34

***El lavado duró 2 horas**

6.1.2.2. Experimento 2

6.1.2.2.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 16.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción.

Muestra (100mL resina seca)	Vol. de sol. usado [L]	pH de reacción	Volúmen muestra [L]	Cantidad de Ge en la solución [mg]			% de Recupe- ración
				Después			
				Antes de la adsor- ción	de la adsor- ción	En la resina	
1	1.00	0.66	1.00	112.30	59.42	52.88	47.09
2	0.50	0.65	1.00	56.15	21.91	34.24	60.98
3	0.25	0.54	1.00	28.08	5.25	22.83	81.30

***El tiempo de reacción fue de 100 minutos a 23.6°C.**

6.1.2.2.2. Lavado

Tabla 17.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado.

Muestra (300mL de resina seca)	Temp Lavado [°C]	NaOH conc.	Volumen de NaOH [L]	Cantidad de Ge en la resina [mg]			% de Recupe- ración
				Antes del lavado	En la solución lavado	Después del lavado	
				1	60	4.5M	

***El lavado duró 2 horas**

6.1.2.3. Experimento 3

6.1.2.3.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 18.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción.

Muestra (resina seca [mL])	Vol. de sol. usado [L]	pH de reacción	Volúmen de muestra [L]	Cantidad de Ge en la solución [mg]			% de Recupe- ración
				Antes de la adsor- ción	Después		
					de la adsor- ción	En la resina	
A (300)	0.220	0.5	1.20	77.00	2.28	74.72	97.04
B (120)	0.085	0.5	0.48	29.75	0.55	29.20	98.14

*El tiempo de reacción fue de 100 minutos a 23.6°C.

6.1.2.3.2. Lavado

Tabla 19.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado.

Muestra (resina seca [mL])	Temp Lavado [°C]	NaOH conc.	Volumen de NaOH [L]	Cantidad de Ge en la resina [mg]			% de Recupe- ración
				Antes del lavado	En la solución lavado	Después del lavado	
B (120)	60	5M	0.40	29.20	20.77	8.42	71.15

*El lavado duró 2 horas

6.1.2.4. Experimento 4

6.1.2.4.1. Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 20.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción.

Muestra (200mL resina seca)	Vol. de sol. usado [L]	pH de reacción	Volúmen muestra [L]	Cantidad de Ge en la solución [mg]			% de Recupe- ración
				Antes de la adsor- ción	Después de la adsor- ción		
					En la resina		
C	0.20	-0.43	0.20	70.00	0.02	69.98	99.98
D	0.20	-0.14	0.40	70.00	0.01	69.99	99.98

***El tiempo de reacción fue de 100 minutos a 23.6°C**

6.1.2.4.2. Lavado

Tabla 21.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado.

Muestra (200mL resina seca)	Temp Lavado [°C]	NaOH conc.	Volumen de NaOH [L]	Cantidad de Ge en la resina [mg]			% de Recupe- ración
				Antes del lavado	En la solución lavado	Después del lavado	
C	57	4.5M	0.350	69.98	26.70	43.29	38.14
D	57	4.5M	0.500	69.99	27.35	42.64	39.08

***El lavado duró 2 horas**

6.2. Resina B (S-957)

6.2.1. Resultados de los análisis

A continuación se muestran los resultados de los análisis hechos a las soluciones obtenidas en las diferentes partes del proceso.

6.2.1.1. Lixiviación

Como se requirió de muchas soluciones de lixiviación durante toda esta parte de la investigación, se muestran las concentraciones de las soluciones utilizadas en cada experimento, así como también la concentración de la solución de lixiviación óptima utilizada en el diseño de proyecto y en el análisis económico del mismo. Todas las concentraciones

Tabla 22: Concentraciones de las soluciones de lixiviación en las diferentes partes de la 2da etapa de investigación. Todas las concentraciones son en mg/L. Donde únicamente las soluciones de los experimentos 8 y 9 ya incluyen el neutralizante.

Ion metálico	Solución para análisis económico	Parte 1 Exp. 1	Parte 2 Exp. 2	Parte 2 Exp. 3	Parte 3 Exp. 7	Parte 3 Exp. 5 y 8	Parte 3 Exp. 9
As	384.8	53.1	74.0	166.0	84.1	82.2	68.5
Co	4189.5	3.7	99.9	328.4	254.3	142.7	118.9
Cu	2020.7	650.1	691.4	1529.0	924.9	617.8	514.8
Fe	19580.0	964.2	500.0	7665.0	813.5	813.5	976.2
Ge	997.5	114.8	167.2	383.1	120.8	122.8	62.1
Mn	433.2	87.56	37.8	123.1	74.0	47.9	33.0
Ni	6526.5	1474.00	461.3	1788.0	980.0	707.8	473.1
Zn	3562.5	4.7	2.6	10.6	2.7	2.9	1.9

6.2.1.2. Parte 1

6.2.1.2.1. Experimento 1

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 23: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción.

Muestra	a11 [mg/L]	a12 [mg/L]	a13 [mg/L]	a14 [mg/L]	a15 [mg/L]
Neutralizante	Sí	Sí	Sí	Sí	No
Temperatura [°C]	10	24	52	74	23
Ge	58.537	59.870	64.580	61.280	80.567
As	3.130	2.665	3.134	3.186	6.874
Co	26.870	26.290	26.730	26.570	46.060
Cu	44.990	43.900	44.970	43.880	61.210
Fe	46.550	65.660	46.710	39.770	156.800
Mn	7.739	7.472	7.440	7.315	13.210
Ni	178.900	175.700	179.900	178.900	289.500
Zn	0.461	0.421	0.432	0.404	0.846

Regeneración (Lavado)

Tabla 24: Muestra la concentración de los metales de la solución de NaOH que se utilizó para lavar la resina.

Muestra	e1 [mg/L]	e21 [mg/L]	e22 [mg/L]	e23 [mg/L]
Temperatura [°C]	60	23	40	70
Ge	0.611	0.016	0.001	0.017
As	0.546	1.447	1.529	1.134
Co	0.018	0.015	0.017	0.013
Cu	0.757	0.503	1.755	2.207
Fe	1.957	2.208	2.415	2.941
Mn	0.005	0.005	0.007	0.004
Ni	0.004	0.000	0.002	0.072
Zn	0.000	0.000	0.018	0.000

6.2.1.3. Parte 2

6.2.1.3.1. Experimento 2

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 25: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. Los siguientes números comprenden la prueba donde no se utilizó neutralizante.

Muestra	a1sn [mg/L]	a2sn [mg/L]	a3sn [mg/L]	a4sn [mg/L]	a5sn [mg/L]
Ge	150.53	155.90	128.43	118.55	93.78
As	67.54	60.38	37.08	26.97	30.81
Co	102.90	107.10	100.90	102.40	86.73
Cu	686.80	682.30	518.30	472.30	357.70
Fe	505.30	528.70	639.00	685.40	286.00
K	85.40	85.40	64.61	58.00	44.09
Mn	38.83	40.39	36.47	36.49	29.15
Ni	447.90	476.50	477.20	502.60	447.90
Zn	2.75	2.82	2.93	3.26	2.80

Tabla 26: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. Los siguientes números comprenden la prueba donde sí se utilizó neutralizante.

Muestra	a1cn [mg/L]	a2cn [mg/L]	a3cn [mg/L]	a4cn [mg/L]	a5cn [mg/L]
Ge	122.68	121.25	106.33	93.59	68.09
As	41.11	32.44	16.21	9.06	15.30
Co	67.76	70.97	67.92	67.69	49.11
Cu	511.90	498.20	418.10	354.30	221.40
Fe	441.40	474.70	507.90	490.20	105.30
K	172.20	170.80	154.30	132.10	92.27
Mn	27.13	28.11	26.32	25.23	15.54
Ni	332.50	339.30	336.00	343.10	260.40
Zn	1.81	1.93	1.87	1.89	1.40

6.2.1.3.2. Experimento 3

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 27: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio, donde las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L.

Tiempo [min]	0	1	2	4	6	11	16	26
Ge	387.4	338.4	310.4	290.3	274.8	262.1	285.4	268.9
As	166.0	145.7	129.8	116.4	107.9	99.7	101.4	92.6
Co	328.4	303.6	285.0	267.3	257.0	255.7	269.4	263.5
Cu	1529.0	1404.0	1304.0	1196.0	1163.0	1136.0	1187.0	1169.0
Fe	7665.0	7573.0	7498.0	7333.0	7197.0	7072.0	9688.0	6975.0
Mn	123.1	339.5	105.5	98.4	95.2	94.6	99.8	98.3
Ni	1788.0	1649.0	1555.0	1460.0	1406.0	1398.0	1470.0	1439.0
Zn	10.6	10.0	9.4	8.9	8.6	8.6	9.1	9.0

Tabla 28: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a 60°C. Las concentraciones están en mg/L.

Tiempo [min]	0	1	2	4	6	11	16	26
Ge	355.9	323.7	259.2	275.5	257.6	247.4	241.3	255.0
As	140.9	129.2	94.7	97.8	87.7	80.7	75.4	74.4
Co	294.7	286.0	227.1	0.4	231.0	225.7	229.7	236.9
Cu	1420.0	1352.0	1045.0	1108.0	1051.0	1022.0	1036.0	1070.0
Fe	7243.0	7135.0	6770.0	6745.0	6514.0	6212.0	6041.0	5955.0
Mn	116.1	111.7	87.9	93.3	89.1	87.5	89.9	93.2
Ni	1602.0	1563.0	1257.0	1338.0	1283.0	1253.0	1279.0	1314.0
Zn	8.5	32.5	27.7	21.5	36.2	32.0	33.0	20.8

6.2.1.3.3. Experimento 4

Regeneración (Lavado)

Tabla 29: A continuación se muestran las concentraciones de los metales presentes en las distintas soluciones de lavado a temperatura ambiente. Todas las concentraciones están en mg/L.

Solución	H₂SO₄ 40% (v/v)	HCl 40% (v/v)	NaOH [8M]	NaCl [6M]
Ge	0.81	4.18	0.00	0.00
As	0.05	0.03	0.00	0.00
Co	0.93	2.48	0.00	0.00
Cu	1.76	4.16	0.00	0.00
Fe	87.75	317.50	0.00	0.00
Mn	0.66	1.61	0.00	0.00
Ni	5.68	15.04	0.00	0.00
Zn	0.77	3.03	0.00	0.75

Tabla 29: A continuación se muestran las concentraciones de los metales presentes en las distintas soluciones de lavado a 60°C. Todas las concentraciones están en mg/L.

Solución	H₂SO₄ 40% (v/v)	HCl 40% (v/v)	NaOH [8M]	NaCl [6M]
Ge	0.33	1.62	0.00	0.00
As	0.00	0.03	0.00	0.00
Co	0.95	2.46	0.00	0.00
Cu	2.38	4.00	0.00	0.00
Fe	94.04	316.90	0.00	0.00
Mn	0.69	1.56	0.00	0.00
Ni	5.91	14.54	0.00	0.00
Zn	1.39	3.10	0.00	0.07

6.2.1.3.4. Experimento 5

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 30: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. En el ciclo de reuso de la resina.

Muestra	a1 reuso [mg/L]	a2 reuso [mg/L]
Neutralizante	No	Sí
Temperatura [°C]	24	24
Ge	111.50	95.66
As	27.50	9.37
Co	85.37	55.10
Cu	527.30	339.40
Fe	414.50	434.50
Mn	37.46	24.02
Ni	400.10	275.40
Zn	1.82	1.24

Regeneración (Lavado)

Tabla 31: A continuación se muestran la concentraciones [mg/L] de los metales presentantes en las soluciones de lavado 60% (v/v) de HCl a temperatura ambiente, después de hacerlas reaccionar con los tres tipos de resina.

Resina	Resina de adsorción Sin neutralizante	Resina de adsorción Con neutralizante	Resina de lavado del Exp. 4 (NaOH y NaCl)
Ge	7.16	2.88	2.49
As	14.79	15.83	16.02
Co	1.40	1.41	2.23
Cu	8.32	8.38	3.73
Fe	518.00	518.80	337.53
Mn	0.71	0.81	1.462
Ni	7.37	7.27	13.27
Zn	2.84	1.63	2.01

6.2.1.3.5. Experimento 6

Regeneración (Lavado)

Prueba 1

Tabla 32: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de lavado con respecto al tiempo. Se muestran todas las muestras de la corrida. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L. Se utilizó una solución de HCl 50% (v/v) para lavar con una relación 3 a 1 volumen de resina.

Tiempo [min]	15	30	45	60	120
Ge	4.90	4.03	3.87	3.75	4.32
As	24.72	25.13	25.41	24.30	23.30
Co	2.29	1.75	2.21	1.32	1.71
Cu	14.42	10.51	14.50	8.28	10.34
Fe	2147.00	2205.00	2258.00	2198.00	951.30
Mn	1.25	0.92	1.28	0.74	0.88
Ni	13.32	10.03	12.85	7.47	9.19
Zn	0.25	0.26	0.25	0.21	0.19

Prueba 2 y 3

Tabla 33: La siguiente tabla muestra las concentraciones de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de lavado. De las pruebas 2 y 3 del experimento 6.

Muestra	Prueba 2	Prueba 3
	[mg/L]	[mg/L]
Tiempo [min]	90	90
Temperatura [°C]	80	24
Ge	6.34	3.11
As	17.83	17.52
Co	0.87	1.73
Cu	7.59	11.66
Fe	330.62	387.91
Mn	0.51	0.86
Ni	11.63	9.106
Zn	0.13	0.13

6.2.1.4. Parte 3

6.2.1.4.1. Experimento 7

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 34: Esta tabla muestra las concentraciones [mg/L] de los iones metálicos que quedaron después de la adsorción llevada a cabo a diferentes pHs.

Muestra	a ph1	a ph2	a ph3	a ph4	a ph5	a ph6
pH	-0.3	0.5	0.7	1.1	1.5	2.4
Ge	79.91	76.45	63.28	50.25	14.67	99.21
As	45.80	36.38	27.43	16.98	26.95	13.25
Co	130.60	106.80	91.38	74.03	32.95	117.50
Cu	428.40	389.50	328.40	225.20	24.77	407.60
Fe	848.70	815.80	813.70	830.00	755.30	756.80
Mn	41.68	35.23	31.00	25.62	5.54	37.46
Ni	592.30	501.70	454.40	390.00	281.10	613.50
Zn	2.81	2.29	2.01	1.74	5.67	2.65

6.2.1.4.2. Experimento 8

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 35: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción que se realizó a diferentes proporciones. Los siguientes números incluyen el uso de neutralizantes.

