

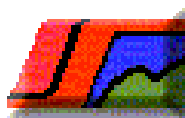
República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia – Electromecánica
Carrera Metalurgia

Recuperación de metales de la solución débil de la Tecnología Carbonato Amoniacal mediante el Intercambio Iónico.

Yunaydi Paumier Castañeda

Curso 2006- 2007

Año 49 DE LA REVOLUCIÓN



Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
“Dr. Antonio Núñez Jiménez”
Facultad Metalurgia – Electromecánica
Especialidad Metalurgia

Trabajo de Diploma

*Recuperación de metales de la solución débil
de la Tecnología Carbonato Amoniacal
mediante el Intercambio Iónico.*

Autor: Yunaydi Paumier Castañeda

*Tutores: Ing. Airem Anisley Garbey Frómeta
Dr.c. Amaury Palacios Rodríguez*

Curso 2006- 2007

Año 49 DE LA REVOLUCIÓN

DECLARACION DE AUTORIDAD

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

Firma del Diplomante

Firma del Tutor

Firma del Tutor

Julio del 2007

Agradecimientos

A través de este trabajo hago constar mis mayores agradecimientos:

➤ *A mis tutores Airem Garbey Frómeta y Amaury Palacios Rodríguez por su ayuda y colaboración en la realización del mismo.*

➤ *A mis padres Noris Delgado Miranda y Rubildo Cobas Acosta por su apoyo y confianza en toda mi etapa de estudiante.*

➤ *A todos los profesores del Departamento de Metalurgia y Química que me han ayudado.*

➤ *A los compañeros Osbel Pineda, Uliser Romero, Alberto Gamez, Juan R. Serrano, Betania, Nohelvis, Lourdes, por su colaboración.*

- *A mi novio Eduardo Vázquez Rojas por su apoyo y ayuda.*
- *A mis amigos y compañeros de aula: Anali Medrano, Harmel , Degnier, Yennis, Yuriannis, José Ángel, Ramón, Yulia, Yaquelín, Yadira por su apoyo y ayuda en la tesis y en el transcurso de mis estudios universitarios.*
- *A mi prima Liuba por su apoyo en la realización del mismo.*
- *A toda mi familia en general.*
- *A todos los que de una forma u otra han tenido que ver en la realización de este trabajo.*
- *A la Revolución y a Fidel, por permitirme realizarme hoy como profesional.*

Dedicatoria

Dedico sinceramente este trabajo a:

- *A mis padres Noris Delgado Miranda y Rubildo Cobas Acosta que tanto se han esforzado por mí y siempre me han brindado su apoyo.*
- *A mi novio Eduardo Vázquez Rojas que me ha apoyado en los momentos difíciles.*
- *A toda mi familia y amigos.*
- *A todas las personas que me quieren y desean lo mejor para mí.*

Resumen

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

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

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

Summary

This work is made with the objective to determine the regularities physical-chemistries of the process of ionic interchange with resins that allow to recover metals contained in the weak liquor of the Ernesto “Che” Guevara Company on laboratory scale, the methodology used for this aim is the Complete Factorial Method because with him the influence of the present parameters in the process can be determined, taking for it 2 levels and 2 factors (Temperature and Flow of solution).

A statistical analysis was made, with the objective to obtain a regression model that is adapted to the parameters of study in the investigation.

One analyzed the influence of the temperature and the flow of solution in the process of ionic Interchange, being demonstrated the dependency that has the percentage of extraction with these factors, in addition obtained high metal extractions with the resin used in the investigation.

Índice

Introducción General	1
Capitulo I. Estado del arte	
I.1- Antecedentes	7
Capitulo II. Metodología de experimentación	
II.1- Preparación del licor residual para el proceso de intercambio iónico	17
II.2 - Preparación de la resina de intercambio iónico	17
II.3- Diseño factorial completo	18
II.4- Descripción de la instalación usada para el intercambio iónico	20
II.5- Materiales de la investigación	23
II.6- Instrumentos de la investigación	23
II.7- Ecuación de los % de extracción para los metales estudiados	23
II.8 - Técnica de análisis usada	24
II.9- Metodología para la determinación del modelo estadístico-matemático	25
Capitulo III. Análisis de los resultados	
III.1- Modelación estadística-matemático	30
III.2- Influencia de la temperatura en el proceso de Intercambio iónico	35
III.3- Influencia de la temperatura en el proceso de Intercambio iónico	37
III.4- Comportamiento de las extracciones en níquel, cobalto y cinc	40
III.5- Valoración económica	41
III.6- Valoración ambiental	42
Conclusión General	44
Recomendaciones	45
Bibliografía	46

Introducción

Existen diversidad de procesos que se utilizan en la metalurgia para el desarrollo de la industria, como son los procesos hidrometalúrgicos, que consisten en la extracción (lixiviación) de los metales de los minerales, concentrados, semiproductos y desperdicios de fabricación al tratarlos con soluciones acuosas de reactivos químicos. Se emplean ampliamente en la producción de una serie de metales: cinc, oro y metales del platino, cobre, níquel, cobalto, aluminio (la obtención de alúmina), uranio, tungsteno, molibdeno, tantalio, niobio, vanadio, verilio, metales de tierras raras y muchos otros metales raros.

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

En la lixiviación se hace pasar los elementos útiles del sólido hacia la fase acuosa de manera selectiva, mientras que en la electrólisis se descompone químicamente una sustancia ionizada mediante una corriente eléctrica. Además a través de la sedimentación se pueden separar metales que se realiza mediante el desplazamiento mecánico de las fases. En la cementación ocurre el desplazamiento de los metales de las soluciones, mediante la reacción electroquímica que ocurre entre el metal -cementador y el ión de metal que se desplaza. Además se puede llevar a cabo la separación y precipitación de metales mediante la reducción con hidrógeno.

También algunas sustancias sólidas (ionitos), tienen capacidad de absorber iones del mismo signo cuando se ponen en contacto con una determinada solución, realizándose de esta forma la separación de metales mediante el intercambio iónico.

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

El orden económico mundial de hoy día exige de los países un incremento en la eficiencia de su economía con el objetivo esencial de elevar su nivel competitivo y con ello conquistar un espacio en el mercado mundial. En nuestro país la industria metalúrgica del níquel desempeña una ardua labor en este sentido debido a que su objetivo específico es elevar en cada una de sus industrias la productividad y la eficiencia, constituyendo estas la primicia esencial de cualquier institución del país.

El desarrollo de tecnologías para procesar, comercializar o disminuir el impacto ambiental que ocasionan los residuales sólidos y líquidos que se generan de las plantas de níquel constituyen una deficiencia en el grupo empresarial Cubaníquel.

Nuestro país ocupa un lugar cimero en las reservas mundiales de minerales lateríticos de níquel con 15 - 25 mil millones de toneladas después de Australia, Nueva Caledonia, Filipinas e Indonesia. Estos minerales están caracterizados por una distribución desigual de los valores metálicos en las distintas capas que

componen el perfil ferruginoso, por lo que las tecnologías diseñadas para el procesamiento de estas menas no logran un aprovechamiento racional de las mismas, debido a que se generan grandes volúmenes de residuales de los procesos mineros y tecnológicos.

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

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

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

En la planta de lavadero, el licor de rebozo de los sedimentadores (licor débil) sale con bajas concentraciones de metales, este se vuelve a recircular al proceso ocasionando un mayor consumo de energía, constituyendo a su vez un gasto innecesario al proceso. En este trabajo se analiza la posibilidad de utilizar las resinas de intercambio iónico como vía para recuperar los metales presentes en el licor, con lo que se lograría mitigar los gastos económicos que el mismo traería para el proceso.

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

Problema científico: Desconocimiento de las regularidades físico – químicas del proceso de intercambio iónico para la recuperación de los metales contenidos en el licor débil de la Empresa Ernesto Che Guevara.

Objeto de estudio: El proceso de intercambio iónico.

Objetivo: Determinar las regularidades físico-químicas del proceso de intercambio iónico que permitan recuperar los metales contenidos en el licor débil de la Empresa Ernesto Che Guevara.