Muestra	abc1 [mg/L]	abc2 [mg/L]	abc3 [mg/L]	abc4 [mg/L]
Ge	118.00	111.30	86.34	54.40
As	49.66	28.77	11.01	11.12
Co	128.30	134.20	122.80	82.08
Cu	523.90	481.00	355.90	201.80
Fe	694.40	746.60	685.60	227.60
Mn	42.42	43.36	36.88	22.86
Ni	638.00	677.60	642.20	460.40
Zn	2.69	2.85	2.70	1.83

6.2.1.4.3. Experimento 9

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 36: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L.

Tiempo [min]	2	4	6	25	50	70	100
Ge	55.56	53.71	53.42	52.65	50.92	50.41	51.44
As	17.51	15.52	14.54	10.12	8.46	7.86	7.69
Co	49.37	49.35	49.80	48.60	48.42	47.96	48.99
Cu	127.60	126.60	127.30	123.10	121.80	120.80	123.50
Fe	946.30	928.50	916.10	847.50	830.60	822.30	822.90
Mn	15.14	15.07	15.22	14.89	14.75	14.70	14.94
Ni	283.70	283.20	285.90	279.80	276.70	274.80	279.40
Zn	1.15	1.08	1.07	1.06	1.02	1.25	1.07

Tabla 37: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a 60°C. Las concentraciones están en mg/L.

Tiempo [min]	2	4	6	25	60	100
Ge	51.98	51.28	52.43	51.08	52.72	57.56
As	15.43	13.27	12.70	8.50	7.97	8.59
Co	48.37	48.06	48.33	49.08	50.92	54.46
Cu	124.00	122.70	123.70	123.90	129.50	141.80
Fe	921.40	881.90	869.00	790.60	792.70	802.30
Mn	14.84	14.69	14.82	14.99	15.63	16.95
Ni	278.40	275.80	278.00	278.00	288.50	312.30
Zn	1.03	1.02	1.06	1.01	1.04	1.13

6.2.1.4.4. Experimento 10

Regeneración (Lavado)

Tabla 38: los siguientes resultados muestran las concentraciones de las especies en la solución de lavado después de hacer el lavado con solución de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Muestra	ec1 [mg/L]	ec2 [mg/L]	ec3 [mg/L]	ec4 [mg/L]	ec5 [mg/L]	ec6 [mg/L]
Conc. HCl % (v/v)	30	40	50	75	100	40
Ge	1.77	1.84	2.01	5.37	5.21	43.06
As	38.62	46.59	48.80	39.86	37.22	34.77
Co	3.83	3.67	4.02	2.19	1.90	1.73
Cu	11.66	12.04	13.44	8.85	7.86	7.58
Fe	1001.00	939.20	872.70	765.50	749.10	687.10
Mn	1.33	1.29	1.40	0.76	0.66	0.59
Ni	21.28	20.47	21.87	11.85	10.29	9.14
Zn	0.14	0.13	0.12	0.09	0.08	0.09

6.2.1.4.6. Experimento 12

Regeneración (Lavado)

Tabla 40: Cambio de la concentración de los iones metálicos con respecto al tiempo durante el proceso de regeneración con una solución de ácido 50% (v/v) a temperatura ambiente. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Tiempo [min]	2	4	6	10	25	40	100
Ge	0.11	0.14	0.14	0.10	0.10	0.08	0.12
As	5.74	7.81	9.07	10.01	9.96	10.27	11.70
Co	0.53	0.59	0.61	0.61	0.61	0.61	0.69
Cu	1.49	1.63	1.74	1.70	1.70	1.73	1.94
Fe	467.00	595.30	645.40	682.00	681.30	697.40	737.20
Mn	0.13	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.19
Ni	3.15	3.98	3.56	3.59	3.55	3.59	40.23
Zn	6.24	4.73	7.22	8.68	8.69	5.91	5.38

Tabla 41: Cambio de la concentración de los iones metálicos con respecto al tiempo durante el proceso de regeneración con una solución de ácido 50% (v/v) a 60°C. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Tiempo [min]	2	4	10	25	40
Ge	0.158	0.157	0.142	0.112	0.114
As	5.678	8.294	11.34	11.25	11.5
Co	0.442	0.484	0.516	0.515	0.515
Cu	1.226	1.403	1.494	1.507	1.502
Fe	482.6	604.8	720.6	738.9	733.4
Mn	0.101	0.116	0.128	0.128	0.128
Ni	2.627	2.852	3.054	3.033	2.982
Zn	5.13	7.255	5.879	6.876	7.521

6.2.2. Resultados obtenidos

6.2.2.1. Parte 1

6.2.2.1.1. Experimento 1

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 42: Masa adsorbida por la resina de cada especie presente en la solución y total.

Muestra	a11 [mg]	a12 [mg]	a13 [mg]	a14 [mg]	a15 [mg]
Neutralizante	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	No
Temperatura [°C]	10	24	52	74	23
Volumen de resina [mL]	65	65	65	65	105
Ge	0.00	0.00	0.01	0.00	7.18
As	7.97	8.13	7.97	7.95	9.72
Co	42.05	42.25	42.10	42.15	53.56
Cu	95.22	95.59	95.23	95.60	123.67
Fe	148.09	141.59	148.03	150.39	169.55
Mn	12.25	12.34	12.35	12.40	15.61
Ni	189.75	190.84	189.41	189.75	248.75
Zn	0.64	0.66	0.65	0.66	0.81
Masa total [mg]	495.98	491.40	495.75	498.91	628.85
mg adsorbidos por mL de resina	7.63	7.56	7.63	7.68	5.99

Tabla 43: Porcentajes de adsorción para cada ion

Muestra	a11 [%]	a12 [%]	a13 [%]	a14 [%]	a15 [%]
Neutralizante	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	170 mL NaOH 5M	No
Temperatura [°C]	10	24	52	74	23
Ge	0.00	0.00	0.01	0.00	29.82
As	88.22	89.97	88.20	88.01	87.06
Co	82.15	82.54	82.25	82.35	84.70
Cu	86.16	86.49	86.17	86.50	90.58
Fe	90.34	86.38	90.31	91.75	83.74
Mn	82.32	82.93	83.00	83.29	84.91
Ni	75.73	76.16	75.59	75.73	80.36
Si	59.00	74.50	49.00	20.00	9.75
Zn	80.42	82.12	81.65	82.84	82.03

Regeneración (Lavado)

Tabla 44: Masa desplazada de la resina por soluciones de lavado utilizadas en esta prueba del experimento.

Muestra	e1	e21	e22	e23
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
Temperatura	60	23	40	70
[°C]				
Ge	0.004	0.006	0.001	0.007
As	0.191	0.547	0.578	0.430
Co	0.006	0.006	0.006	0.005
Cu	0.265	0.190	0.663	0.836
Fe	0.685	0.835	0.913	1.115
Mn	0.002	0.002	0.003	0.002
Ni	0.001	0.000	0.001	0.027
Si	47.880	25.957	23.814	34.390
Zn	0.000	0.000	0.007	0.000

6.2.2.2. Parte 2

6.2.2.2.1. Experimento 2

Adsorción (Intercambio iónico)

La tabla siguiente muestra sólo las cantidades totales de metal adsorbido por la resina en las dos pruebas, esto se debe a que casi no se pudo adsorber material, esto se debe principalmente a dos razones: La solución era tan ácida que en vez de hacer que la reacción de intercambio iónico ocurriera con sentido para adsorber los iones metálicos se dio inicio a la de regeneración y se alcanzó el equilibrio casi inmediatamente. La otra razón se debió a la preparación de la resina, ya

que al utilizar menos ácido, pudimos remover menor cantidad de Na lo que generó que hubiera menos lugares libres para adsorber.

Tabla 45: Cantidades totales de metal adsorbido por la resina en las dos pruebas.

Muestra	a1 [mg]	a2 [mg]	a3 [mg]	a4 [mg]	a5 [mg]
Volumen de resina [mL]	20	20	20	30	50
Prueba 1 (sin neutralizante)	8.44	7.20	16.99	17.13	14.78
Prueba 2 (con neutralizante)	13.32	14.10	14.93	15.25	24.46

6.2.2.2.2. Experimento 3

Adsorción (Intercambio iónico)

Aunque para este experimento se utilizó una solución de lixiviación más concentrada, de nuevo, en el paso de lixiviación se utilizó un poco más de ácido y no se neutralizó la solución, y se utilizó la misma resina del experimento 2. Como resultado no se logró una buena adsorción. Sin embargo a continuación se van a presentar las gráficas del cambio de la concentración de los iones con respecto al tiempo. Ya que no hubo un cambio significativo al subir la temperatura de la reacción, todas las gráficas son de la corrida a temperatura ambiente. Las gráficas se presentan para mostrar los comportamientos de los intercambios iónicos de cada especie. Se observa que todos los metales menos el Fe presentan comportamientos similares, son reacciones más rápidas, llegan al equilibrio más rápidamente, en cambio, la adsorción del Fe es mucho más lenta.

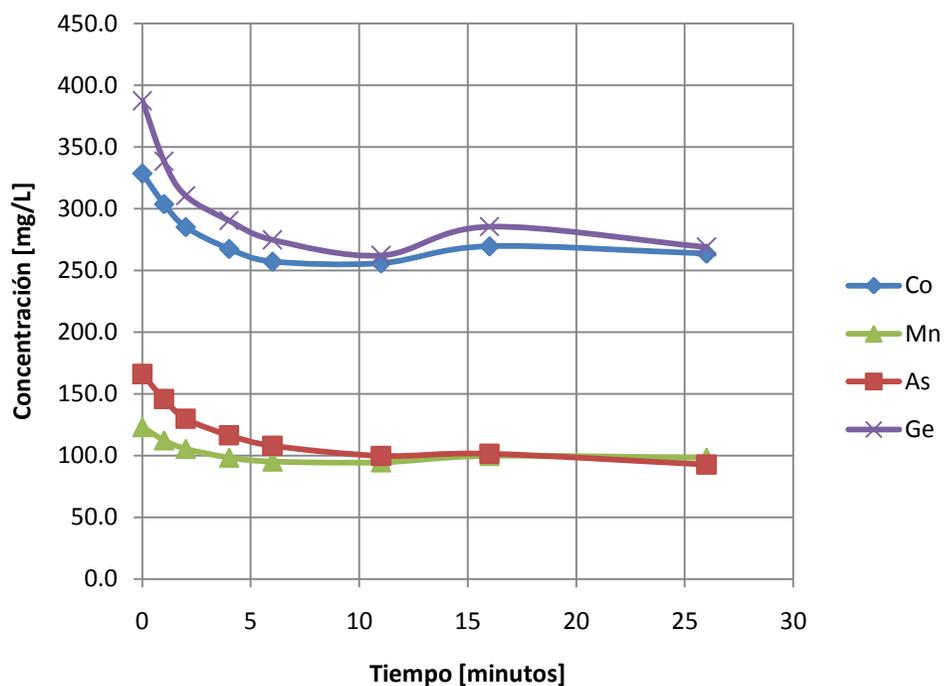


Figura 12: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ge, Co, As y Mn con respecto al tiempo.

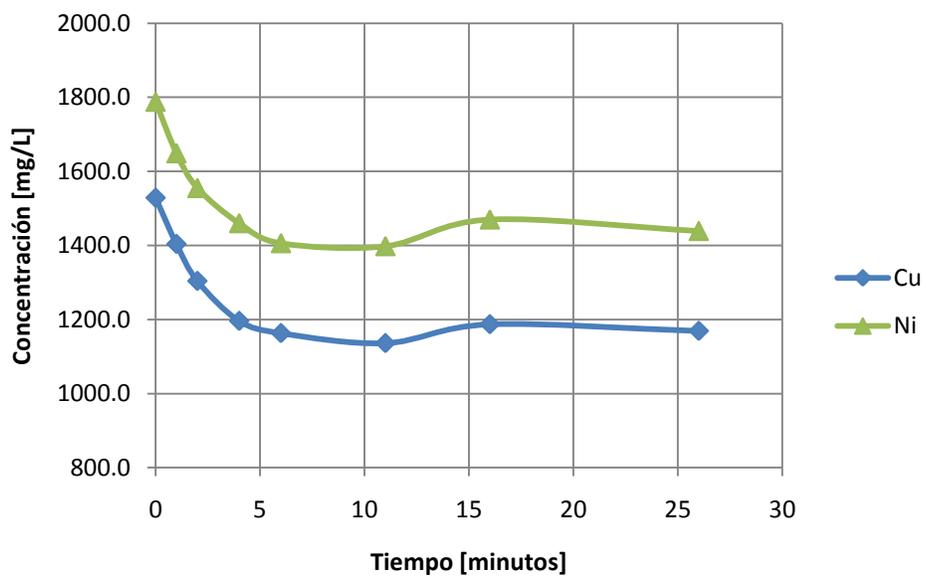


Figura 13: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ni y Cu con respecto al tiempo.

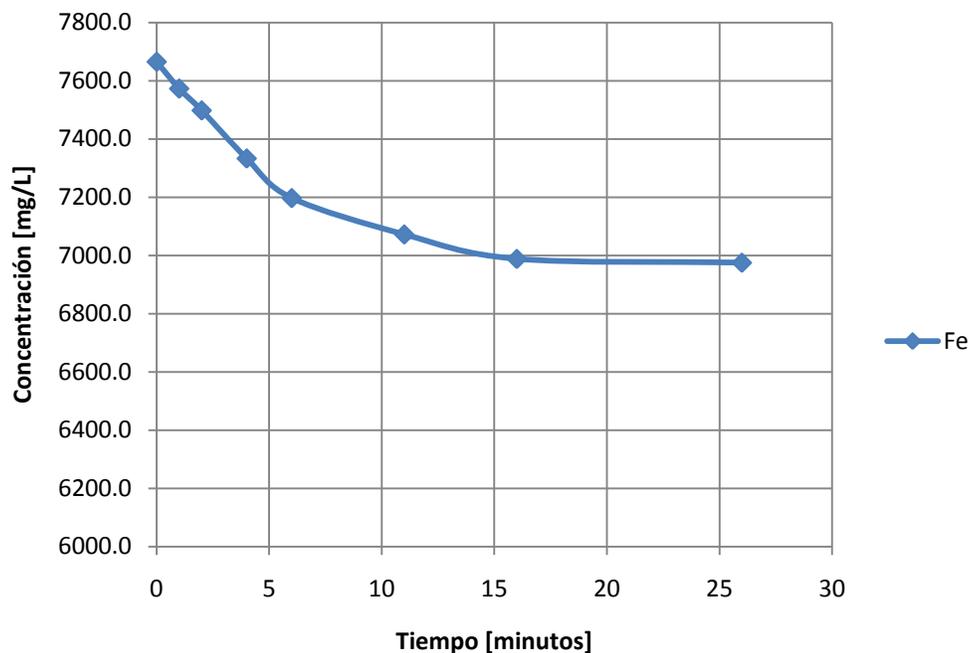


Figura 14: Cambio de la concentración durante la adsorción del Fe con respecto al tiempo.

6.2.2.2.3. Experimento 4

Regeneración (Lavado)

Tabla 46: Masa total obtenida de los procesos de lavado con las diferentes soluciones a las diferentes temperaturas.

Solución	H ₂ SO ₄ 40% (v/v)	HCl 40% (v/v)	NaOH [8M]	NaCl [6M]
Masa total del lavado a 23°C. [mg]	24.60	87.01	0.00	0.19
Masa total del lavado a 60°C. [mg]	26.42	86.05	0.00	0.02

6.2.2.2.4. Experimento 5

Adsorción (Intercambio iónico)

En este caso las adsorciones no fueron buenas ya que la resina que se utilizó fue de reúso de los experimentos anteriores y para este caso los pasos de lavado no fueron buenos y por esto una gran parte de la resina ya estaba agotada, sin embargo el propósito de este experimento era el de mostrar que la resina se puede reusar muchas veces. Se puede observar también y corroborar con lo experimento anteriores que hay una mayor adsorción cuando la solución de lixiviación es menos acida. Y que la adsorción del germanio disminuye cuando de la misma forma se neutraliza un poco a la solución.

Tabla 47: Masas adsorbidas de los metales en la solución, así como el porcentaje adsorbido de cada metal.

Muestra	a1 reúso	a2 reúso	a1 reúso	a2 reúso
	Masa adsorbida [mg]	Masa adsorbida [mg]	Porcentaje de adsorción [%]	Porcentaje de adsorción [%]
Neutralizante	Sí	No	Sí	No
Ge	0.26	3.14	1.1	12.8
As	10.94	14.10	66.5	85.8
Co	11.46	14.76	40.2	51.7
Cu	18.09	38.70	14.6	31.3
Fe	79.80	54.07	49.0	33.2
Mn	2.09	3.58	21.8	37.3
Ni	61.53	72.70	43.5	51.4
Zn	0.22	0.28	38.0	47.2

Regeneración (Lavado)

Tabla 48: Masa total obtenida de los procesos de lavado aplicado a las diferentes resinas.

Solución	H₂SO₄ 40% (v/v)	HCl 40% (v/v)	NaOH [8M]
Volumen de resina lavada [mL]	50	50	50
HCl 60% (v/v)	230	230	230
Masa total del lavado a 23°C. [mg]	128.93	128.11	87.11
Masa lavada por mL de resina [mg/mL]	2.58	2.56	1.74

6.2.2.2.5. Experimento 6

Regeneración (Lavado)

Prueba 1

Los resultados que se muestran en la siguiente tabla se presentan de esta manera simplemente para mostrar que el paso de lavado es un paso que ocurre muy rápido, que alcanza rápidamente el equilibrio.

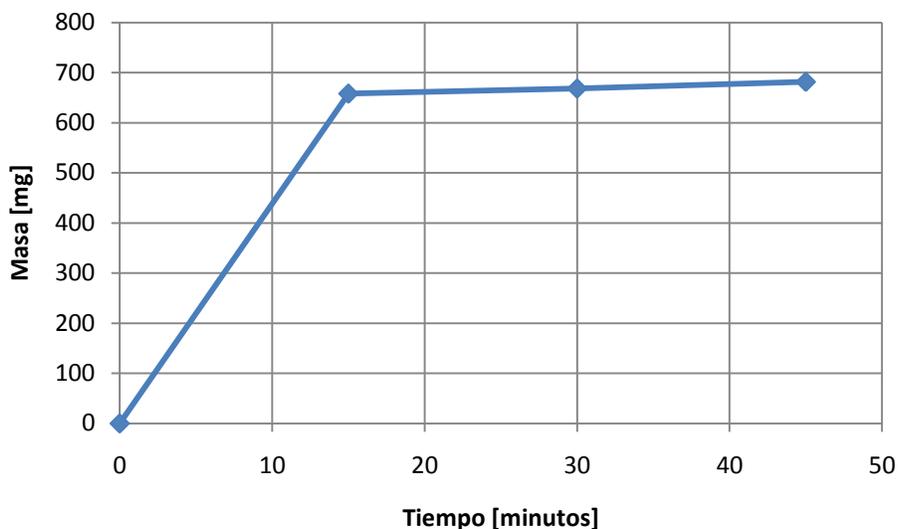


Figura 15: En la esta figura se muestra la masa total (todos los iones) de la solución de lavado a distintos tiempo durante toda la reacción.

Prueba 2 y Prueba 3

Tabla 49: En la siguiente tabla se muestran las diferencias entre dos procesos de lavado llevados a cabo a muy diferentes condiciones.

Muestra	Prueba 2 [mg/L]	Prueba 3 [mg/L]
Tiempo [min]	90	90
Temperatura [°C]	80	24
Concentración solución de HCl % (v/v)	100	50
Volumen de resina lavada [mL]	40	50
Masa total del lavado [mg]	45.06	64.80
Masa lavada por ml de resina [mg/mL]	1.13	1.30

6.2.2.3. Parte 3

6.2.2.3.1. Experimento 7

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 50: Esta tabla muestra la masa adsorbida de Ge y todos los demás iones metálicos [mg] después de la adsorción llevada a cabo a diferentes pHs.

Muestra	a ph1	a ph2	a ph3	a ph4	a ph5	a ph6
pH promedio	-0.3	0.5	0.7	1.1	1.5	2.4
Masa adsorbida de Ge [mg]	4.09	3.82	4.74	5.80	10.07	-2.80
Masa adsorbida de los demás iones metálicos [mg]	108.40	113.29	115.27	123.69	168.29	18.22

6.2.2.3.2. Experimento 8

Adsorción (Intercambio iónico)

Tabla 51: La tabla a continuación muestra la cantidad de Ge y los demás metales adsorbidos por la resina después del proceso de adsorción que se realizó a diferentes proporciones. Los siguientes números incluyen el uso de neutralizantes.

Muestra	abc1 [mg/L]	abc2 [mg/L]	abc3 [mg/L]	abc4 [mg/L]
Ge	0.50	0.85	1.38	1.46
As	5.86	4.81	2.85	1.56
Co	2.59	0.76	0.80	1.33
Cu	16.89	12.31	10.47	9.15
Fe	21.43	6.02	5.12	12.89
Mn	0.99	0.41	0.44	0.55
Ni	12.56	2.71	2.62	5.44
Zn	0.04	0.01	0.01	0.02
Total				
adsorbido	60.9	27.9	23.7	32.4
[mg]				
Volumen de				
resina [mL]	30	30	30	30
Cantidad				
adsorbido por				
mL de resina	2.029	0.930	0.789	1.081
[mg/mL]				

6.2.2.3.3. Experimento 9

Adsorción (Intercambio iónico)

Las gráficas que se presentan a continuación expresan el cambio de la adsorción de los metales con respecto al tiempo. Sin embargo se presentan las gráficas para la corrida a temperatura ambiente porque al final es como se llevará a cabo el proceso, aunque llevar a cabo la reacción a 60°C-70°C genera que el proceso que dura 70 minutos sea 10 minutos más rápido.

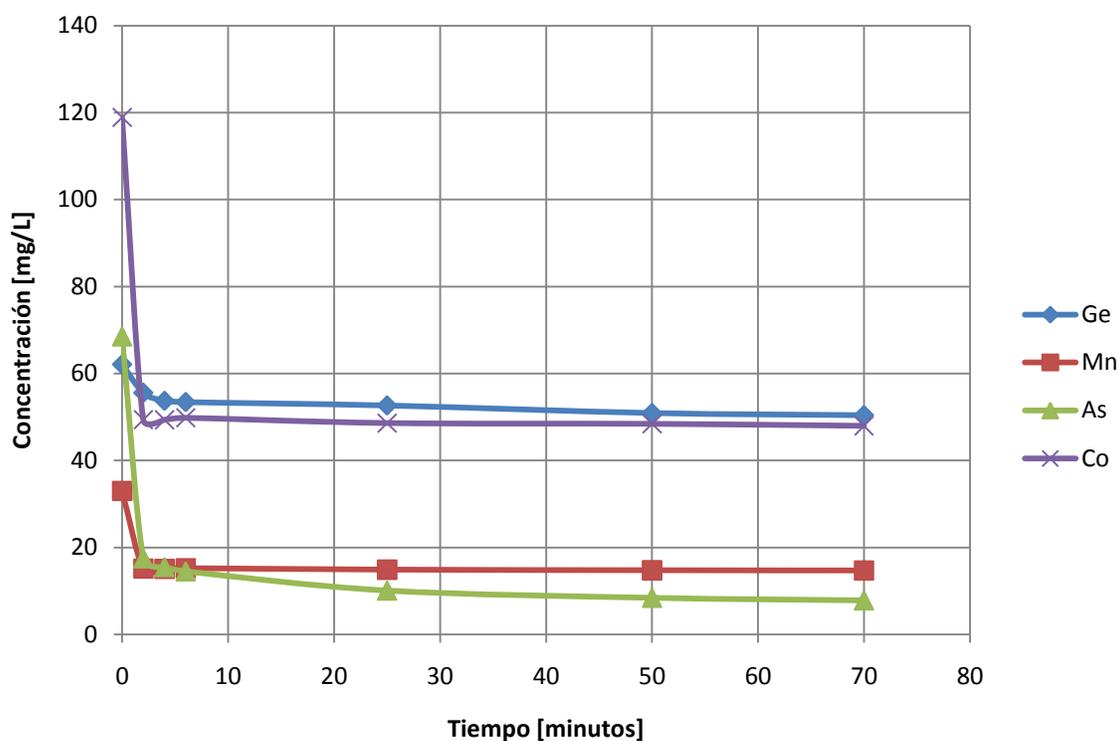


Figura 16: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ge, Co, As y Mn con respecto al tiempo.

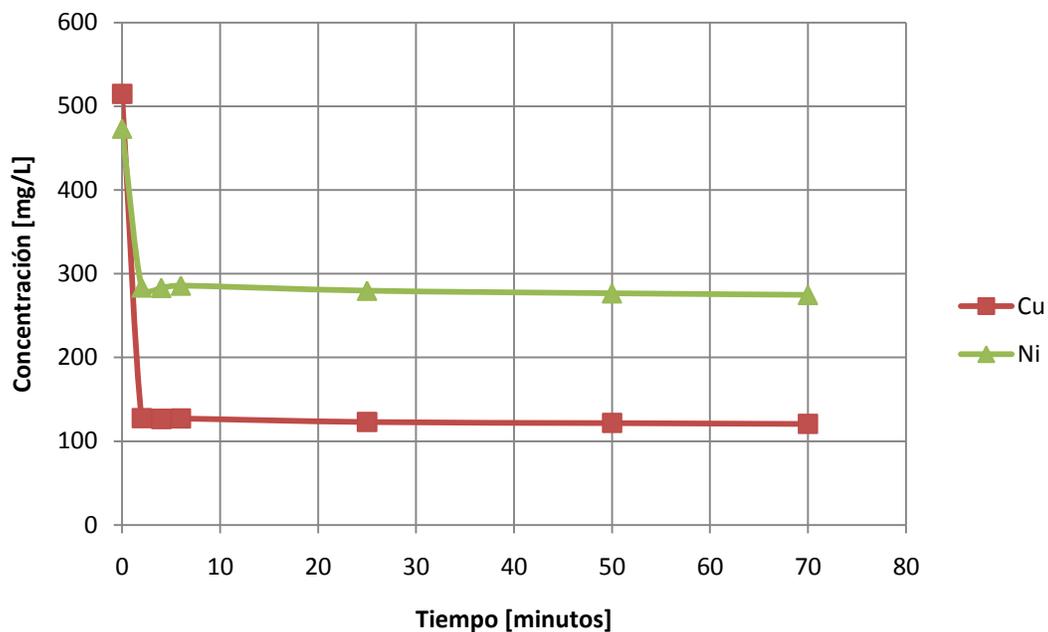


Figura 17: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ni y Cu Mn con respecto al tiempo.

Fe

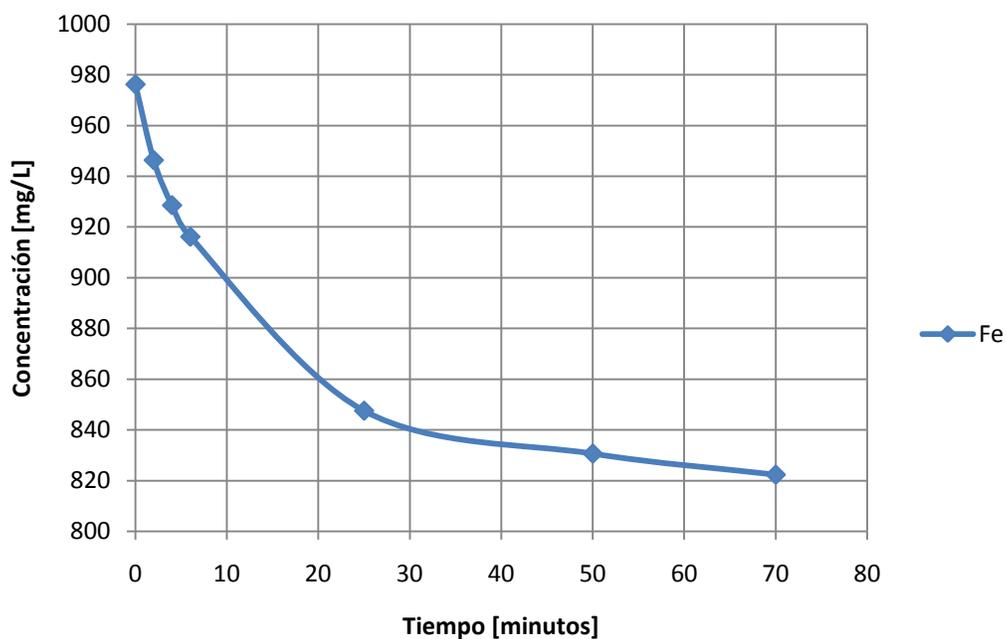


Figura 18: Cambio de la concentración durante la adsorción del Fe con respecto al tiempo.

Nuevamente es el hierro la especie que rige al proceso por ser muy lento.

6.2.2.3.4. Experimento 10 Regeneración (Lavado)

Tabla 52: Se muestra las cantidades máximas totales lavadas por las distintas soluciones de ácido clorhídrico.

Muestra	ec1	ec2	ec3	ec4	ec5	ec6
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Conc. HCl % (v/v)	30	40	50	75	100	40
Volumen solución [mL]	125	125	125	125	125	125
Volumen de resina [mL]	50	50	50	50	50	50
Cantidad desorbida [mg]	135.0	128.2	120.5	104.3	101.5	98.0
mg de masa lavada por mL de resina	2.699	2.563	2.411	2.086	2.031	1.960

6.2.2.3.5. Experimento 11

Regeneración (Lavado)

Tabla 53: A continuación se presentan las concentraciones del proceso de lavado llevado a cabo en varias etapas con el objeto de la regeneración. Cada etapa duró 25 minutos. Todas las concentraciones están dadas en mg/L.