Hipótesis: Si se determinan las regularidades físico-químicas del proceso de intercambio iónico del licor débil de la tecnología carbonato amoniacal, entonces se podrá recuperar los metales presentes en el mismo de forma eficiente.

Campo de acción: Transformaciones físico - químicas que transcurren durante el proceso de intercambio iónico.

Objetivos específicos:

- ↗ Caracterizar la resina y el licor.
- ↗ Realizar la experimentación.
- ↗ Determinar las regularidades físico - químicas del proceso de recuperación de metales.
- ↗ Obtener el modelo estadístico del proceso de Intercambio iónico.
- ↗ Determinar los parámetros tecnológicos del proceso de intercambio iónico.

Tareas:

- ↗ Caracterización de la solución a tratar.

- ↗ Caracterización de la resina a emplear.
- ↗ Diseño experimental.
- ↗ Obtención del modelo estadístico.
- ↗ Determinación de los parámetros tecnológicos.
- ↗ Influencia de los principales parámetros tecnológicos.

Metodología de la investigación:

Después de la realización de una amplia búsqueda bibliográfica acerca de los antecedentes y actualidad del proceso de intercambio iónico, se aplica para la realización de los experimentos el método factorial completo con el objetivo de poder investigar la influencia de los parámetros presentes en el proceso, este método a su vez nos permite combinar las principales variables que intervienen en el proceso; los resultados obtenidos son sometidos a un tratamiento estadístico auxiliados por métodos computacionales (Microsoft Excel) para determinar la influencia de los principales parámetros que intervienen en el proceso. Se realizó en la última etapa de la investigación una valoración económica y ecológica del proceso de intercambio iónico.

Los aportes que se esperan obtener del presente trabajo son:

En lo científico:

- ↗ Modelo estadístico del proceso de intercambio iónico a través de resinas de intercambio iónico.
- ↗ Regularidades físico-químicas del proceso de intercambio iónico para la recuperación de metales contenidos en el licor residual.

En lo económico:

- ↗ Proponer una vía que permita la recuperación de metales valiosos aprovechando el licor débil de la Empresa Ernesto Che Guevara a través del proceso de intercambio iónico.

En lo tecnológico:

- ⇒ Proponer parámetros tecnológicos que permitan el incremento de la recuperación de los metales.
- ⇒ Influencias de los parámetros tecnológicos en el proceso de intercambio iónico.

En lo social:

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

En lo ecológico:

- ⇒ Disminución del impacto ambiental.

CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE

Introducción

En este capítulo se realiza la búsqueda bibliográfica referente al proceso de intercambio iónico con el fin de definir las condiciones bajo las cuales se ha llevado a cabo el proceso en investigaciones precedentes, para de esta forma poder realizar nuestra investigación.

I.1- Antecedentes

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

El intercambio iónico fue descubierto por Spence, Thompson y Way en 1850 y aplicado por Gans en la eliminación del hierro y magnesio del agua y posteriormente en el tratamiento de residuales.

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

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

Otro método reciente fue desarrollado por Motomura utilizando un polímero emulsionado con jabón, el agua cae en la precipitación en forma de resina no soluble formando un compuesto de jabón con iones metálicos logrando altos porcentos de extracción de zinc, plomo y cadmio. Este método es recomendable porque nos da la posibilidad de recuperar altos porcentos de metales tales como el zinc, plomo y cadmio, además no es muy costoso si lo comparamos con otros métodos utilizados para la recuperación de metales.

Granda y colaboradores realizaron un estudio para la separación por vía hidrometalúrgica de los distintos metales que componen los sulfuros mixtos de Ni y Co, ya sean obtenidos en un proceso de lixiviación ácida, precipitado en medio amoniacal o naturales, requiriendo estos una disolución previa para poder separarse. La remoción de los principales componentes se realizó mediante extracción con Lix-64N en keroseno de aviación.

Otros autores como Mindler y Gilwood plantean para el tratamiento de aguas residuales donde las concentraciones de Ni y Co se encuentran entre 0.1-1 Kg/m³ de residual, la utilización de resinas catiónicas débiles (carboxílicas) en forma sódica o cálcicas. Este método nos brinda la posibilidad de tratar aguas residuales con resinas carboxílicas, presentando gran selectividad por el Ni, Co, Zn y Cu en soluciones débilmente ácidas y se han demostrado la recuperación de estos metales incluso en soluciones que contienen grandes cantidades de Ca, Na y Mg.

Es habitual el empleo de intercambiadores de iones en las plantas de tratamiento de metales preciosos en las plantas de recubrimiento electrolítico que emplean disoluciones de metales como plata, oro, estaño, etc.

El tratamiento de las aguas residuales de Ni usando resinas catiónicas fuerte en ciclo hidrogeniónico ha sido estudiado por Weiner y Vázquez en residuales de los baños de decapado de acero. Weiner plantea la utilización de los efluentes de la regeneración de las resinas que se obtienen en forma de sulfato de Ni reincorporándose estos al baño. En este proceso los mayores problemas

son ocasionados por exceso de regenerantes (H_2SO_4) requerido para la regeneración, sin embargo a veces es usado este para el mantenimiento del pH en la disolución de la planta y el resto es neutralizado con carbonato de Ni.

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

Verner B., Russell P, 1978, utilizan una resina de intercambio iónico para recuperar el níquel y cobalto de una solución; la resina tiene grupos funcionales ácidos aminocarboxílicos para cargar selectivamente el níquel, quedando cargada de este y agotada en cobalto. Además aplican este proceso para la recuperación del cobre y del cinc de la solución. Pero a diferencia nuestra utilizan un pH ácido ajustándolo a un valor entre 3 y 6.

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

Rodríguez Fuentes G., 1987, comprobó la efectividad de la clinoptilolita (CLI) cálcica del yacimiento Tasajeras (Cuba) para remover y recuperar por

intercambio iónico, Ni, Co y NH_4 de residuales líquidos de carácter carbonato-amoniaco de la Industria Cubana del Níquel.

Gans, 1905, demostró que tanto los silicatos de aluminio naturales como los sintéticos son capaces de ablandar el agua y extraer el Fe y Mg de la misma. El proceso consiste en agua que pasa conteniendo iones de dureza, mayormente calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) a través de una columna conteniendo una resina de intercambio ácido de catión en forma de sodio (Na^+) (por ejemplo, los cationes intercambiables son sodio). Los iones de calcio y magnesio son intercambiados por un número equivalente de iones de sodio.

Oropesa Rodríguez I., de las Pozas Suárez A. Martín Campos M., 1983, realizan una investigación sobre la influencia de algunos factores sobre la capacidad útil de la resina catiónica débil Wafatit CA-20; analizan la variación de ésta cuando se varía la carga específica del agotamiento y el nivel de regeneración a una concentración de H_2SO_4 fija. Determinaron experimentalmente la concentración adecuada de H_2SO_4 y el tiempo que debe estar pasando el ácido a través de la resina para extraer la máxima concentración de Ca^{2+} y dureza total. No tienen en cuenta el factor flujo, para activar la resina utilizan H_2SO_4 mientras que en nuestra investigación se utilizó HCl a 9 mol/L.

Labadie M. Juan, 1984, realizó un análisis detallado del proceso de intercambio iónico con soluciones sintéticas de níquel y cobalto en concentraciones y valores de pH semejantes a las aguas residuales de la fábrica Pedro Soto Alba, para lo que se empleó resina catiónica fuerte (Wofatit KPS) y el estudio se realizó con cola y coral, lográndose los mejores resultados para el proceso realizado con coral debido a que con este se logra disminuir el nivel de contaminación de las aguas vertidas por la industria ya que se logran extracciones de metal a pH = 3.5. A pesar de que obtuvieron buenos resultados no tienen en cuenta los daños naturales, pues al utilizar el coral provocan un deterioro ecológico del ecosistema. A diferencia de nuestra investigación utilizan un pH ácido.

Andrews, R.D., 1991, estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), por combinación de procesos de precipitación-

neutralización con intercambio iónico con clinoptilolita (CLI) natural sódica (CLI-Na), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado, USA. Los resultados demuestran como la eliminación de los metales se verifica fundamentalmente por intercambio de los iones Na^+ . En la disolución se incrementa considerablemente el contenido de Na^+ y ligeramente el de K^+ , como prueba del intercambio de estos con los cationes de los metales pesados. El ion K^+ , se comporta de forma reversible en el intercambio. La remoción de estos metales pesados es lenta pero efectiva, presentándose los mejores resultados para el Cu, Zn y Cd con un 99,91% y para el Mn 60%. Pero a diferencia de nuestra investigación utilizan el proceso de intercambio iónico para una tecnología ácida.

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

Días Chabalina L., Ramírez P. M., 1991, estudiaron en disoluciones sintéticas la remoción, por intercambio iónico, de cationes de metales pesados (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}) típicamente presentes en residuales de talleres galvánicos,

usando zeolitas de diferentes yacimientos cubanos (Piojillo, San Cayetano, Tasajera y San Andrés). Los resultados permitieron establecer diferencias en la selectividad y capacidad de intercambio de los materiales zeolíticos naturales sin modificación de estos yacimientos. La mayor capacidad de intercambio de iones Ni y Zn la mostró la zeolita de clinoptilolita (CLI) cálcica del yacimiento San Cayetano, para el Cd y Cu la CLI-HEU cálcica del yacimiento Piojillo, mientras que para el Cr la de CLI sódica del yacimiento San Andrés.

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

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

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

a diferencia nuestra realizan la investigación para el licor ácido (WL) de la Empresa Pedro Sotto Alba.

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

Rendueles M., Fernández A., Hidalgo J., Díaz M., 1996, realizan el diseño y operación de un sistema de intercambio iónico de alimentación continua para el tratamiento de efluentes industriales, utilizando resina catiónica Lewatit S - 100. Pero esta investigación tiene una dificultad que se deriva de la gran concentración de las disoluciones que se introducen en el proceso, lo que provoca que se deba trabajar a condiciones bastantes extremas. No obstante, tomamos la temperatura utilizada en este trabajo como referencia para nuestra investigación.

Rodríguez Iznaga I., 1997, estudió a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}), presentes en los residuales líquidos de la Industria Cubana del Níquel, combinando procesos de precipitación de sulfuros con intercambio iónico usando clinoptilolita (CLI) del yacimiento Caimanes (Moa-Cuba) modificada a forma amónica (CLI-NH_4^+).

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

Willem P. C., Matt, 1997, utilizan la resina de intercambio iónico para recuperar selectivamente el níquel de una solución de biolixiviación, manteniendo un pH de 1 a 3. Pero a diferencia de nuestra investigación emplean el proceso para una tecnología ácida.

Mario James, 1998, utiliza el proceso de intercambio iónico para reducir la concentración del ion del metal en la solución de la salmuera. El método reduce

la concentración de los cationes polivalentes del metal tales como calcio, magnesio, hierro, níquel, y cromo en la solución de la salmuera que contiene un agente quelato del metal soluble en agua tal como gluconato del sodio. El método abarca sujetar la salmuera a un tratamiento primario, y después se reajusta la solución de la salmuera a un pH que se extiende cerca de 1.5 a 5.5, y la solución entra en contacto con la resina de intercambio iónico, a una temperatura de alrededor de 10 °C y 90 °C. No tienen en cuenta el factor flujo y trabajan a diferencia de nuestra investigación con un pH ácido.

Puente S Luis., en el 2002 realiza un estudio que enfoca la precipitación química seguido de un proceso de adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos mediante resinas de intercambio iónico. Se analizan las ventajas y factores que intervienen en el proceso en base a pruebas de laboratorio para escalamiento a procesos de flujo en trabajos futuros. Este trabajo tiene como limitante el encarecimiento de la investigación y el alto consumo de reactivo ya que en una primera etapa se trata el efluente por precipitación química con sulfuro de sodio y en una segunda etapa se hace pasar la solución por un sistema de intercambio iónico. Y además solo se centra en la recuperación de cobre, metal que no es producido en nuestro país.

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

Alfonso Héctor M., Pérez Ramos G., Díaz Alfonso I., Alba Delgado S. y de Armas y Leyva R., 2002, realizan un estudio de las resinas de intercambio iónico como sistemas para liberación prolongada con atención a los factores que afectan la formación de los resinatos o complejos fórmacoresina. También estudian la liberación de los principios activos a partir de los complejos y de las

formas terminadas que los contienen. Realizan una evaluación de los factores que afectan dicho proceso y las cinéticas a las que se ajusta. Además revisan las combinaciones de procesos tecnológicos (principalmente la formación de complejos iónicos y su recubrimiento) que potencian la utilidad de los resinatos para prolongar la liberación a través de mecanismos combinados de intercambio iónico y difusión a través de membranas. Sólo tienen en cuenta el proceso de intercambio iónico en dirección a la formación de los resinatos por lo que no se puede aplicar para la limpieza de licores reciclables.

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

Leyva Ramos R., Castillo Medellín A., Guerrero Coronado M., Berber Mendoza S., Aragón Piña, A., Jacobo Azuara A., 2005, estudian el intercambio iónico de plata en solución acuosa sobre Clinoptilolita. Los datos experimentales de las isothermas de intercambio de plata se obtuvieron en un intercambiador experimental de lote a diferentes valores de pH y a diversas temperaturas. A pH de 3.5 y 7 la capacidad de la Clinoptilolita para intercambiar plata depende levemente del pH. Se investigó el efecto de la temperatura en la isoterma de intercambio, la capacidad de intercambio no varió significativamente aumentando la temperatura de 25 a 35 °C, pero aumentó alrededor de 1.5 veces cuando la temperatura se redujo de 25 a 15 °C.

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

Conclusión del capítulo.

Los estudios e investigaciones mencionadas anteriormente no ofrecen una solución integral a la separación de metales presentes en el licor débil de la Empresa Ernesto Che Guevara por el método de Intercambio iónico con resinas.

CAPÍTULO II. *METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN.*

Introducción

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

II.1- Preparación del licor residual para el proceso de intercambio iónico.

Para realizar los experimentos se tomó el licor débil de la planta de lavadero de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara, cuya composición química se muestra en la tabla 1.

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

Elementos	Ni	Fe	Co	Cu	Zn	Mg	Mn
Contenido (%)	2.0	1.7	1.55	0.31	0.06	7	0.02

Como se aprecia en la tabla 1, en este licor débil se encuentran presentes 7 elementos metálicos de los cuales el de mayor contenido es el Ni que a su vez junto con el Co constituyen los principales metales analizados en la investigación.

II.2 - Preparación de la resina de intercambio iónico.

Para realizar los experimentos correspondiente a la investigación se utilizó una resina catiónica de tipo AMBERLITE IR-120, esta a su vez hay que someterla a un proceso de activación antes de llevar a cabo las pruebas, con el objetivo

esencial de que se encuentre apta para recuperar todos los metales que se encuentran en solución.

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

1. Se vierte a la columna la cantidad de resina prefijada para el proceso.
2. Se hace pasar lentamente a través de la resina ácido clorhídrico (HCL) a una concentración de 9 mol/L; mantenerlo 15 min y dejarlo gotear, quedando la resina en forma H +,
3. Se lava la resina varias veces con agua destilada hasta que el liquido que fluya no contenga más ácido libre (Se prueba con un papel indicador hasta que quede un color amarillo).
4. Se obtiene la resina lista para la extracción de cationes

II.3- Diseño factorial completo.

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

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

La metodología empleada para el diseño de los experimentos fue la de factorial completo, debido a que con este método estadístico podemos determinar la influencia de los parámetros presentes en el proceso, y además realizar todas las posibles combinaciones entre las variables de estudio que se analizan con los niveles escogidos para llevar a cabo la experimentación.

El número de pruebas a realizar depende del número de niveles y del número de factores para los que se va a realizar la experimentación. Se tomaron 2 niveles y

2 factores, por lo que el número de experimentos se determina por la expresión siguiente:

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

$$N = 2^2$$

$$N = 4$$

Donde:

N: número de experimentos.

n: número de niveles

θ : número de factores.

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

Tabla 2. Niveles para la planificación de los experimentos.