Muestra	e e1	e e2	e e3	e e4	e e5	e e6	e e7
Conc. HCl % (v/v)	50	50	50	50	50	100	50
Volumen solución [mL]	100	100	100	100	100	100	100
Volumen resina [mL]	50	50	50	50	50	50	50
Cantidad desorbida [mg]	96.4	84.2	74.6	50.4	41.9	62.4	20.4
mg de masa lavada por mL de resina [mg/mL]	1.93	1.68	1.49	1.01	0.84	1.25	0.41
Porcentaje de masa lavada con respecto al total de la masa en la resina [%]	21.9	19.1	17.0	11.5	9.5	14.2	4.6

Para fines del análisis económico esto solo se traspuso para los resultados de lavado de una solución 30% (v/v) de HCl con una relación de 2.5 partes de solución por 1 parte de resina.

6.2.2.3.6. Experimento 12

Regeneración (Lavado)

Las gráficas que se presentan a continuación expresan el cambio de la solución de lavado durante el transcurso del proceso de regeneración.

Sin embargo se presentan las gráficas para la corrida a temperatura ambiente porque el cambio de temperatura en el proceso no produjo mejoras relevantes.

De manera general la reacción ocurre al principio de manera muy rápida y luego cuando falta un 10%-8% de material por desorber se alenta considerablemente, por esto se planteó que para el proceso que la reacción se detuviera a los 12 minutos. El lavado de todas las especies presentes ocurre de la misma manera, no hay lavados más lentos que otros, es por esto que la gráfica de la suma de todo el proceso de regeneración aplica de igual manera para todas las especies en la solución.

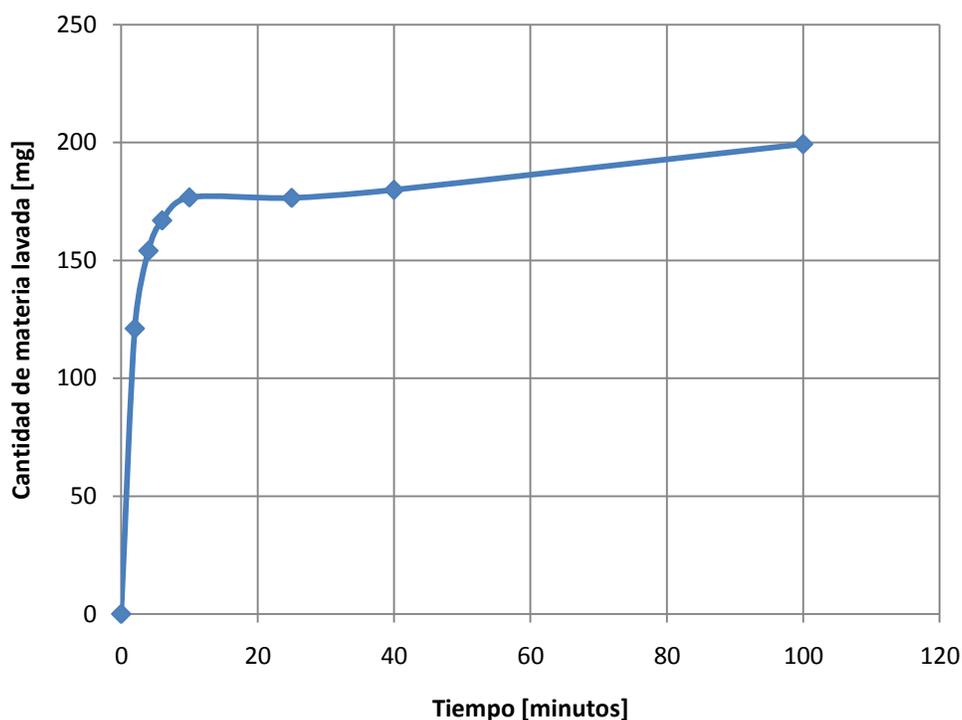


Figura 19: Cambio de la cantidad de material lavado (desorbido) de la resina con respecto al tiempo durante los 100 minutos que duró el proceso.

7. Capítulo VII: Análisis de resultados

7.1. Experimentos con la Resina A (D-4606)

7.1.1. Observaciones

- Antes de usarse, la resina de intercambio iónico consistía de pequeñas esferas sólidas color gris claro de aproximadamente 1.5 mm de diámetro las cuales venían contenidas en un líquido transparente. Cuando a la resina se le agregó ácido sulfúrico su color cambió a amarillo y después al ser enjuagada con agua, regresó a su color original. Al ser combinada con la solución el color de la resina cambió casi inmediatamente a negro y nunca regresó al color inicial.
- La solución de la lixiviación era un líquido verde ligeramente transparente. Al ser diluida con sosa o con agua cambiaba su color a un verde más claro. Después de cada reacción de adsorción su color se volvía más amarillento.
- Las soluciones después de los pasos de lavado siempre fueron color amarillo claro.
- Para el experimento 4 las cosas cambiaron radicalmente. Recordemos que en este paso no se utilizó NaOH para subir el pH de la solución lixiviada. A un $\text{pH} = -0.43$ en la reacción de intercambio iónico la resina mantuvo su forma esférica, sin embargo cambió a un color mostaza verdoso. A un pH de -0.13 el color de la resina cambio ligeramente de negro a verde oscuro. Al ser enjuagadas con agua las resinas de ambas muestras (C y D) cambiaron al color negro original de manera casi inmediata. En esta experimentación la solución obtenida después del intercambio

iónico presentó el mismo color verde que la solución que se obtuvo de la lixiviación. Finalmente la resina se lavo y se obtuvo una solución un poco oscura.

- En todos los pasos de lavado la solución de sosa cambiaba a color amarillo inmediatamente con el contacto con la resina.

7.1.2. Análisis de resultados

7.1.2.1. Experimento 1

- El aumento de la temperatura disminuye la adsorción del germanio en la resina.
- La mayor cantidad de Ge adsorbido se consiguió a la menor temperatura de operación la cual fue temperatura ambiente.
- Dos procesos de lavado se probaron, uno lavando con NaOH y el otro solo enjuagando con ácido sulfúrico, ambos a temperatura ambiente.
- El germanio se pudo remover de la resina con el uso de la sosa, sin embargo no se obtuvieron buenos resultados. El ácido removió prácticamente nada de la resina.

7.1.2.2. Experimento 2

- La adsorción de Ge también depende del pH de la reacción y del tiempo de la misma.
- Trabajar a un pH menor a 1 genera una mejor adsorción.
- Dejar que los reactantes tuvieran más tiempo para reaccionar generó una menor captación del metal.
- La eficiencia en el intercambio aumenta cuando la cantidad de germanio a adsorber disminuye con respecto a una cierta cantidad de resina seca.
- El lavado depende de la temperatura y de la concentración del NAOH

- El mejor lavado se obtuvo a una temperatura de operación de 60°C con una concentración de sosa 4.5M.

7.1.2.3. Experimento 3

- La capacidad de adsorción de la resina es renovable. Esto es porque se obtuvieron adsorciones similares cuando se utilizaron resina rehusada y nueva.
- Cuando se uso NaOH 5M la eficiencia del lavado disminuyó un poco.
- El lavado podría depender del volumen del lavado, no tanto de su concentración.
- El mejor lavado se obtuvo al utilizar 1 L NaOH 4.5-5M para 300 mL de resina seca
- La resina separa selectivamente al germanio de los otros metales en la solución.
- K y Si se encontraban en la solución después del intercambio y el lavado.

7.1.2.4. Experimento 4

- La resina adsorbió una gran cantidad de Ge de la solución sin neutralizar, al parecer la resina pudo soportar el ambiente sumamente ácido de la solución.
- El volumen de la solución no es una variable directa en la adsorción del germanio, pero a mayores volúmenes menor cantidad de otros metales es adsorbida por la resina.
- El enjuague con agua antes del lavado generó que se separara de la resina poca cantidad de metales como K, Mg y Mn.
- El paso de lavado no fue del todo exitoso en este experimento, no se pudo obtener mucho Ge, la temperatura de reacción de 55°C y

el previo enjuague con agua, pudieron haber sido los factores de este problema.

- Para alcanzar un mejor lavado se debe trabajar a una temperatura mayor con sosa más concentrada.
- Si, Mo y K se encuentran en la solución final con el germanio, seguramente son separados por la resina de alguna manera.

7.1.3. Resultados finales y conclusiones

7.1.3.1. Sobre la resina

- La resina separa selectivamente al germanio de otros iones metálicos de la misma solución acuosa.
- Si, Mo y K también son adsorbidos pero en cantidades mucho menores.
- La resina soporta ambientes ácidos muy extremos.
- La resina puede regenerarse y reusarse. Este ciclo se cree que puede realizarse con resultados óptimos hasta 200 veces.
- Para regenerar la resina se requieren de 250 mL de H_2SO_4 98% por litro de resina seca.

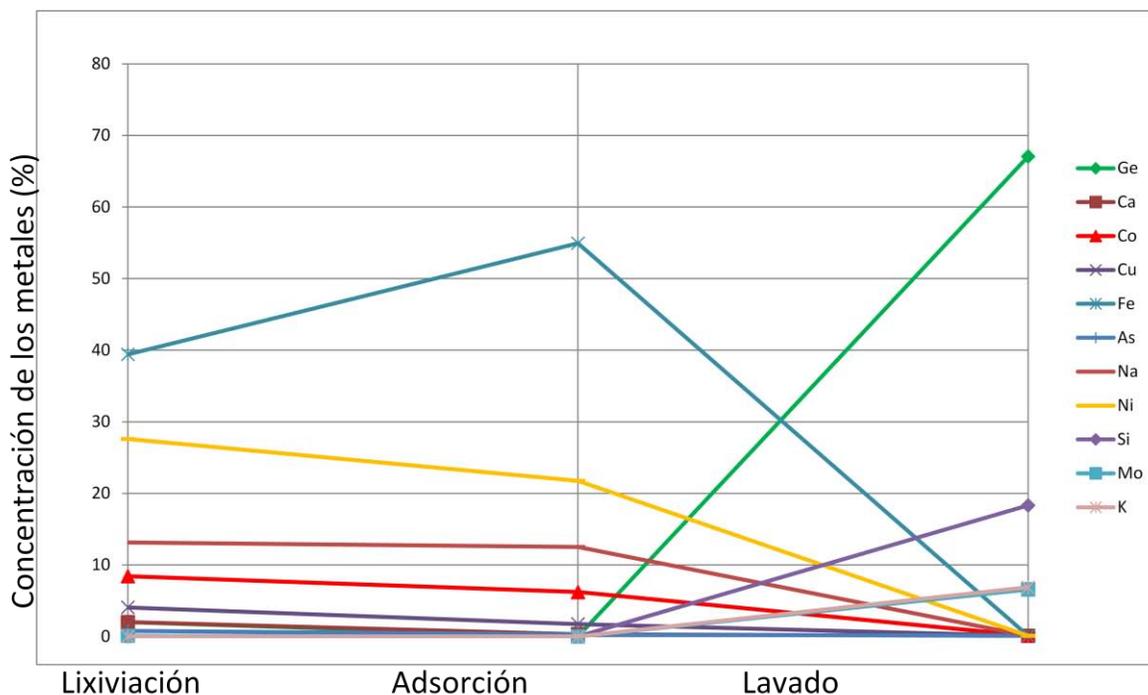


Figura 20: Gráfica que muestra la selectividad de la resina con el funcionamiento del proceso.

7.1.3.2. Sobre la lixiviación

- La lixiviación más eficiente resultó del 85%, lo que nos genera una solución con una concentración de germanio de 1 g/L.
- No se requiere de la neutralización de esta solución.

7.1.3.3. Sobre el paso de adsorción

- La temperatura ideal para la adsorción debe ser menor a 23°C.
- Se recomienda que el pH sea menor a 0.6.
- El tiempo ideal de reacción son 110 minutos.
- La capacidad de adsorción de Ge de la resina es de 0.69 mg Ge/mL de resina
- Este paso es muy eficiente, por lo que no se recomienda colocar demasiado exceso de germanio en la solución a tratar.

7.1.3.4. Sobre el paso de lavado

- Antes de realizar esta etapa, la resina debe ser enjuagada con agua para remover los excesos de sulfúrico que quedaron en ella.
- La temperatura de reacción debe ser mayor a 60°C.
- El tiempo de reacción debe ser por lo menos de 2 horas.
- La concentración de la sosa debe ser 5N o mayor, para garantizar que el pH será mayor a 10.5.
- Por cada 100mL de resina se debe utilizar 300-350 mL de NaOH.
- La eficiencia de esta etapa es de un 77%.

7.2. Experimentos con la Resina B (S-957)

7.2.1. Observaciones

- Antes de usarse, la resina de intercambio iónico consistía de pequeñas esferas sólidas color gris verdoso claro de aproximadamente 0.5 mm de diámetro, la cuales venían no contenidas en algún líquido. Cuando a la resina se le agregó ácido sulfúrico su color se hizo un poco más obscuro. Al ser combinada con la solución el color de la resina cambió casi inmediatamente a un gris mucho más claro.
- La solución de la lixiviación era un líquido verde ligeramente transparente. Al ser diluida con sosa o con agua cambiaba su color a un verde más claro. Después de cada reacción de adsorción su color se volvía un líquido verde claro un poco turbio.
- Las soluciones después de los pasos de lavado siempre fueron diferentes. Cuando se utilizó NaOH y NaCl la resina tornó a un color rojizo y se podía observar como trazas de un tipo de tierra alrededor de ella; las soluciones que se obtuvieron en estos pasos de lavado fueron transparentes. Cuando se utilizaron los ácidos para el paso de lavado la resina cambiaba poco a poco y dependiendo de la cantidad de ácido utilizado al color oscuro

original de esta. Cuando se lavó con H_2SO_4 se obtuvo una solución verde muy clara, casi transparente. En cambio, cuando se utilizó el HCl para lavar se obtuvieron soluciones amarilla, rojas y verdes, sin turbiedad y la tonalidad era bastante fuerte, el color dependía de la cantidad y concentración del HCl.

- Cuando se agregó, en el experimento 10, NaOH en exceso a la solución de lixiviación, hubo precipitaciones color rojas en la solución.
- Nunca se observó una destrucción de la resina en cualquiera de los experimentos realizados.

7.2.2. Análisis de resultados

7.2.2.1. Parte 1 (Experimento 1)

- El aumento de la temperatura genera un muy pequeño aumento en la eficiencia de la adsorción.
- En cuanto a selectividad ion metálico-resina, el germanio se encuentra hasta el penúltimo lugar, o sea que casi no se adsorbe.
- Se observó que a menor pH se lograba una mayor adsorción de Ge.
- Se obtuvo que la resina tiene una capacidad de adsorción para todos los iones metálicos (menos Ge y K) es de más de 7.55 mg / mL de resina.
- El proceso de lavado con NaOH no tuvo resultados positivos lo que sugiere utilizar otra sustancia para el lavado o regeneración.