Variables	Nivel Mínimo	Nivel básico	Nivel máximo
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), x1	30	35	40
Flujo (L/h),x2	0,5	0,75	1

En la investigación tomamos la temperatura superior a 30°C porque según Rendueles M., Fernández A., Hidalgo J., Díaz M., 1996, si se produce un enfriamiento de la temperatura las sales precipitan obstruyendo los conductos, apelmazando las resinas y haciendo que las lengüetas de las electroválvulas no cierren, produciéndose fugas que provocarían la mezcla de los flujos. Y además estos valores son asumidos de acuerdo a las condiciones industriales reales de temperatura del licor débil, que oscila entre 38 y 41°C .

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

Tabla #3. Matriz codificada del diseño experimental.

Nº de experimentos.	X_1	X_2
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-

Tabla # 4. Matriz del diseño experimental.

Nº de experimentos.	T ($^{\circ}\text{C}$)	F (L/h)
1	40	1.0
2	30	1.0
3	40	0.5
4	30	0.5

II.4- Descripción de la instalación usada para el intercambio iónico.

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

La instalación en la cual se desarrolló la experimentación consta de una columna de vidrio donde se lleva a cabo el proceso de Intercambio iónico con su respectiva válvula de control de flujo, un recipiente receptor, y la base de la instalación según se muestra en la Fig. 1.

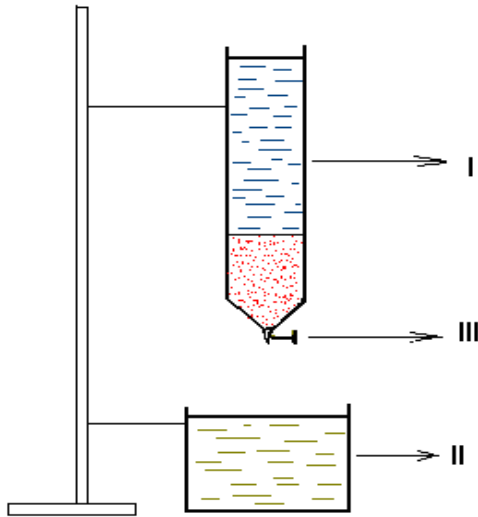


Fig. 1. Esquema de la instalación para el proceso de intercambio iónico.

Donde:

I – Columna de Intercambio iónico; II– Recipiente receptor; III– Regulador de flujo.



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

Se comprueba el correcto funcionamiento del recipiente alimentador y la columna, se procedió a la preparación de la resina de Intercambio iónico a utilizar en las pruebas.

Pasos para cargar la columna:

1. Se endulza la columna con el licor débil que se va a emplear.
2. Se vierte la cantidad de resina prefijada para el proceso.
3. Se le adiciona la cantidad de licor débil que se va a someter al proceso de intercambio iónico.

Se abre la llave de control de flujo hasta regularlo, dando inicio de esta forma al proceso objeto de estudio en esta investigación.

A partir de este momento, se fija el tiempo y se toman muestras de solución cada 15 minutos por 1h; a cada muestra se le mide el pH y la temperatura con el objetivo de saber la variación de estos parámetros.

Las muestras que se obtienen durante la experimentación se envían al laboratorio con el fin de realizarle el análisis químico correspondiente (Absorción atómica).

Pasos para descargar la columna:

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

II.5- Materiales de la investigación.

- ✓ Resina AMBERLITE IR-120
- ✓ Licor débil de tercera etapa de la Planta de Lavadero
- ✓ Ácido clorhídrico (9 mol/L)
- ✓ Agua destilada

II.6- Instrumentos de la investigación.

- ✓ Columna de Intercambio iónico
- ✓ Plancha de calentamiento
- ✓ Veacker (800 mL)

- ✓ Volumétrico (50 mL)
- ✓ Termómetro
- ✓ Papel indicador
- ✓ Soporte
- ✓ Pinzas
- ✓ Nuez
- ✓ Reloj

II.7- Ecuación de los % de extracción para los metales estudiados:

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

Donde:

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

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

II.8 - Técnica de análisis usada.

Para analizar las pruebas obtenidas luego de haber realizado la experimentación se utilizó el análisis correspondiente a Absorción atómica.

➤Análisis químico por el método fotométrico (absorción atómica):

Este se basa en la absorción selectiva de radiaciones electromagnéticas de diversas regiones del espectro por el sistema homogéneo. Como resultado de la

absorción de radiación el cambio de energía del sistema es tan despreciable que generalmente no conduce a la alteración de la integridad de las moléculas de la sustancia absorbente. Cuando la fuente de radiación es específica de un elemento y utiliza la excitación por llamas donde se descompone la sustancia en átomos se denomina método espectrofotométrico de absorción atómica y Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

Este método de análisis químico se utilizó en la determinación de la composición química de los licores obtenidos en el proceso de intercambio iónico investigado.

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

Esta técnica se basa en el método fotométrico utilizando como elemento excitador de los átomos la inducción de una corriente de plasma, lo que motiva a ampliar el espectro de descomposición respecto al método de absorción atómica. Este análisis químico en la investigación se empleó para realizar el análisis de control de las muestras.

Este análisis se utilizó para los posteriores análisis y valoraciones del proceso de intercambio iónico.

II.9- Metodología para la determinación del modelo estadístico-matemático.

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

1. Metodología de la Modelación.

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

a) Por cada una de las filas se toman los valores dudosos, por apreciación del investigador (y^*).

b) Determinación del valor promedio (sin tener en cuenta el error)

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

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

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

d) Cálculo del valor del criterio t student.

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

e) Determinación de t_{tab}

Grados de libertad $f = n - 1$

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Suma de las dispersiones.

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

N: # de experimentos.

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

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

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

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

3- Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

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

b) Error de reproducibilidad.

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

c) Cálculo del criterio t student

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

d) Determinación t_{tab} ; $f = N (n-1)$; $\alpha = 0,05$.

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

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

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

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

Este cálculo es realizando los cálculos tomando los signos verticales de la matriz de experimentación.

La ecuación de regresión es:

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

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

a) Error de la prueba.

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

b) Cálculo del criterio t student.

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

c) Determinación t_{tab} ; $f = N (n-1)$; $\alpha = 0,05$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Dispersión de adecuación.

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

c) Se calcula el criterio de Fisher.

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

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

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

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

7.- Cálculo del coeficiente de correlación.

Prueba	$\bar{y}_i$	$\hat{y}_i$	$\left(\bar{y}_1 - \hat{y}_i \right)^2$	$y_G = \frac{\sum \bar{y}_i}{N}$	$\left(\hat{y}_1 - y_G \right)^2$
1					
2					
3					
N					
	$\sum \bar{y}_i =$		$\sum (1)^2$		$\sum (2)^2$

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

Los coeficientes de correlación pueden tomar los significados siguientes:

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

Conclusión del capítulo

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

CAPITULO III. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Introducción

En este capítulo se realiza un análisis de los principales resultados alcanzados en el proceso de separación de metales del licor débil de la Empresa Ernesto Che Guevara mediante las resinas de intercambio iónico.

III.1- Modelo estadístico – matemático

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

Los resultados obtenidos en el laboratorio se sometieron a un proceso de análisis con el fin de analizar la influencia de las variables seleccionadas en el

proceso de intercambio iónico sobre la extracción de los porcentajes de metales contenidos en el líquido débil de la planta de Lavadero.

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

En la tabla 5 se representa la matriz del diseño experimental.

Según los resultados experimentales se consideran que no hay resultados errados, como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 5. Matriz de experimentación.

Prueba	Variables		Respuestas	
	X1	X2	Y1	Y2
1	+	+	99.0	99,5
2	-	+	99.5	99.5
3	+	-	99.5	98.5
4	-	-	95,4	97.5

Y- extracción de las especies metálicas.

b) Determinación del valor promedio.

$$\bar{y}_1 = 99.25 \quad \bar{y}_2 = 99.5 \quad \bar{y}_3 = 99.0 \quad \bar{y}_4 = 96.45$$

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

$$S_1^2 = [(99.25 - 99.0)^2 + (99.25 - 99.5)^2] * \frac{1}{2-1} = 0.125$$

$$S_2^2 = [(99.5 - 99.5)^2 + (99.5 - 99.5)^2] * \frac{1}{2-1} = 0$$

$$S_3^2 = [(99 - 99.5)^2 + (99 - 98.5)^2] * \frac{1}{2-1} = 0.5$$

$$S_4^2 = [(96.45 - 95.4)^2 + (96.45 - 97.5)^2] * \frac{1}{2-1} = 2.205$$

a) Suma de la dispersión.

$$\sum_{i=1}^N S^2 = 0.125 + 0 + 0.5 + 2.205$$

$$\sum_{i=1}^N S^2 = 2.83$$

b) Cálculo del criterio de Cochran para cada fila.

$$G_{1cal} = \frac{0.125}{2.83} = 0.04 \quad G_{2cal} = \frac{0}{2.83} = 0 \quad G_{3cal} = \frac{0.5}{2.83} = 0.17 \quad G_{4cal} = \frac{2.205}{2.83} = 0.78$$

c) Determinación de G_{tab} grados de libertad y el nivel de significación

$$f_1 = n - 1 = 2 - 1 = 2 \quad f_2 = N = 4 \quad \alpha = 0.05 . \quad \text{Por lo que } G_{tab} = 0.9392$$

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

3- Cálculo de la dispersión de reproducibilidad.

$$S_y^2 = \frac{1}{4} * 2.83 = 0.7$$

a) Error de reproducibilidad.

$$S_y = \sqrt{0.7} = 0.8$$

b) Cálculo del criterio de t student.

$$t_{cal} = \frac{0.8}{0.7} = 1.14$$

c) Determinación de t_{tab}

$$f = N(n-1) \quad f = 4(2-1) \quad f = 8 \quad \alpha = 0.05 . \quad \text{Por lo que } t_{tab} = 2.132$$

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

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

$$b_0 = \frac{99.25 + 99.5 + 99 + 96.45}{4} = 98.55$$

$$b_1 = \frac{99.25 - 99.5 + 99 - 96.45}{4} = 0.58$$

$$b_2 = \frac{99.25 + 99.5 - 99 - 96.45}{4} = 0.83$$

$$b_{1,2} = \frac{99.25 - 99.5 - 99 + 96.45}{4} = -0.7$$

La ecuación de regresión es:

$$\xi = 98.55 + 0.58T + 0.83 F - 0.7 TF$$

Significado de los coeficientes de la ecuación de regresión.

T- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

F- Flujo de solución (L/h)

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

a) Error de la prueba.

$$S_p = \frac{0.8}{\sqrt{4 * 2}} = \frac{0.8}{\sqrt{8}} = 0.28$$

b) Cálculo del criterio t student.

$$t_{cal} = \frac{|b_0|}{S_p} = \frac{98.55}{0.28} = 351.9$$

$$t_{cal} = \frac{|b_1|}{S_p} = \frac{0.58}{0.28} = 2.07$$

$$t_{cal} = \frac{|b_2|}{S_p} = \frac{0.83}{0.28} = 2.96$$

$$t_{cal} = \frac{|b_{1,2}|}{S_p} = \frac{0.7}{0.28} = 2.5$$

c) Determinación de t_{tab}

$$f = N(n-1) = 4(2-1) = 4 \quad \alpha = 0.05 \quad \text{Por lo que } t_{tab} = 2.132$$

En b_2 y $b_{1,2}$ los $t_{calc} < t_{tab}$, por lo que estos coeficientes de la ecuación no son significativos y no son incluidos en la expresión. Por lo que el modelo estadístico matemático queda de la siguiente forma:

$$\xi = 98.55 + 0.58T$$

Es decir el principal parámetro que interviene en el proceso de separación de metales es la temperatura.

6- Control de adecuación de la ecuación de regresión.

$$\hat{y}_1 = 100.66 \quad \hat{y}_2 = 98.8 \quad \hat{y}_3 = 98.3 \quad \hat{y}_4 = 97.14$$

a) Dispersión de adecuación.

$$S_{adec}^2 = \frac{2}{4-2-1} [(100.66 - 99.25)^2 + (98.8 - 99.5)^2 + (98.3 - 99)^2 + (97.14 - 96.45)^2]$$

$$S_{adec}^2 = 2 * [1.99 + 0.49 + 0.49 + 0.48] = 6.9$$

b) Determinación de F_{tab}

$$f_1 = N-(n-1) \quad f_2 = N(n-1) \quad \alpha = 0.05 \quad \text{Por lo que } F_{tab} = 6.30$$

Se calcula el criterio de Fisher.

$$F_{cal} = \frac{6.9}{0.7} = 1.07$$

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

7- Cálculo del coeficiente de correlación.

Tabla 6. Valores para determinar el coeficiente de correlación

Prueba	$\bar{y}_i$	$\hat{y}_i$	$\bar{y}_i - \hat{y}_i$	$y_G = \frac{\sum y_i}{N}$	$\bar{y}_i - y_G$
1	99.25	100.66	-1.41		0.7
2	99.5	98.8	0.7		0.95
3	99	98.3	0.7		0.45
4	96.45	97.14	-0.69		-2.1
	$\Sigma \bar{y}_i = 394.2$		$\Sigma (-0.7)^2$	$y_G = 98.55$	$\Sigma (0)^2$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (-0.7)^2}{\sum (0)^2}} = \sqrt{1 - \frac{0.49}{0}}$$

$$R = 1$$

Por lo que podemos decir que existe una relación positiva.

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

III.2- Influencia de la temperatura en el proceso de Intercambio iónico

Analizando la influencia de la temperatura por medio de los gráficos mostrados a continuación, del comportamiento de diferentes metales como níquel, cobalto y cinc al ponerse en contacto el licor débil con la resina de intercambio iónico se

puede interpretar que la extracción de estos metales tiene dependencia con la temperatura.

En la fig. 3. se muestra que a temperatura ambiente (30°C) se extrae hasta un 99 % de níquel para un tiempo de 15 minutos, mientras que a ese mismo tiempo con el aumento de la temperatura hasta 40°C la recuperación es de 99.5 %, se recupera la misma cantidad de metal al variar la temperatura por lo que no es necesario aumentar esta, ahorrando de esta manera gastos de energía para el proceso.

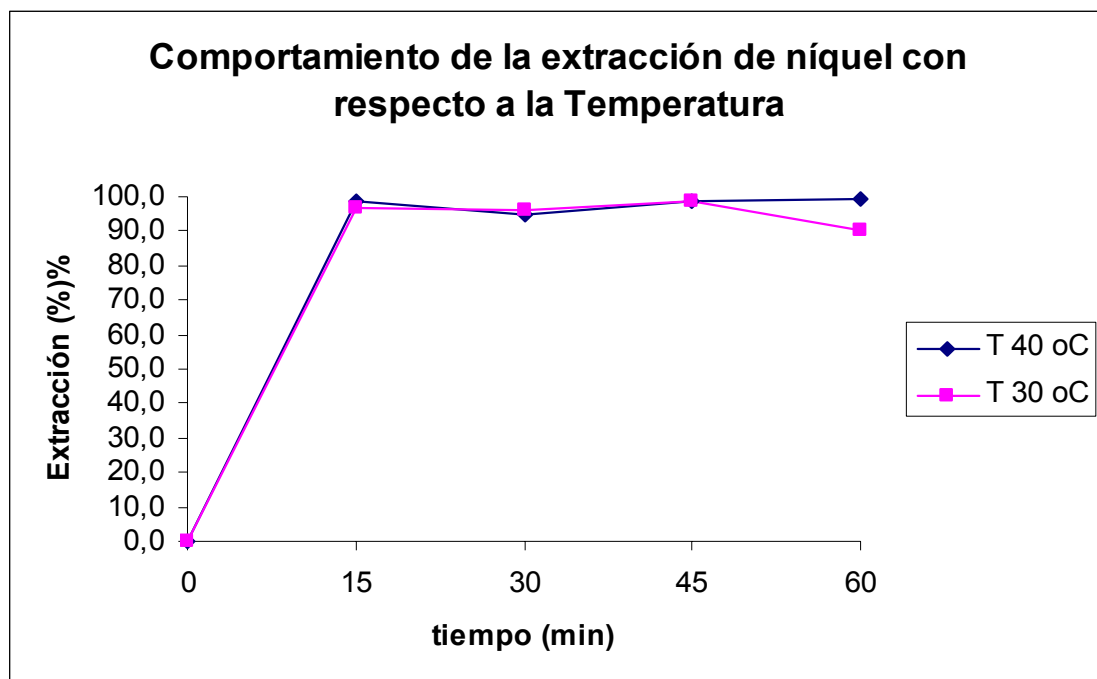


fig. 3. Extracción de níquel en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

En este gráfico se observa un crecimiento brusco de la recuperación del metal durante los primeros 15 minutos, luego la misma se mantiene constante, existe una disminución en las extracciones de níquel a partir de los 45 minutos a una temperatura de 30°C .