7.2.2.2. Parte 2 (Experimentos 2, 3, 4, 5 y 6)

- La adsorción de Ge también depende del pH de la reacción y del tiempo de la misma.
- A menor pH se logra una mayor adsorción de Ge y una menor adsorción de los otros metales.

- Trabajar a un pH menor a -2 genera una baja en la eficiencia de la adsorción.
- La temperatura aumenta muy poco la rapidez de la adsorción.
- La cinética de adsorción de todos los iones metálicos exceptuando la del Fe (elemento en mayor concentración) es rápida y la de éste es más lenta, lo que sugiere que la adsorción se lleve a cabo en un tiempo de al menos 1 hora.
- Para la regeneración, se utilizó NaOH, NaCl, H₂SO₄ y HCl, resultando como mejor opción el HCl.
- El aumento de la temperatura no genera un cambio considerable en la eficiencia de la regeneración.
- Se observó que la regeneración es un paso más rápido el cual se puede llevar a cabo de 15 a 25 minutos.

7.2.2.3. Parte 3 (Experimentos 7, 8, 9, 10, 11 y 12)

- La capacidad de adsorción de la resina es renovable. Esto se deduce porque se obtuvieron adsorciones similares cuando se utilizaron resina rehusada y nueva.
- Cuando se realiza la adsorción a un pH menor de -0.8 y mayor a 2.5 la cantidad de Ge adsorbido aumenta y la de los otros metales disminuye.
- Se logra una mayor adsorción de los iones metálicos (sin contar el Ge) a un pH de entre 1 y 2. El pH de la solución se controló con NaOH, además el uso de sosa ayuda a precipitar el Si que no se eliminó en la lixiviación.
- La adsorción puede tener una eficiencia mayor al 95% si se coloca al menos un 5% de exceso de resina para la cantidad de iones que se van a adsorber.
- 70-75 minutos es el tiempo ideal para llevar a cabo la adsorción a temperatura ambiente.

- El lavado se debe realizar en varios pasos para lograr remover todo de la resina (alrededor de 5 pasos). Se corrobora que la capacidad de la resina es de 8.72 mg de metal/mL de resina.
- El mejor lavado se obtuvo al utilizar una solución de HCl 30% v/v y con una relación de 2.5 a 1 de solución y resina respectivamente.
- Utilizar una solución de HCl más concentrada (mayor al 75% v/v) facilita la desorción del Fe.
- Se puede lograr remover hasta 2.69 mg de iones metálicos de cada mL de resina por paso de regeneración.
- Cada paso de la regeneración se debe llevar a cabo durante 12-15 minutos a temperatura ambiente, se debe enjuagar con agua a la resina entre cada paso de regeneración.
- La resina separa selectivamente a los otros metales del germanio en la solución.

7.2.3. Resultados finales y conclusiones

7.2.3.1. Sobre la resina

- La resina adsorbe a todos los iones metálicos en grandes proporciones.
- El Ge no es adsorbido por la resina.
- Si y K tampoco son adsorbidos pero en cantidades mucho menores.
- La resina soporta ambientes ácidos extremos.
- La resina puede regenerarse y reusarse. Este ciclo se cree que se puede realizar con resultados óptimos hasta 200 veces.

7.2.3.2. Sobre la lixiviación

- La lixiviación más eficiente resultó del 85%, lo que nos genera una solución con una concentración de germanio de 1 g/L.
- No se requiere de la neutralización de esta solución.

7.2.3.3. Sobre el paso de adsorción

- La temperatura ideal para la adsorción debe ser alrededor a 23°C.
- Se recomienda que el pH sea alrededor de 1.5.
- El tiempo ideal de reacción son 75 minutos.
- La capacidad de adsorción de la resina para todos los iones metálicos (menos Ge y K) es de 8.72 mg / mL de resina.
- Este paso es muy eficiente, pero se recomienda colocar un exceso del 5% de resina para la cantidad de iones a adsorber.

7.2.3.4. Sobre el paso de regeneración

- Antes de realizar esta etapa, la resina debe ser enjuagada con agua para remover los excesos de sulfúrico que quedaron en ella.
- Este paso de debe realizar en 6 etapas. La resina se debe enjuagar entre cada etapa.
- La temperatura de reacción debe ser ambiente.
- El tiempo de reacción de cada etapa debe ser de 12-15 minutos.
- Para las 4 primeras etapas se debe utilizar 2.5 L de solución de HCl 30% v/v por cada litro de resina seca.
- Para la etapa 5 y última, se deben utilizar 2.5 L de solución de HCl 90% v/v por cada litro de resina seca.
- En total para regenera 1 L de resina seca se utilizarán 5.25 L de HCl puro (37.8%).

8. Capítulo VIII: Proposición del proceso de recuperación de germanio

8.1. Proceso de recuperación con la resina de intercambio iónico A (D-4606)

En este momento sólo se cuentan con 2 lotes de 22 bolsas de una tonelada cada una de material para tratar. El material había sido adquirido para otro proceso por lo que el costo de este no lo asignaremos a los costos totales de proyecto.

Como por ahora tenemos una cantidad limitada de material y queremos reducir costos de equipo y tiempo se decidió que el proceso sea del tipo batch de 2 etapas.

El proceso se ejemplifica en la figura 21.

8.1.1. Explicación del proceso

- Para cada ciclo del proceso se tratará 1 tonelada del material.
- La lixiviación de todo el mineral ocurre en el tanque I, a 90°C durante 2 horas. Este paso requerirá de 600 L de H₂SO₄ y 1000L de agua.
- Después de llevada a cabo la lixiviación, por el fondo del tanque se irán removiendo los desechos sólidos y poco a poco se irá utilizando la solución resultante, por lo que el tanque será también de almacenamiento.
- Dentro de cada uno de los tanques se colocarán 100 L de resina seca.

- Cada uno de estas etapas tendrá una duración de 2 horas, el tiempo entre cada etapa no debe superar los 10 minutos. Este tiempo debe ser suficiente para dar un rápido enjuague a la resina con agua.
- El tratamiento comenzará en el tanque IIA con la etapa de adsorción, 40 minutos más tarde el tanque IIB iniciará esta misma etapa y otros 40 minutos después, el tanque IIC comenzará con esta misma etapa. La idea es mantener la actividad entre los tanques escalonada para disminuir la cantidad de trabajadores que se requieren entre etapa y etapa. El tanque IIC siempre ira atrasado 80 minutos con respecto al IIA.
- Para cada paso de adsorción en cada tanque se deben colocar 66L de la solución de lixiviación. Para cada paso de lavado se requiere de 500 L de NaOH 5M por tanque. Para regenerar la resina de cada tanque se necesita de 30 L de solución 80% (v/v) de H₂SO₄.
- Se debe de tener cuidado a la hora de vaciar cada tanque ya que puede ocurrir que la solución final se pueda mezclar con los desechos de los demás pasos.
- Pensando en una planta donde se opera a 2 turnos de 8 horas cada uno y que durante cada turno se logre hacer que cada tanque de proceso haga un ciclo de las 3 etapas completo, el tiempo para tratar todo el lote debe de ser de 8 días, por lo que es posible tratar 3 toneladas de mineral por mes.

8.1.2. Diagrama del proceso

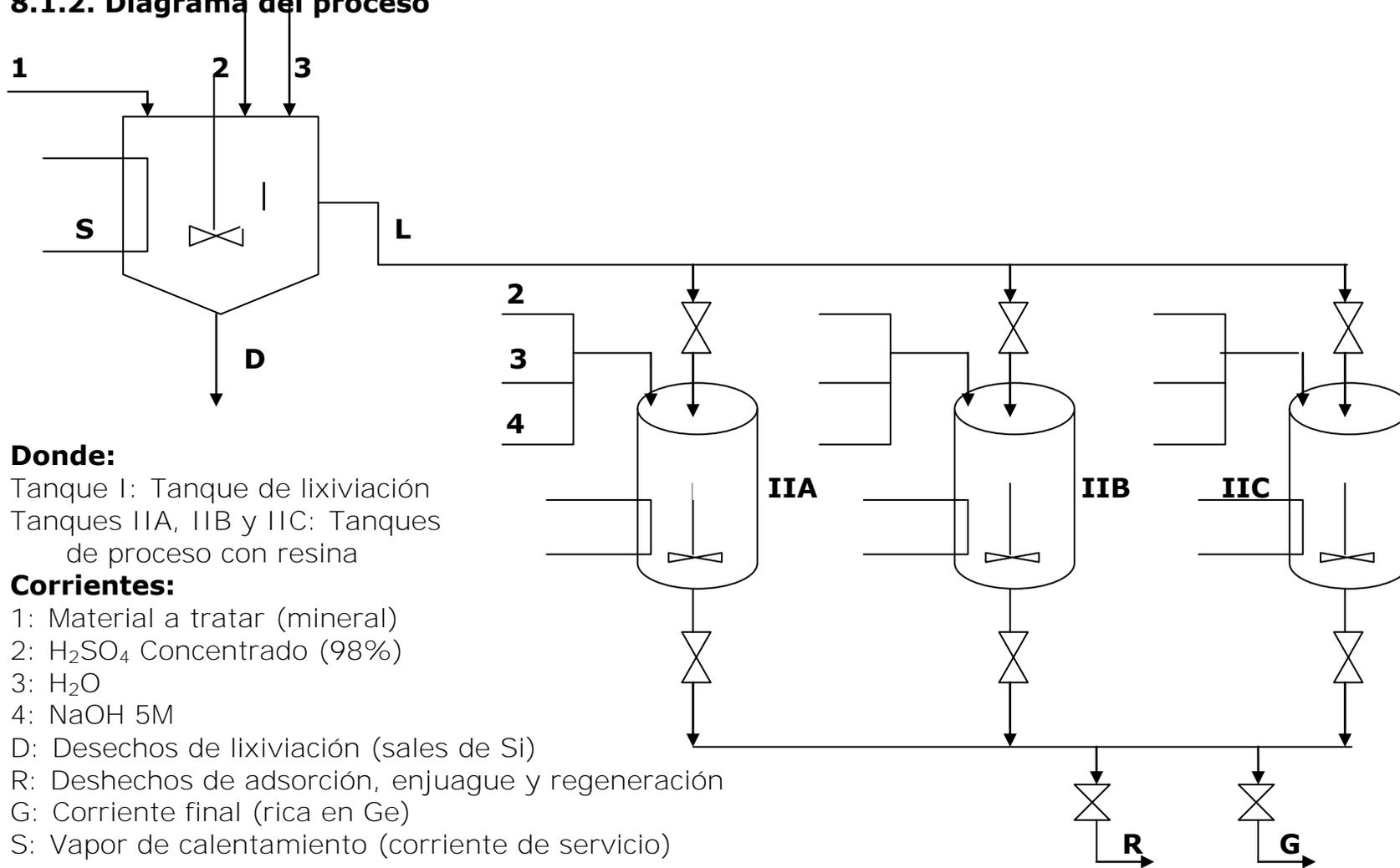


Figura 21: Diagrama del proceso propuesto para la resina A (D-4606). La siguiente figura muestra el proceso industrial propuesto para llevar a cabo la separación con esta resina.

8.2. Proceso de recuperación con la resina de intercambio iónico B (S-957)

En este momento sólo se cuenta con 2 lotes de 22 bolsas de una tonelada cada una de material para tratar. El material había sido adquirido para otro proceso por lo que el costo de este no lo asignaremos a los costos totales de proyecto.

Como por ahora tenemos una cantidad limitada de material y queremos reducir costos de equipo y tiempo al máximo se decidió que el proceso sea del tipo batch de 2 etapas (adsorción y regeneración).

El proceso queda explicado en la figura 22.

8.2.1. Explicación del proceso

- Para cada ciclo del proceso se tratará 1 tonelada del material.
- La lixiviación de todo el mineral ocurre en el tanque I, a 90°C durante 2 horas. Este paso requerirá de 600 L de H₂SO₄ y 1000 L de agua.
- Después de llevada a cabo la lixiviación, se colocaran 400L de NaOH 10M y por el fondo del tanque se irán removiendo los desechos sólidos y poco a poco se irá utilizando la solución resultante, por lo que el tanque será también de almacenamiento.
- Dentro de cada uno de los tanques se colocarán 200L de resina seca.
- La etapa 1 durará alrededor de 80 minutos y la etapa 2 durará 85 minutos, el tiempo entre cada etapa no debe superar los 10 minutos. Este tiempo debe ser suficiente para dar un rápido enjuague a la resina con agua.
- El tratamiento comenzará con la adsorción en el tanque IIA, cuando este acabe esta misma etapa comenzará en el tanque IIB,

mientras que en el tanque IIA comenzará la regeneración, la intención es intercalar cada etapa en cada uno de los tanques.

- Se debe de tener cuidado a la hora de vaciar cada tanque ya que puede ocurrir que la solución final se pueda mezclar con los desechos de los demás pasos.
- Cada ciclo de adsorción se llevará a cabo colocando 48L de solución lixiviada y se revolverá a temperatura ambiente.
- Los ciclos de regeneración constaran de 5 etapas, las cuales deben durar 13 minutos, entre cada etapa se debe enjuagar a la resina. Las primeras cuatro etapas funcionarán con 500 L de una solución 30% (v/v) de HCl y la última con 500 L de una solución 90% (v/v) de HCl
- Pensando en una planta donde se opera a 2 turnos de 8 horas cada uno, y que durante cada turno se logre hacer que cada tanque de proceso haga dos ciclos de las 2 etapas completos, el tiempo para tratar todo el lote debe de ser de 10 días, por lo que es posible tratar de 3.5 toneladas de mineral por mes.