En la fig. 4 se muestra el comportamiento de las extracciones de cobalto respecto a la variación de la temperatura, se puede apreciar que para una temperatura ambiente se obtiene una extracción de metal con mayor rapidez que con el aumento de la misma, al cabo de los 15 minutos el metal es extraído hasta un 99.5 % para una temperatura de 30 °C, mientras que con el aumento de esta, hasta 40 °C, para el mismo tiempo, solo alcanza una recuperación de 70 %, luego aumenta hasta 99 % en los 30 minutos, esto tiene la ventaja de que no es necesario un gasto de consumo energético en el calentamiento del licor, ya que a temperatura ambiente se obtienen mayores extracciones de metales que con un aumento de la misma. A partir de este mismo tiempo se mantiene constante la extracción al igual que a la temperatura ambiente, con una extracción de 99 %.

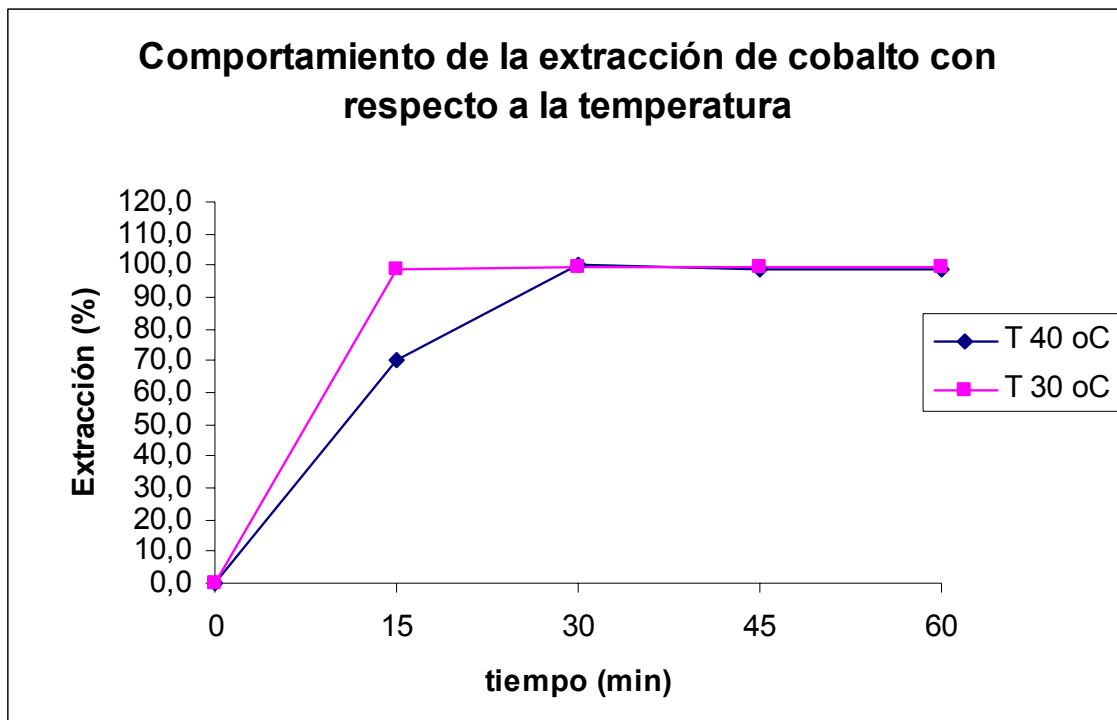


fig. 4. Extracción de cobalto en el tiempo teniendo en cuenta la temperatura.

III.3- Influencia de la temperatura en el proceso de Intercambio iónico

En la fig. 6 se muestra la extracción del níquel con respecto al tiempo variando el flujo de solución.

En el rango de tiempo, de 0 a 15 minutos para un flujo de 0.5 L/h la extracción de níquel es de 99 %, siendo más favorable con respecto a la variación del flujo para 1 L/h, que alcanza una recuperación de 70 %. Sin embargo a partir de los 15 minutos, la extracción de níquel con un flujo de 0.5 L/h disminuye a 95 %, mientras que para el flujo de 1 L/h aumenta hasta un 99 %, siendo este más favorable. A partir de los 45 minutos la recuperación de níquel para los diferentes flujos la extracción se mantiene constante.

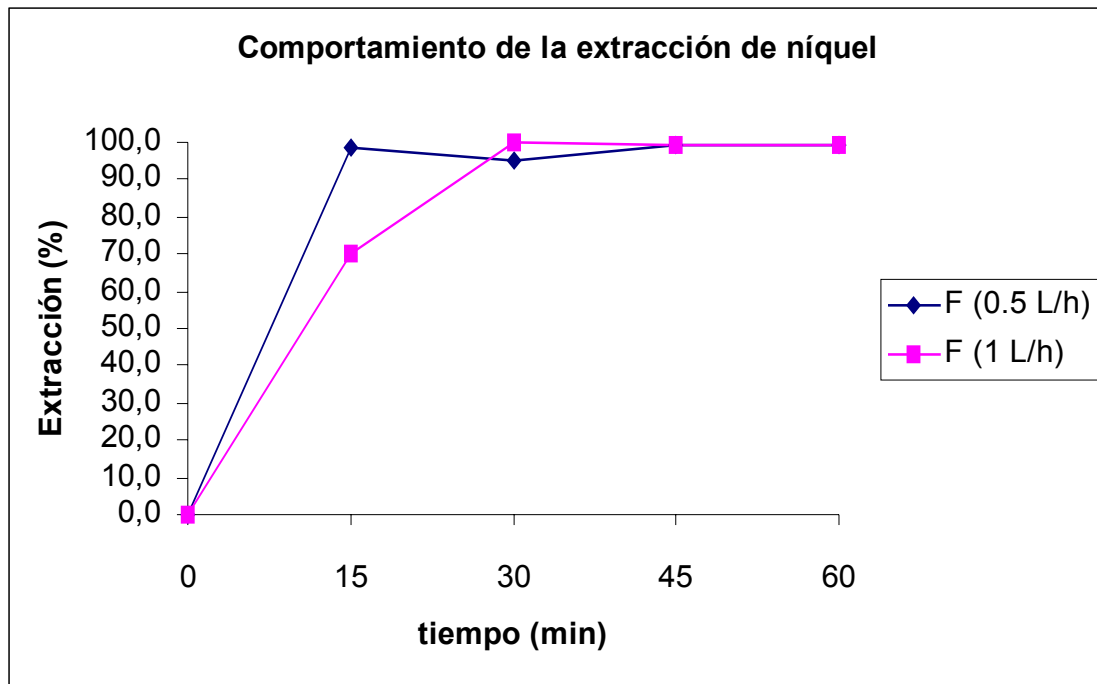


fig. 6. Extracción de níquel en el tiempo variando el flujo de solución.

Esto demuestra que para el flujo de menor tiempo de retención 0.5 L/h la extracción de metal ocurre con mayor velocidad con respecto al flujo de mayor tiempo de retención.

La fig. 7 muestra la extracción de níquel, cobalto y cinc con respecto al flujo de solución en el tiempo, la recuperación de níquel y cobalto es alta.

La extracción de cobalto aumenta al transcurrir solamente los primeros 15 minutos con un valor de recuperación de 99.8 % y en el transcurso del tiempo se mantiene prácticamente constante con valores de extracciones entre 99 y 97 %, demostrándose que a menor flujo de solución existen mayores extracciones de cobalto porque hay mayor tiempo de retención.