8.2.2. Diagrama del proceso

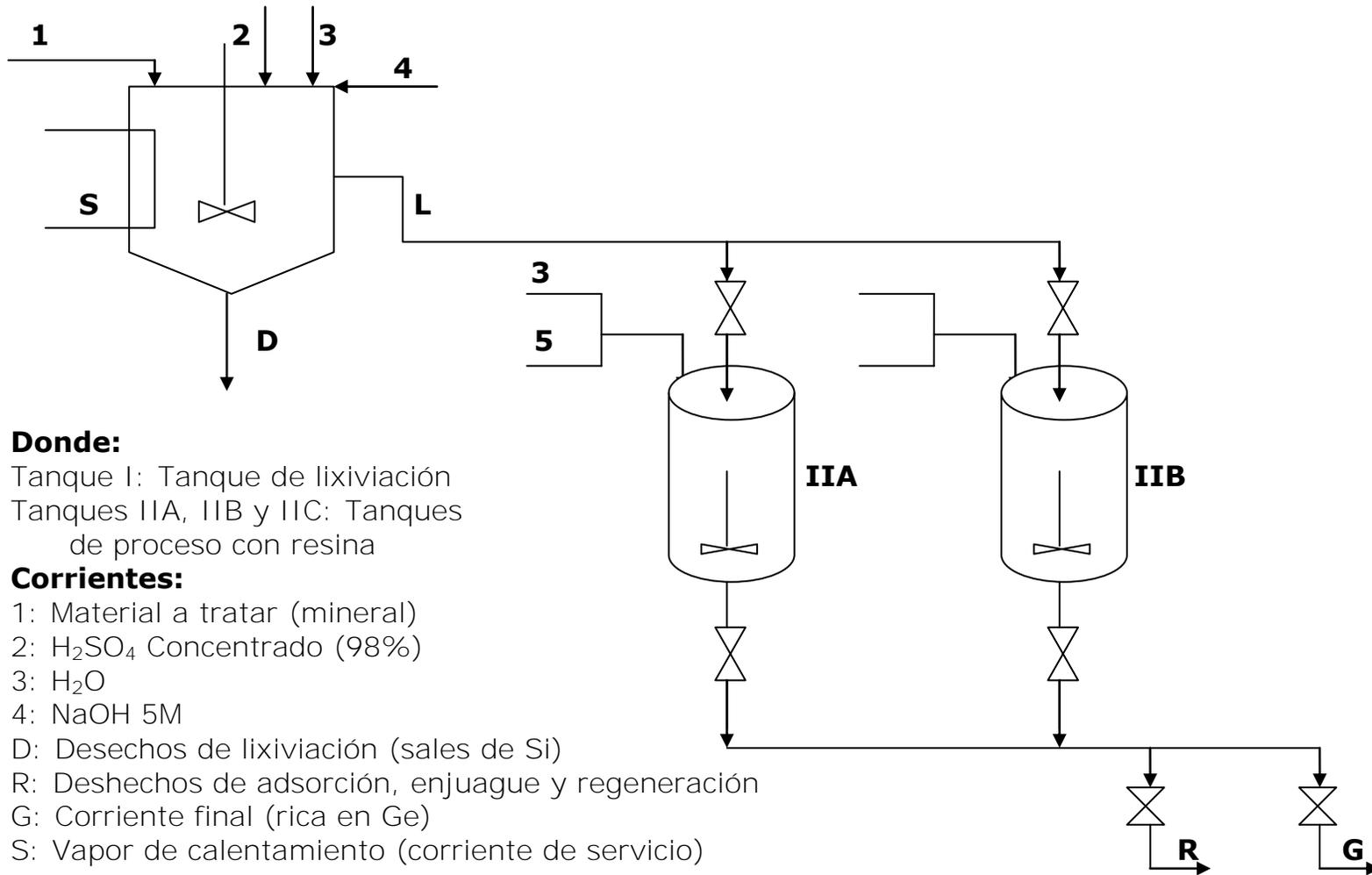


Figura 22: Diagrama del proceso propuesto para la resina B (S-957). La siguiente figura muestra el proceso industrial propuesto para llevar a cabo la separación con esta resina.

9. Capítulo IX: Análisis económico.

9.1. Análisis económico del proceso de recuperación con la resina A (D-4606)

A continuación se realizará un estudio económico básico simplemente para determinar, como una primera aproximación, si es viable la industrialización del proceso. Por lo que se tomarán en cuenta por ahora sólo los gastos de producción. El estudio se realiza por un periodo de un mes.

El proceso es del tipo batch, en cada ciclo se procesará 1 cargamento de una tonelada de material.

A partir de este material podríamos obtener alrededor de 1.6 kg de Ge. Si se considera un precio del Germanio de \$1,400 USD por kilogramo y tomando el USD a \$13.2 MXN, se obtienen ingresos de unos \$30,000 MXN. Por las 3 toneladas tratadas en el mes entonces se generarían ingresos por \$90,000 MXN mensuales.

Sin embargo para tratar todo este material requeriremos de:

- Como se dijo anteriormente el costo del material a tratar en estos momentos no es de importancia.
- 1,350 L de H_2SO_4 98% el cual tiene un precio de \$1000 MXN/tonelada, generando un gasto de \$2,450 MXN. Al mes serían \$7,350 MXN.

- 1231.88 kg de NaOH en escamas 98% de pureza, las cuales tienen un precio de \$12 MXN el kilo generando un gasto de \$14,782.56 MXN. Al mes serían \$44,347.68 MXN.
- 15,000 L de agua a 5 centavos el litro generaría un gasto de \$750 MXN. Al mes serían \$2,250 MXN.
- Pensando en que la resina nos puede servir para reusarse y regenerarse al menos para 200 ciclos. Se requerirá el uso de 16L de esta. La resina tiene un precio de \$460.95 MXN el litro. El gasto generado por la resina sería de \$7,375.2 MXN. Al mes serían \$22,125.6 MXN.
- El gasto de electricidad y gas en los que incurriría el proyecto sería de \$3,500 MXN al mes aproximadamente.
- Pensando en el pago de 2 personas por la operación y mantenimiento de la planta por turno, el gasto generado mensualmente sería de \$12,000 MXN aproximadamente.

La ganancia generada por la venta del germanio mensualmente menos la suma de todos los costos incurridos durante este periodo generaría una ganancia neta de -\$1,573.28 MXN, lo que nos diría que el costo de producción es mayor a las ganancias generadas.

Hay que tomar en cuenta que para este estudio no se han tomado en cuenta el costo del equipo, los costos para el tratamiento o disposición de los desechos generados durante el proceso y los costos de tratamiento final para el producto.

Por lo que en definitiva este proyecto bajo estas circunstancias de operación, rendimiento, precios y costos no es económicamente viable. Sin embargo, de este análisis preliminar se desprenden las siguientes áreas de oportunidad que pueden hacer rentable el proceso:

- El costo mayor corresponde a la sosa utilizada en el lavado para recuperar el germanio de la resina. Esta etapa merece un estudio para reducir el uso de sosa.
- El segundo mayor costo corresponde a la resina. En este estudio se consideró que podía ser reutilizada 200 veces. Este es un parámetro de suma importancia para la rentabilidad del proceso. Un incremento a una reutilización de 300 veces hace rentable el proceso.
- La rentabilidad es función directa del precio del germanio. un incremento de 10% en el precio del germanio hace rentable el proceso.

9.2. Análisis económico del proceso de recuperación con la resina B (S-957)

A continuación se realizará un estudio económico básico simplemente para determinar de arranque si es viable la industrialización del proceso. Por lo que se tomarán en cuenta por ahora sólo los gasto de producción. El estudio se realiza por un periodo de un mes.

El proceso es del tipo batch en cada ciclo se procesará 1 cargamento de una tonelada de material.

A partir de este material podríamos obtener alrededor de 2 kg de Ge, si se considera un precio del Germanio de \$1,400 USD por kilogramo, y tomando el USD a \$13.2 MXN, se obtienen ingresos de unos \$37,000 MXN. Por las 3.5 toneladas tratadas en el mes entonces se generarían ingresos por \$130,000.00 MXN mensuales.

Sin embargo para tratar todo este material requeriremos de:

- Como se dijo anteriormente el costo del material a tratar en estos momentos no es de importancia.
- 600 L de H_2SO_4 98%, el cual tiene un precio de \$1000 MXN/tonelada, generando un gasto de \$1,089 MXN. Al mes serían \$3,812 MXN
- 160 kg de NaOH en escamas 98% de pureza, las cuales tienen un precio de \$12 MXN el kilo, generando un gasto de \$1,920 MXN. Al mes serían \$6,720 MXN.
- 45,258 L de HCl 37.5%, el cual tiene un precio de \$1000 MXN/tonelada, lo que entonces generaría un gasto de \$ 53,857 MXN. Al mes serían \$188,502 MXN.
- 70,000L de agua a 5 centavos el litro generaría un gasto de \$3,500 MXN. Al mes serían \$12,250 MXN.
- Pensando en que la resina nos puede servir para reusarse y regenerarse al menos para 200 ciclos. Se requerirá el uso de 43L de esta. La resina tiene un precio de \$337.5 MXN el litro. El gasto generado por la resina sería de \$14,512 MXN. Al mes serían \$50,793 MXN.
- El gasto de electricidad y gas en los que incurriría el proyecto sería de \$3,500 MXN al mes aproximadamente.
- Pensando en el pago de 2 personas por la operación y mantenimiento de la planta por turno, el gasto generado mensualmente sería de \$12,000 MXN aproximadamente.

La ganancia generada por la venta del germanio mensualmente menos la suma de todos los costos incurridos durante este periodo generaría una ganancia neta de -\$147,577.00 MXN, lo que nos diría que el costo de producción es mucho mayor a las ganancias generadas.

Hay que tomar en cuenta que para este estudio no se han tomado en cuenta el costo del equipo, los costos para el tratamiento o disposición de los desechos generados durante el proceso y los costos de tratamiento final para el producto.

Por lo que en definitiva este proyecto bajo estas circunstancias de operación, rendimiento, precios y costos no es económicamente viable. Sin embargo, de este análisis preliminar se desprenden las siguientes áreas de oportunidad que pueden hacer rentable el proceso:

- El principal problema radica que la resina no puede adsorber tanto material lo que genera que tengamos que repetir el proceso varias veces y que genera a su vez la utilización de mucho material, por lo que se propone que se busque una resina que tenga como proceso adsorber solamente germanio y no el proceso al revés como en este caso.
- El costo mayor corresponde al HCl utilizado en el lavado para recuperar el germanio de la resina. Esta etapa merece un estudio para reducir el uso de ácido.

10. Capítulo X: Conclusiones finales, opinión y comentarios.

10.1. Conclusiones para la resina A (D-4606)

De todos los estudios realizados a esta resina podemos concluir que:

- Es un proyecto que separa selectivamente y eficientemente al germanio.
- El proceso en las condiciones actuales no es rentable, o sea, que no genera ingresos, al contrario, genera pérdidas de dinero, sin embargo se mostraron áreas de oportunidad que pueden hacer a este proceso un proceso económicamente viable.
- Concluimos que esta resina al adsorber sólo Ge hace que el proceso en general sea más barato, lo que determina que si se quiere continuar con esta investigación utilizando otra resina se busque una que tenga un sistema de operación igual a la de esta, o sea que sólo adsorba germanio.
- El proceso finalmente funciona, sin embargo se requiere de una investigación más profunda para lograr una mejor optimización del proceso.

10.2. Conclusiones para la resina B (S-957)

De todos los estudios realizados a esta resina, podemos concluir que:

- Es un proyecto que separa, selectivamente y eficientemente, al germanio.
- El proceso no es rentable y no creo que lo sea, bajo ninguna circunstancia, ya que el número negativo que se obtuvo es muy grande.
- Como la resina adsorbe todo menos Ge genera que el costo para procesar cierta cantidad de material aumente considerablemente,

ya que se requiere de una mayor cantidad de material de tratamiento, ya que hay alrededor de 45-60 veces más cantidad de los otros elementos que cantidad de germanio.

- No se debe utilizar una resina con un sistema de operación igual a la de esta.
- El proceso funciona, sin embargo no creo que ningún tipo de investigación lo ayude a siquiera ser económicamente viable.

10.3. Conclusiones generales

En lo personal la realización de este proyecto fue algo que disfruté mucho, fue algo de lo que aprendí muchas cosas, que me ayudo a desarrollarme de una forma más global y completa, que me hizo comprender que no todo lo que viene en los libros es lo que está correcto, me enseñó a que todo lo que puedo aprender no siempre viene del salón de clases, finalmente creo que fue algo que definitivamente marcó mi vida y mi desarrollo como ingeniero químico.

Como conclusiones finales y comentarios acerca del desarrollo de este proyecto, pienso que este método de separación es un método que realmente debe ser considerado, yo pienso que es algo que funciona y que en definitiva en un futuro será utilizado en la industria.

Cabe mencionar que en general la investigación que yo realicé fue una investigación muy general y básica, que tenía como objetivo darnos una idea básica pero clara de lo que podría ser este proyecto y que en mi opinión arrojó resultados favorables y alentadores. Sin embargo para hacer de esta tecnología algo que realmente sea efectivo y eficiente se requieren de varios años de estudios e investigaciones.

Finalmente me gustaría expresar que me siento muy satisfecho con todo lo realizado, aunque haciendo un análisis en retrospectiva y utilizando los conocimientos que adquirí después de haber realizado la mayor parte de este estudio, pienso que hubiera hecho unas cosas de manera un poco diferente, aunque no me arrepiento de ninguna manera de lo que hice.

Agradezco mucho a todas las personas que me permitieron desarrollarlo y continuarlo.

11. Referencias Bibliográficas.

1. US Patent 4,517,096, Method of selective separation and concentration of gallium and/or indium from solutions containing low levels of them and high levels of other metal ions.
2. MITSCHKER Alfred y col., Process for recovering gallium, US Patent 4,943,420, Julio 1990.
3. ROUILLARD Denise, Gérard Cote y col., Procédé d'extraction sélective du germanium, Patente Europea 0,167,414, Francia 1981.
4. DE SCHEPEER et al., Process for separating germanium from an aqueous solution, US Patent 4,432,951, Febrero 1984.
5. BOATENG Daniel A. D., Donald L. Ball, M. Swinkels, Recovery of germanium from aqueous solutions, US Patent 4,525,332, Vancouver, Canadá, Junio 1985.
6. HELFFERICH Friedrich, Ion Exchange, McGraw Hill Series in Advanced Chemistry, 2da Edición, USA 1962, pp 10-323.
7. KUNIN Robert, Ion Exchange Resins, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York 1958, pp 1-54, 73-120, 247-258 y 320-410.
8. KITCHENER J.A., Ion-Exchange Resins, John Wiley & Sons, Inc., Londres 1957, pp 1-90.

9. VAN LIER Roy J.M. and David B. Dreisinger, University of British Columbia (1992), Germanium, an aqueous processing review, pp 204-221.

10. Hydrométal SA, Notions de chimie et manuel operatoire de **l'usine** germanium, Versión 1, Engis, Bélgica, 2002.

11. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium>

12. Apéndice

i. Lista de Tablas

Tabla 1: Compuestos de germanio más importantes.

Tabla 2: Constantes (coeficientes) de selectividad (aproximados) a una resina de poliestireno sulfonado.

* *KITCHENER J.A., Ion-Exchange Resins, John Wiley & Sons, Inc., Londres 1957, pp 23.*

Tabla 3: Concentración media de los metales presentes en el material a tratar durante la investigación.

Tabla 4: Información básica de las resinas y características físicas y químicas.

Resina A (D-4606)

Tabla 5.- El resultado de los análisis realizados a la solución obtenida por el proceso de lixiviado, muestran la concentración de los iones metálicos en la solución.

Tabla 6.- Los resultados siguientes muestran la concentración de Ge en la solución antes y después de la reacción entre la solución de la lixiviación y la resina.