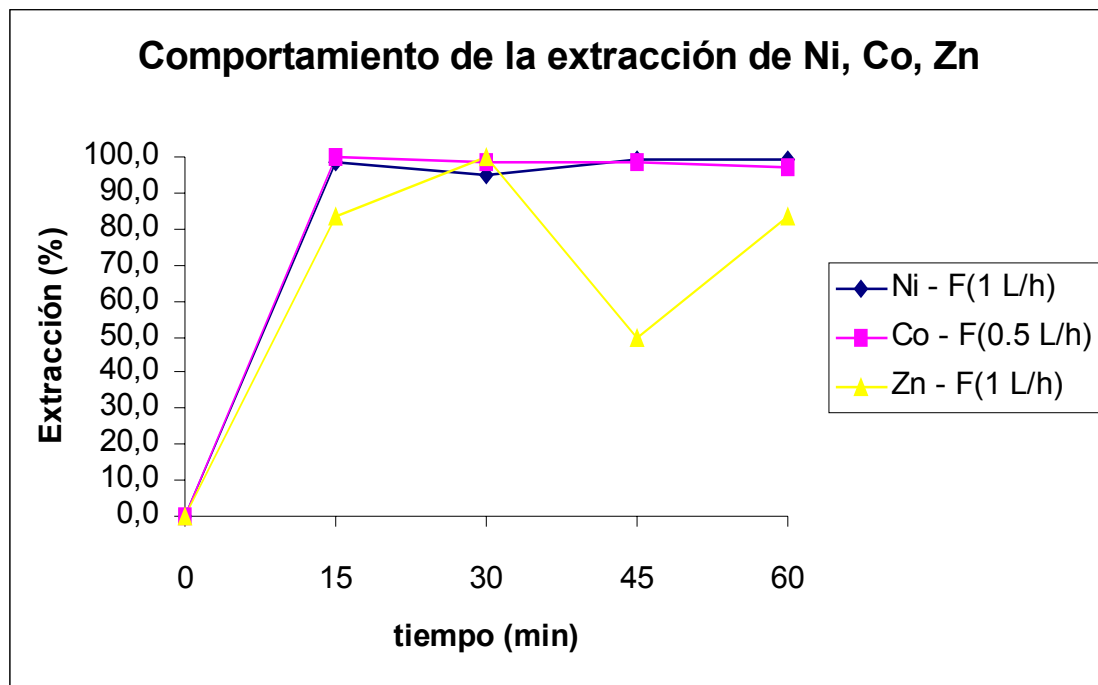


fig. 7. Extracción de níquel, cobalto y cinc en el tiempo variando el flujo de solución.

En los primeros 15 minutos la extracción del níquel es elevada ya que se alcanza un 99 % de recuperación para un menor flujo de solución. A partir de los 20 minutos disminuye la extracción de níquel hasta los 30 minutos con una recuperación de 95 %, luego comienza a ascender hasta alcanzar una extracción de 99.5 %.

En cuanto al cinc se puede observar que tiene una recuperación de forma irregular, en los primeros 15 minutos alcanza un 83.3 % para un menor tiempo de retención del flujo de solución, luego sigue aumentando hasta lograr su máximo valor de extracción de 100%. Sin embargo a partir de los 30 minutos disminuye hasta un 50 % de extracción. Y por último a partir de los 45 minutos tiene un crecimiento hasta 83.3 % de recuperación.

Analizando el comportamiento de la extracción de estos metales en el gráfico anterior podemos plantear que para un mayor tiempo de retención de flujo de solución en el proceso de intercambio iónico existen mejores extracciones de metales que a menor tiempo de retención de flujo de solución, ya que en el primer caso desde el comienzo del proceso se obtienen altas extracciones de metales debido al aumento de tiempo de retención, obteniéndose ésta de manera constante el resto del tiempo.

III.4- Comportamiento de las extracciones en níquel, cobalto y cinc

En la fig. 5 se muestran las extracciones de los metales níquel, cobalto y cinc teniendo en cuenta el tiempo. Se aprecia que al cabo de los 15 minutos el comportamiento de las recuperaciones de los metales es elevado ya que se mantienen en aumento, el de mayor recuperación es el níquel con un 100 %, luego el cobalto para un 86.7% de extracción y por último el cinc con un 56.7 %.

A partir de los 15 minutos se muestra que el cinc se recupera en menor proporción con respecto al níquel y al cobalto ya que solo tiene un 56.7 % de extracción, luego disminuye de forma brusca hasta los 30 minutos teniendo una recuperación de 33.3 %, y a partir de este momento aumenta hasta una extracción de 75 %.

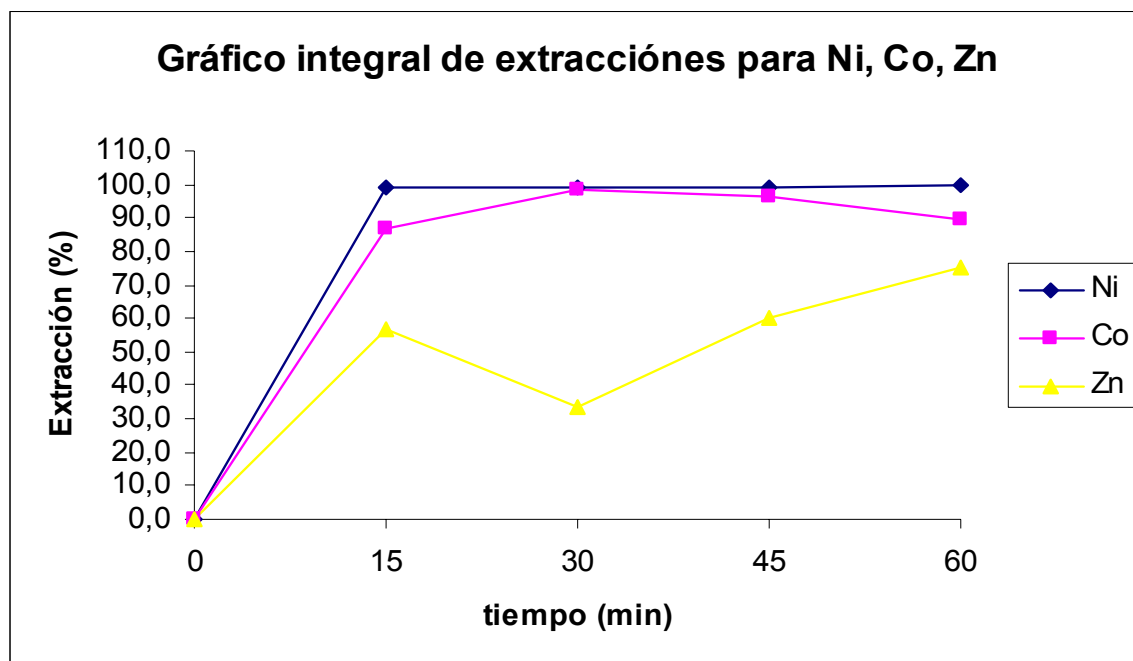


fig. 5. Extracción de níquel, cobalto y cinc en el tiempo.

Aunque no se representan en la investigación, se realizaron estudios con el resto de los metales contenidos en el licor débil, donde se obtuvieron extracciones similares a las analizadas en los gráficos antes mencionados, que oscilan la mayoría entre 85 % y 100 % de recuperación, y muy pocos entre 60 % y 85 %.

Con todo lo planteado queda demostrado que la resina AMBERLITE IR-120 puede ser utilizada de forma eficiente para la recuperación de metales contenidos en un determinado licor amoniacal.

Conclusiones del capítulo

- Se lograron las mejores extracciones de los metales analizados a partir de los 15 minutos que se encuentran en los rangos de 95.5 % y 100 % de extracción.
- El modelo estadístico – matemático valida la confiabilidad de los resultados experimentados.

III.5- Valoración económica

Partiendo de los beneficios que puede adoptar la aplicación del proceso de intercambio iónico para la recuperación de metales presentes en el licor débil de la tecnología carbonato amoniacal, se hacen los cálculos siguientes:

Tabla 7.Precio de los materiales utilizados.