Tabla 7.- Los números a continuación muestran la concentración de germanio de la solución después del proceso de lavado. La resina primero se lavó con NaOH y después solo se enjuagó con ácido sulfúrico.

Tabla 8.- La tabla siguiente muestra los resultados del análisis aplicado a la solución, antes y después de la reacción entre la solución de la lixiviación y la resina, para conocer los niveles de Ge.

Tabla 9.- Los resultados siguientes muestran la concentración de germanio de la solución después del proceso de lavado. La resina primero se lavó con NaOH y después solo se enjuagó con ácido sulfúrico.

Tabla 10.- La tabla a continuación enseña los niveles de concentración de todos los iones metálicos en ambas muestras de solución de lixiviación.

Tabla 11.- Los resultados siguientes muestran la concentración del Ge y los demás iones metálicos de las pruebas A y B después del intercambio y lavado.

Tabla 12.- La tabla a continuación enseña los niveles de concentración de todos los iones metálicos en ambas muestras de solución de lixiviación.

Tabla 13.- Los resultados siguientes muestran la concentración del Ge y los demás iones metálicos de las pruebas A y B después del intercambio y lavado.

Tabla 14.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción. Experimento 1.

Tabla 15.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado. Experimento 1.

Tabla 16.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción. Experimento 2.

Tabla 17.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado. Experimento 2.

Tabla 18.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción. Experimento 3.

Tabla 19.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado. Experimento 3.

Tabla 20.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de adsorción. Experimento 4.

Tabla 21.- Las tabla a continuación muestra las cantidades de germanio en la etapa de lavado. Experimento 4.

Resina B (S-957)

Tabla 22: Concentraciones de las soluciones de lixiviación en las diferentes partes de la 2da etapa de investigación. Todas las concentraciones son en mg/L. Donde únicamente las soluciones de los experimentos 8 y 9 ya incluyen el neutralizante.

Tabla 23: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción.

Tabla 24: Muestra la concentración de los metales de la solución de NaOH que se utilizó para lavar la resina.

Tabla 25: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. Los siguientes números comprenden la prueba donde no se utilizó neutralizante.

Tabla 26: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. Los siguientes números comprenden la prueba donde sí se utilizó neutralizante.

Tabla 27: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L.

Tabla 28: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los

resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a 60°C. Las concentraciones están en mg/L.

Tabla 29: A continuación se muestran las concentraciones de los metales presentantes en las distintas soluciones de lavado a temperatura ambiente. Todas las concentraciones están en mg/L.

Tabla 29: A continuación se muestran las concentraciones de los metales presentantes en las distintas soluciones de lavado a 60°C. Todas las concentraciones están en mg/L.

Tabla 30: La tabla a continuación nos muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción. En el ciclo de reuso de la resina.

Tabla 31: A continuación se muestran las concentraciones de los metales presentantes en las soluciones de lavado 60% (v/v) de HCl a temperatura ambiente, después de hacerlas reaccionar con los tres tipos de resina. Todas las concentraciones están en mg/L.

Tabla 32: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de lavado con respecto al tiempo. Se muestran todas las muestras de la corrida. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L. Se utilizó una solución de HCl 50% (v/v) para lavar con una relación 3 a 1 volumen de resina.

Tabla 33: La siguiente tabla muestra las concentraciones de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de lavado. De las pruebas 2 y 3 del experimento 6.

Tabla 34: Esta tabla muestra las concentraciones [mg/L] de los iones metálicos que quedaron después de la adsorción llevada a cabo a diferentes pHs.

Tabla 35: La tabla a continuación muestra la concentración de Ge y los demás metales en la solución después del proceso de adsorción que se realizó a diferentes proporciones. Los siguientes números incluyen el uso de neutralizantes.

Tabla 36: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a temperatura ambiente. Las concentraciones están en mg/L.

Tabla 37: La tabla a continuación muestra el cambio de la concentración de Ge y los demás metales en la solución durante el proceso de adsorción con respecto al tiempo. Se muestran los resultados hasta el momento donde se alcanzó o empieza a alcanzar el equilibrio o las concentraciones no cambiaban. Esta corrida se realizó a 60°C. Las concentraciones están en mg/L.

Tabla 38: los siguientes resultados muestran las concentraciones de las especies en la solución de lavado después de hacer el lavado con solución de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Tabla 39: A continuación se presentan las concentraciones del proceso de lavado llevado a cabo en varias etapas con el objeto de la regeneración. Cada etapa duró 25 minutos. Todas las concentraciones están dadas en mg/L.

Tabla 40: Cambio de la concentración de los iones metálicos con respecto al tiempo durante el proceso de regeneración con una solución de ácido 50% (v/v) a temperatura ambiente. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Tabla 41: Cambio de la concentración de los iones metálicos con respecto al tiempo durante el proceso de regeneración con una solución de ácido 50% (v/v) a 60°C. Las concentraciones están expresadas en mg/L.

Tabla 42: Masa adsorbida por la resina de cada especie presente en la solución y total.

Tabla 43: Porcentajes de adsorción para cada ion

Tabla 44: Masa desplazada de la resina por soluciones de lavado utilizadas en esta prueba del experimento.

Tabla 45: Cantidades totales de metal adsorbido por la resina en las dos pruebas.

Tabla 46: Masa total obtenida de los procesos de lavado con las diferentes soluciones a las diferentes temperaturas.

Tabla 47: Masas adsorbidas de los metales en la solución, así como el porcentaje adsorbido de cada metal.

Tabla 48: Masa total obtenida de los procesos de lavado aplicado a las diferentes resinas.

Tabla 49: En la siguiente tabla se muestran las diferencias entre dos procesos de lavado llevados a cabo a muy diferentes condiciones.

Tabla 50: Esta tabla muestra la masa adsorbida de Ge y todos los demás iones metálicos [mg] después de la adsorción llevada a cabo a diferentes pHs.

Tabla 51: La tabla a continuación muestra la cantidad de Ge y los demás metales adsorbidos por la resina después del proceso de adsorción que se realizó a diferentes proporciones. Los siguientes números incluyen el uso de neutralizantes.

Tabla 52: Se muestra las cantidades máximas totales lavadas por las distintas soluciones de ácido clorhídrico.

Tabla 53: A continuación se presentan las concentraciones del proceso de lavado llevado a cabo en varias etapas con el objeto de la regeneración. Cada etapa duró 25 minutos. Todas las concentraciones están dadas en mg/L.

ii. Lista de Figuras

Figura 1: Germanio metálico. *[Wikipedia.org/Germanium](https://es.wikipedia.org/wiki/Germanio).

Figura 2: (GeO₂), Dióxido de Germanio. *[Wikipedia.org/Germanium dioxide](https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_germanio).

Figura 3: Ranierita. *[Wikipedia.org/Germanium](https://es.wikipedia.org/wiki/Ranierita).

Figura 4: Intercambio iónico con una solución. Un intercambiador iónico que contiene iones intercambiables (A) es colocado en una solución con iones disueltos (B). Procede el intercambio y los iones se distribuyen en el sistema hasta que el equilibrio es alcanzado. * HELFFERICH Friedrich, *Ion Exchange*, McGraw Hill Series in Advanced Chemistry, 2da Edición, USA 1962, pp 6.

Figura 5: Rapidez de intercambio de una resina ácida fenolsulfónica (en forma de amonio) con varios cationes. * KITCHENER J.A., *Ion-Exchange Resins*, John Wiley & Sons, Inc., Londres 1957, pp 50.

Figura 6: Sistema de intercambio iónico. * KITCHENER J.A., *Ion-Exchange Resins*, John Wiley & Sons, Inc., Londres 1957, pp 50.

Figura 7: Estructura de la zeolita llamada *sodalita*, Na₄[Si₃Al₃ClO₁₂]. * HELFFERICH Friedrich, *Ion Exchange*, McGraw Hill Series in Advanced Chemistry, 2da Edición, USA 1962, pp 11.

Figura 8: Resina de intercambio iónico. *[Wikipedia.org/Ion Exchange Resin](https://es.wikipedia.org/wiki/Resina_de_intercambio_i%C3%B3nico)

Figura 9: Estructura esquemática de una resina de intercambio iónico. * HELFFERICH Friedrich, *Ion Exchange*, McGraw Hill Series in Advanced Chemistry, 2da Edición, USA 1962, pp 15.

Figura 10: Diagrama de flujo del proceso base de la resina A (D-4606). La siguiente figura nos da una idea general de lo que se va a trabajar. El proceso en general consta de 4 etapas principales: La digestión (lixiviación), la adsorción (intercambio iónico), el lavado (desorción) y la preparación o regeneración de la resina.

Figura 11: Diagrama de flujo del proceso base de la resina B (S-957). La siguiente figura nos da una idea general de lo que se va a trabajar. El proceso en general consta de 3 etapas principales: La digestión (lixiviación), la adsorción (intercambio iónico) y el lavado o regeneración de la resina.

Figura 12: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ge, Co, As y Mn con respecto al tiempo.

Figura 13: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ni y Cu con respecto al tiempo.

Figura 14: Cambio de la concentración durante la adsorción del Fe con respecto al tiempo.

Figura 15: En la esta figura se muestra la concentración total de la solución de lavado a distintos tiempo durante toda la reacción.

Figura 16: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ge, Co, As y Mn con respecto al tiempo.

Figura 18: Cambio de la concentración durante la adsorción del Ni y Cu Mn con respecto al tiempo.

Figura 17: Cambio de la concentración durante la adsorción del Fe con respecto al tiempo.

Figura 18: Cambio de la cantidad de material lavado (desorbido) de la resina con respecto al tiempo durante los 100 minutos que duró el proceso.

Figura 19: Gráfica que muestra la selectividad de la resina (D-4606) con el funcionamiento del proceso.

Figura 20: Diagrama del proceso propuesto para la resina A (D-4606). La siguiente figura muestra el proceso industrial propuesto para llevar a cabo la separación con esta resina.

Figura 21: Diagrama del proceso propuesto para la resina B (S-957). La siguiente figura muestra el proceso industrial propuesto para llevar a cabo la separación con esta resina.

iii. Resumen del tratamiento de datos

En esta parte se explica tratamiento de datos y cálculo de resultados que se requirieron para presentar los resultados de los capítulos 6 y 7.

La mayoría de las conclusiones se hicieron a partir del análisis y comparación de datos resultantes de los experimentos, simplemente por comparación se determinó cual era la opción más óptima. En muchos de los casos para poder hacer esta comparación más significativa se ayudó del uso de gráficas y de los balances de materia de todo el proceso.

Todos los cálculos, como lo son balance de materias y porcentajes de rendimiento, etc., y graficas que se requirieron se hicieron en Excel.

Algunas partes de la investigación requirieron utilizar herramientas de cinética, sin embargo al final sólo se utilizaron los resultados obtenidos por métodos gráficos. A continuación se muestra un ejemplo de cómo se hicieron estos procedimientos.

Cálculos de los balances de materia.

Para demostrar la forma en la que se realizaron estos cálculos se tomará la corrida de la muestra 1 del experimento 1 que se le realizó a la resina A (D-4606).

Adsorción

A continuación se explicaran los cálculos realizados y su procedimiento durante las etapas de adsorción (intercambio iónico) para ambas resinas.

La cantidad de Ge que la resina adsorbió se determinó con la siguiente fórmula:

$$M_{Ge\ inicial} = M_{Ge\ final} + M_{Ge\ adsorbido} \quad (A-1)$$

Despejando $M_{Ge\ adsorbida}$:

$$M_{Ge\ adsorbido} = M_{Ge\ inicial} - M_{Ge\ final} \quad (A-2)$$

Donde M_{Ge} es la masa de germanio;

La masa inicial de germanio se calculó a partir de la concentración del mismo metaloide en la solución de lixiviación, la cual se obtuvo a su vez a partir de los análisis. (Esto mismo ocurrió cuando se calculó la masa adsorbida de los demás metales, especialmente, para los experimentos hechos a la resina B).

De la solución de lixiviación que se utilizó para esta prueba y antes de agregarle NaOH de neutralización tenía una concentración de Ge igual a 0.350 g/L ó 350 mg/L. Para esta experimentación se utilizó solamente un litro de solución de lixiviación y para la neutralización se requirió de 1.55 L de NaOH 200 g/L. La concentración final de Ge de la solución está dada por:

$$C_{inicial} V_{inicial} = C_{final} V_{final} \quad (A-3)$$

$$C_{final} = \frac{C_{inicial} V_{inicial}}{V_{final}} \quad (A-4)$$

$$C_{final} = \frac{\left(350 \frac{mg}{L}\right)(1 L)}{2.55 L} = 137.25 \frac{mg}{L} \text{ de Ge} \quad (A-5)$$

*Donde C es la concentración en mg/L y V es el volumen en L. Esta ecuación fue utilizada para calcular las concentraciones de todas las especies en dado caso de existir una dilución.

entonces a partir de esta concentración de germanio podemos calcular la masa inicial de Ge en el paso de adsorción, la cual esta expresada por siguiente ecuación:

$$C = \frac{M}{V} \quad (A-6)$$

$$M = C V \quad (A-7)$$

*Donde M es la masa en mg, C es la concentración en mg/L y V es el volumen en L. Esta ecuación siempre fue utilizada para calcular las masas de todas las especies a partir de las concentraciones.

Para esta muestra se utilizó 0.85 L de solución de lixiviación ya neutralizada y 100mL de resina, por lo tanto la cantidad de Ge inicial en esta muestra es de:

$$M_{Ge\ inicial} = \left(137.25 \frac{mg}{L}\right) (0.85 L) = 116.67 mg \quad (A-8)$$

La masa final de Ge en el paso de adsorción se calculó de igual forma, pero en este caso se utilizó las concentraciones de los análisis realizados a la muestra después de la adsorción.

Concentración de la solución después de la adsorción = 104.1 mg/L.

$$M_{Ge\ final} = C V \quad (A-9)$$

$$M_{Ge\ final} = \left(104.1 \frac{mg}{L}\right) (0.85 L) = 88.49 mg \quad (A-10)$$

Ahora finalmente podemos determinar la cantidad de GE adsorbido por la resina:

$$M_{Ge\ adsorbido} = M_{Ge\ inicial} - M_{Ge\ final} \quad (A-11)$$

$$M_{Ge\ adsorbido} = 116.67 mg - 88.49 mg = 28.18 mg \quad (A-12)$$

El porcentaje de recuperación o de adsorción se calculó de la siguiente forma:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{M_{Ge\ adsorbido}}{M_{Ge\ inicial}} \times 100\% \quad (A-13)$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{28.18 mg}{116.67 mg} \times 100\% = 24.16\% \quad (A-14)$$

Para determinar la cantidad de Ge adsorbida por mL de resina se hizo lo siguiente:

$$M_{Ge \text{ adsorbido por mL de resina}} = \frac{M_{Ge \text{ adsorbido}}}{V_{resina \text{ seca}}} \quad (A-15)$$

$$M_{Ge \text{ adsorbido por mL de resina}} = \frac{28.18 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} = 0.28 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (A-16)$$

Capacidad máxima de la resina

Los procesos para determinar la capacidad máxima de adsorción de cada resina fueron distintos y se determinaron a partir de los experimentos realizados ya que para ninguna de las dos se hizo un experimento teórico-práctico para la determinación de esta capacidad.

Resina A (D-4606)

Para esta resina lo que se hizo fue, para cada muestra de cada experimento, determinar la cantidad de Ge adsorbida y sumarla, si fuese el caso, con la cantidad de Ge contenida en la resina antes de la adsorción (porque esta no se pudo remover en el lavado o regeneración) y dividirla entre el volumen de resina utilizado en la corrida. (Experimento 2, muestra 1)

$$Cap_{Max \text{ resina}} = M_{Ge \text{ adsorbido}} + M_{Ge \text{ no lavada}} \quad (A-17)$$

Donde $Cap_{Max \text{ resina}}$ es la capacidad máxima de la resina en mg/mL, $M_{Ge \text{ adsorbido}}$ la cantidad de germanio que se adsorbió durante la corrida por mL de resina [mg/mL] y $M_{Ge \text{ no lavada}}$ es la cantidad de Ge que no se pudo remover de la resina en el paso de lavado anterior por mL de resina [mg/mL].

Del experimento 1 en 300 mL de resina quedaron 47.97 mg de Ge que no se pudieron remover del paso de lavado (esto se explica a continuación). Para la muestra 1 del experimento 2 se utilizaron 100 mL de resina, los cuales adsorbieron (explicación anterior) 52.88 mg de Ge. Lo que resultaría que se encontró que la resina tiene una capacidad máxima de:

$$Cap_{Max\ resina} = M_{Ge\ adsorbido} + M_{Ge\ no\ lavada} \quad (A-18)$$

$$Cap_{Max\ resina} = \frac{52.88\ mg}{100\ mL} + \frac{47.97\ mg}{300\ mL} = 0.69\ \frac{mg}{mL} \quad (A-19)$$

Resina B (S-957)

Del experimento 11. Se sumó todas las masas de material lavado de la resina de cada una de las 7 etapas. Los números a continuación se obtuvieron a partir de los balances de la parte de lavado, los cuales se presentan en la siguiente sección, por lo que ahora no se explicará de donde provienen.

Las masas que se lavaron de la resina en este paso de varias etapas se obtuvieron de la tabla 53 de este trabajo.

De la tabla 53:

Muestra	e1	e2	e3	e4	e5	e6	e7
Volumen resina [mL]	50	50	50	50	50	50	50

Cantidad desorbida	96.4	84.2	74.6	50.4	41.9	62.4	20.4
[mg]							
mg de masa lavada							
por mL de resina	1.93	1.68	1.49	1.01	0.84	1.25	0.41
[mg/mL]							

$$M_{IM \text{ total lavada}} = \sum_{i=1}^7 M_{IM_i \text{ lavada}} \quad (\text{A-20})$$

Donde M_{IM} es la cantidad de masa de los iones metálicos lavada o desorbida de la resina sin el germanio en mg.

$$M_{IM \text{ total lavada}} = 96.4 \text{ mg} + 84.2 \text{ mg} + 74.6 \text{ mg} + 50.4 \text{ mg} + 41.9 \text{ mg} + 62.4 \text{ mg} + 20.4 \text{ mg} = 430.3 \text{ mg}$$

(A-21)

$$Cap_{Max \text{ resina}} = \frac{M_{IM \text{ total lavada}}}{V_{resina}} \quad (\text{A-22})$$

$$Cap_{Max \text{ resina}} = \frac{430.3 \text{ mg}}{50 \text{ mL}} = 8.61 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (\text{A-23})$$

Como se sabía que todavía quedaba algo de material en la resina, sin embargo esta cantidad era algo despreciable se determinó en aumentar un 2% a la capacidad de la resina. Lo que daría que la capacidad máxima de la resina fuera 8.72 mg/mL.

Lavado

La siguiente explicación aplica a todos los cálculos realizados para las etapas de lavado de la resina de la resina A (D-4606) y de regeneración (lavado) de la resina B (S-957).

El lavado en esta corrida ocurrió con la suma de las resinas de las tres muestras de este mismo experimento. En cada muestra se utilizó 100 mL de resina seca, por lo que en total se trabajó con 300 mL de resina. Para lavar se utilizaron 650 mL de NaOH 3M.

Para calcular la cantidad de germanio lavado de la resina se utilizó la siguiente ecuación, a partir de la concentración de Ge obtenida de los análisis (20.28 mg/L de Ge):

$$M_{Ge \text{ lavado}} = C V \quad (\text{A-24})$$

$$M_{Ge \text{ lavado}} = \left(20.00 \frac{mg}{L}\right) (0.650 L) = 13.00 mg \quad (\text{A-25})$$

Para calcular la cantidad de metaloide que quedó en la resina después del lavado y el % de recuperación del lavado se requirió del siguiente procedimiento:

$$M_{Ge \text{ inicial en resina}} = M_{Ge \text{ lavada}} + M_{Ge \text{ final en resina}} \quad (\text{A-26})$$

Despejando $M_{Ge \text{ adsorbida}}$:

$$M_{Ge \text{ final en resina}} = M_{Ge \text{ inicial en resina}} - M_{Ge \text{ lavado}} \quad (\text{A-27})$$

Donde M_{Ge} es la masa de germanio;

La masa inicial en resina es la suma de las masas de las 3 muestras de Ge adsorbidas en el paso de adsorción, las cuales son:

$$\text{Muestra 1: } M_{Ge \text{ adsorbido}} = 28.18 \text{ mg};$$

$$\text{Muestra 2: } M_{Ge \text{ adsorbido}} = 21.47 \text{ mg};$$

$$\text{Muestra 3: } M_{Ge \text{ adsorbido}} = 11.27 \text{ mg};$$

$$\text{Total: } M_{Ge \text{ total adsorbido}} = M_{Ge \text{ inicial en resina}} = 60.92 \text{ mg};$$

por lo tanto:

$$M_{Ge \text{ final en resina}} = 60.92 \text{ mg} - 13.00 \text{ mg} = 47.97 \text{ mg} \quad (\text{A-28})$$

El porcentaje de recuperación quedaría:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{M_{Ge \text{ lavado}}}{M_{Ge \text{ inicial en la resina}}} \times 100\% \quad (\text{A-29})$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{13.00 \text{ mg}}{60.92 \text{ mg}} \times 100\% = 21.34\% \quad (\text{A-30})$$

Capacidades de lavado.

Resina A (D-4606)

Sobre cuales era la manera más eficiente de lavar la esta resina para utilizarla en la proposición del proyecto, se tomó en cuenta el mejor experimento de lavado y simplemente se determinó la cantidad de NaOH que se tenía que utilizar para 1 L de resina el cual se encontraba conteniendo la capacidad máxima de germanio. La concentración de este material se propuso más alto, para intentar lograr un mejor

rendimiento, sin embargo ya no se hicieron experimentos de este tipo y es por esto que el rendimiento de esta etapa se dejó en 77%.

Resina B (S-957)

Esta capacidad se determinó de diferente manera. Se siguió el procedimiento utilizado en el experimento 11, sin embargo en el experimento 10 se determinó que una solución 30% (v/v) de HCl 2.5 unidades de volumen de solución contra una unidad de volumen de resina, remueve 40% más material que una solución 50% (v/v) de HCl 2 unidades de volumen de solución una unidad de volumen de resina y remueve 12% más material que una solución 50% (v/v) de HCl 2.5 unidades de volumen de solución contra una unidad de volumen de resina. Por lo que los resultados de regeneración obtenidos del experimento 11 se multiplicaron por 1.4 para transponerlos a la solución de HCl 30% (v/v).

Proposición del proyecto

La manera de proposición de ambos de los proyectos fue similar, a partir de las conclusiones hechas en los análisis de resultados se planteo la forma de llevar a cabo cada uno de los procesos. Por la forma de trabajar de cada una de las resinas los procesos fueron ligeramente diferentes, sin embargo siguen el mismo principio: primero se lixivia una tonelada completa de material y luego poco a poco se trata el material con la resina en los diferentes tanques.

A partir de esta idea de proceso se propuso simplemente una cantidad de resina que debía contener cada tanque y a partir de las conclusiones obtenidas durante la investigación se determinó la cantidad de materias

primas y tiempo que se iban a tomar para procesar una tonelada de material. Se tenía la idea de procesar aproximadamente 3 toneladas de material por mes.

Los cálculos que explican la forma de cómo se hicieron todos estos procedimientos se explican para la resina A (D-4606) para una tonelada de material.

Lixiviación:

De las conclusiones de esta etapa se obtuvo que el paso tuviera un rendimiento del 85%. La concentración promedio de Ge del material era de 0.5% y la humedad del material era del 50%. Por lo tanto se obtiene que la solución contiene 2.125 kg Ge.

$$M_{total\ Ge} = M_{material} Hum_{material} Conc_{Ge} Rendimiento_{lixiviación} \quad (A-31)$$

Donde $M_{material}$ es la masa de material utilizado, $Hum_{material}$ es porcentaje de humedad del material y $Conc_{Ge}$ es la concentración de germanio del material.

$$M_{total\ Ge} = (1000\ kg)(0.5)(0.005)(0.85) = 2.125\ kg\ ge \quad (A-32)$$

Para tratar todo este material, teniendo en cuenta nuestras conclusiones, se requerirá de 600 L de ácido sulfúrico concentrado y 100 L de agua, resultado aproximadamente 2000 L de la solución verdosa de lixiviación, si no se alcanzaron los 2000 L se agrega agua hasta esta cantidad. Entonces la concentración final de Ge de la solución sería:

$$C = \frac{M}{V} \quad (\text{A-33})$$

$$C = \frac{2.125 \text{ kg de GE}}{2000 \text{ L de solución}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ de Ge} \quad (\text{A-34})$$

La cantidad de Ge que se obtendrá al final de todo el proceso se obtiene mediante la multiplicación del rendimiento de cada etapa por donde el germanio pasa, por ejemplo para la resina A, el germanio pasa por dos procesos después de la lixiviación, la adsorción (intercambio iónico) y el lavado, los rendimientos respectivos de estas dos etapas son 98% y 77%, en cambio para la resina B el Ge sólo pasa por un proceso, el de adsorción el cual se predijo que en términos del Ge se tendría un rendimiento del 95%.

Entonces, siguiendo nuestros cálculos, al final del proceso podríamos recuperar:

$$M_{\text{Tot final Ge}} = M_{\text{total Ge}} \times \text{Rendimiento}_{\text{adsorción}} \times \text{Rendimiento}_{\text{lavado}} \quad (\text{A-35})$$

$$M_{\text{Tot final Ge}} = (2.125 \text{ kg})(0.98)(0.77) = 1.60 \text{ kg de Ge} \quad (\text{A-36})$$

Esta es la cantidad de Ge que generaría nuestros ingresos.

Adsorción:

Ahora se explicará cómo se le hizo para determinar el tratamiento de estos 2000 L de solución. Se menciona en el trabajo que este paso para esta resina no requiere de solución de neutralización.

Para la resina A se propuso usar en cada tanque 100 L de resina seca. Cada mL de resina puede contener 0.69 mg de Ge, por lo tanto 100 L pueden contener:

$$M_{Ge_{100L\ resina}} = Cap_{\max\ resina} V_{resina} \quad (A-37)$$

$$M_{Ge_{100L\ resina}} = \left(0.69 \frac{mg}{mL}\right) (100\ L) = 69\ g\ de\ Ge \quad (A-38)$$

Si la solución tiene una concentración de 1 g/L de Ge se requerirían de 69 L de solución para los 100 L de resina en cada tanque.

Para adsorber todo el 98% (por el rendimiento de la etapa) de los 2.125 kg de Ge de los 2000 L de la solución de lixiviación requiero de:

$$NR_{adsorción} = \frac{M_{total\ Ge} \times Rendimiento_{adsorción}}{M_{Ge_{100L\ resina}}} \quad (A-39)$$

Donde NR es el número de veces que se tiene que repetir el paso de adsorción para procesar todo el Ge de la solución.

$$NR_{adsorción} = \frac{(2.125\ kg\ de\ Ge)(0.98)}{0.069\ kg\ de\ Ge} = 30\ repeticiones \quad (A-40)$$

La duración de esta etapa es de 2 horas, al igual que la de lavado y la regeneración., por lo que suman un total de 6 horas, más el tiempo que se tarda entre cada etapa, se puede lograr que cada tanque haga un ciclo completo durante un turno de 8 horas. Al haber 2 turnos diarios se puede lograr que en total se realicen 6 repeticiones del ciclo diarias. Lo que generaría que en 5 días se trate 1 tonelada de material, pensando

que un mes, tiempo en el cual se tiene pensado llevar a cabo el estudio, tiene 22 días hábiles, se determina que durante este tiempo se puede tratar 3 toneladas de material y hacer la lixiviación correspondiente.

Otro punto de vista para tratar esto es el siguiente. Para adsorber los 2.125 kg de Ge se requiere de 30 repeticiones de un tanque que contiene 100 L de resina, lo que nos lleva a determinar que para tratar todo el material se necesita de un poco más de 3000 L de resina (3079 L).

Lavado:

Como ya se dijo, este paso dura el mismo tiempo que el anterior y durante la producción se llevará a cabo a la par de los otros procesos. De las conclusiones de la experimentación se definió que para tratar 300 mL de resina que contiene por mL 0.69 mg de Ge, se requiere de 1 L de NaOH 4.5M. En los 300 mL de resina habrá 207 mg de Ge y en 1000 mL de sosa a esa concentración habría:

$$C = \frac{M_{NaOH}}{V} \quad (A-41)$$

$$M_{NaOH} = C V \quad (A-42)$$

$$M_{NaOH} = \left(5 \frac{mol}{L}\right) (1L) = 5 mol_{NaOH} * 40 \frac{g}{mol} NaOH = 200 g NaOH \quad (A-43)$$

Entonces por mol de NaOH podemos tratar 60 mL de resina. Para tratar los 3079 L de resina de todo el lote requeriría de 51,316.7 moles de NaOH que dividiendo entre el peso molecular del hidróxido serían

1,231.8 kg de NaOH. Entonces requeriríamos de 10,200 L de agua. Por tanque requeriremos de 333.3 L de NaOH 5M.

Regeneración:

Este paso simplemente requirió de una multiplicación de la conclusión que se obtuvo de la experimentación. Se requieren de 250 mL de H_2SO_4 concentrado por 1 L de resina seca, por lo tanto para nuestro tanque de 100 L se requerirán de 25 L de ácido, y para todo el proceso (30 repeticiones) se requerirán de 750 L de ácido.