Producto	Cantidad	\$ (USD)
Resina catiónica AMBERLITE IR-120	1 Kg	443.8
Ácido clorhídrico (HCl)	1 L	9

El precio de venta es de 1078.07 USD:

Costo de fabricación:

$$C_f = (443.8 + 9)$$

$$C_f = 452.8\$/u$$

Margen de contribución bruto:

$$M.c.b = \text{Precio de venta} - C_f$$

$$M.c.b = 1078.07 - 452.8 = 625.27\$$$

Análisis de los resultados de costo.

El precio de venta es menor que el costo completo del producto, esto ocasiona que la ganancia neta sea positiva. De ahí la posibilidad del tratamiento de este proceso, en tales condiciones para la recuperación de metales en el proceso de Intercambio iónico.

III.6- Valoración ambiental

El hombre en su afán de mejorar su condición de vida promovió el desarrollo de la industria, olvidando las implicaciones que un inadecuado manejo de las cargas contaminantes generadas por estas actividades puede causar al ambiente, y poniendo en riesgo su bienestar, debido a que los diferentes procesos industriales implican la transformación de materias primas, productos semi-elaborados y elaborados, que a su vez aportan sustancias deletéreas al ambiente ya sea en forma de energía o de materia (residuos, vertimientos, emisiones, ruido, calor, etc). Lo anterior gracias a que la transformación de la materia prima e insumos nunca es total, y al no adelantarse su recuperación o adecuada disposición, se da lugar a su acumulación en el ambiente por encima de niveles tolerables, generando de manera individual o combinada, afectaciones al entorno donde se localiza la industria (tanto a los seres vivos como al biotopo) en diferentes niveles e intensidades.

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

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

Sin lugar a dudas, el agua es una de las sustancias más ampliamente empleadas en los procesos industriales, ya sea formando parte del producto

(caso en el cual se convierte en materia prima), o para facilitar la producción (insumo de producción).

El agua eliminada después de usarse se descarga como agua residual, la cual ha sufrido una serie de alteraciones tanto cualitativas como cuantitativas; es decir, contiene una gran variedad de sustancias como consecuencia de su sometimiento a procesos y operaciones que traen como consecuencia su contaminación por adición de sustancias deletéreas que afectan sus propiedades físicas, químicas y biológicas.

El volumen de aguas residuales se corresponde aproximadamente con el volumen de agua potable usada. Además de su elevado volumen, los mismos contienen una elevada carga orgánica, una elevada concentración de partículas en suspensión, pH extremos y alta temperatura. Esto hace necesario contar con sistemas de tratamiento de efluentes que adecuen los mismos antes de su vertimiento al medio.

Conclusión

Una vez finalizada la investigación se llegó a la siguiente conclusión

1. Se determinaron las regularidades físicas químicas del proceso de recuperación de metales mediante el Intercambio iónico.

- ✓ Se obtuvo el modelo estadístico matemático del proceso, en el cual se observa que el parámetro que más influencia tiene en la investigación es la temperatura.

$$\xi = 98.55 + 0.58T$$

- ✓ A la temperatura de 30 °C se obtuvieron las mejores extracciones de metales analizados que oscilan en los rangos de 99 % y 99.5 % para un tiempo de 15 minutos.

- ✓ Las mejores condiciones de extracción se obtuvieron a una temperatura de 30 °C, para el níquel de 99 % y para el cobalto un 99.5 %.Teniendo en cuenta el flujo de solución las máximas extracciones se obtienen con 0.5 L/h con un 99.8 % níquel y cobalto

Recomendaciones

- 1- Realizar un estudio del proceso de intercambio iónico utilizando valores de temperatura más elevados para analizar el comportamiento de la extracción de metales.
- 2- Realizar un estudio cinético dentro de los rangos de tiempo de 0 a 15 minutos.

Bibliografía

1. Alfonso Héctor M, Pérez Ramos Graciela, Díaz Alfonso Irina, Alba Delgado Susana y de Armas y Leyva Rufo. 2002. Resinas de intercambio iónico para prolongar la liberación de los fármacos < <http://www.scielo.sld.cu> > [consulta: Junio 2007]
2. Andrews, R.D. 1991. "Using Clinoptilolite for the removal of toxic heavy metals from contaminated mine drainage." Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas '91 G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores, 227-232 (1991)
3. Arrieta Arelis, Martínez Karina, Arrieta Idelfonso, Cárdenas Carmen, Yabroudi Suher y García César. 2004. Cinética de Intercambio iónico del Cadmio bajo control de la fase líquida [en línea] < <http://www.scielo.org.ve> > [consulta: Junio 2007]
4. Chabalina, L., Días, P. y Ramírez, M. (1991): "Estudio de intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas".. Memorias

3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas '91 G. Rodríguez-Fuentes y J. A. González Editores, 232-237.

5. Domínguez D., García J. 1979. Investigación y determinación de la capacidad de intercambio iónico en la recuperación de níquel en proceso de regeneración. Moa, Instituto Superior Minero Metalúrgico. 99p.
6. Escalera R., Arteaga L., Baldivieso A., Vega R. 2004. Minimización de residuos mediante la aplicación de técnicas de Producción Más Limpia en la empresa "Curtiembre Valenzuela". [en línea] < www.upb.edu/>[consulta: junio 2007].
7. Leyva Ramos R., Castillo Medellín A., Guerrero Coronado M., Berber Mendoza S., Aragón Piña, A., Jacobo Azuara A. 2005. Intercambio iónico de plata en solución acuosa sobre Clinoptilolita. Revista internacional de contaminación ambiental 21(004):123-200. < <http://redalyc.uaemex.mx>>
8. Micchel Mayer T. A., Sanz Ataz J. 1996. Recuperación de cinc en efluentes industriales. Tecnología del agua abril (150).
9. Oropesa Rodríguez I., De las Pozas Suárez A., Martín M. 1983. Ciudad de la Habana, ISPJAE.
10. Puente S. Luis. 2002. Precipitación química y adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos [en línea] < <http://www.sisbid.unmsm.edu.pe> > [consulta: Junio 2007].
11. Rendueles M., Fernández A. 1996. Diseño y operación de un sistema de intercambio iónico de alimentación continua para el tratamiento de efluentes industriales. Tecnología del agua Octubre (158):53-59.
12. Rodríguez-Fuentes, G. "Propiedades Físico-Químicas y Aplicaciones Industriales de la Clinoptilolita Natural" PhD Tesis, CENIC-Cuba, (1987).
13. Rodríguez Iznaga, I. Tratamiento del licor carbonato-amoniaco C_1 de la Emp. Comdte. Ernesto Che Guevara con el residual agua del cooler de la

Emp. Moa Nickel S.A". Revista Minería Geología.Vol. XIV No.2, p 65-68 (1997).

14. Torres J.C.; Mitjans A. Intercambio iónico de clinoptilolita con Cd, Actas Taller Venezolano sobre Tamices Moleculares 1996, F.Machado y C.M. López editores, CYTED Subprograma V, 144-148 (1996).
15. Torres, J.C.; Rodríguez-Fuentes, G., Ion exchange between Cd^{2+} and Co^{2+} solutions and clinoptilolite mineral, 5th Int. Conf. On Natural Zeolites Book of Extended Abstracts, Naples, Italy (1997).
16. Silva, James Manio. 2000. Method for reducing metal ion concentration in brine solution. United States patent US 6 103 092 (US 177588 (139157)).
17. STARFIELD RESOURCES INC., 2006. News Release [en línea] <<http://www.prnewswire.co.uk> > [consulta: 19 Junio 2007].
18. Verner B., Russell P. 1978. Selective recovery of nickel and cobalt or copper and zinc from solution. United States patent US 4 123 260 (US 796495 (272687)).
19. Willem P. C., David A., Erik M. 2002. Resin-in-pulp method for recovery of nickel and cobalt. United States patent US 6 350 420 (US 515972 (43753)).
20. Willem P. C., Matt. 1997. Recovery of nickel from bioleach solution. United States patent US 5 626 648 (US 503 130 (712 743)).