

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE**  
**MATERIALES**

**Diseño de un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato**

**Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico**

**Profesor Guía: Álvaro Aracena Caipa**  
**Profesor Patrocinante: Juan Patricio Ibáñez**

**Rolf Erich Schauenburg Godoy**

**2021**

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **Resumen.**

En Chile y en el mundo se generan una gran cantidad de residuos producto del desecho de pilas y baterías en el medio ambiente. Por otra parte, en Chile no se cuenta con una política de recuperación de metales desde estos residuos, sino que simplemente se adecuan en botaderos especializados para simplemente no contaminar. Estos desechos tienen cantidades considerable de metales como el Mn, por esto es necesario aplicar las nuevas tecnologías amigables al medio ambiente para recuperar dichos elementos, una de ellas es la utilización de la resina de alginato algal, la cual según diferentes estudios ha tenido grandes resultados en cuanto a la remoción de metales pesados de manera individual. La presente memoria de título tiene como razón principal diseñar un sistema columnar capaz de estudiar la remoción de Mn en un sistema acuoso mediante el uso de alginato algal, el cual tendría un objetivo meramente educativo en primera instancia, para posteriormente ser utilizado en la limpieza de residuos de pilas y baterías. El sentido de este trabajo fue realizar balances de masa basados en una base de cálculo para una planta semi piloto, diseñar con sus dimensiones una columna de intercambio iónico, en conjunto con la determinación de los materiales, equipos e instrumentos necesarios para el diseño de la planta semi piloto, sumándole a esto el análisis económico de los materiales, equipos e instrumentos y evaluación final de la disposición de soluciones de Mn.

Para determinar los balances de masa se usaron referencias de trabajos pasados en la recuperación de Mn y Co por separado con alginato algal donde se tenían concentraciones de dicho cada ion en solución y sus recuperaciones, además de estudiar las condiciones ideales para que estos iones permanezcan estables mediante diagramas de Poubaix y de especiación, donde se determinó que a que pH estos iones son estables. A su vez se usó el supuesto de que el flujo de una planta sería constante para la determinación de los balances de masa, se usó una base de cálculo en la cual el objetivo

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato es de recuperar 5 g de Mn por ciclo de la planta, en ciclos de 8 horas. Además de ello se determinó una eficiencia de recuperación del 98.3% para cumplir con las normas chilenas. En adición, se determinó la cantidad necesaria de NaOH para mantener el pH constante y luego la cantidad de ácido sulfúrico con concentración de 19.8 g/L para la posterior elución de los iones de Mn.

Debido a trabajos anteriormente realizados por Wang y Dardel, se usaron sus modelos para el diseño de una columna de intercambio iónico, donde se determinaron que la altura de la columna sería de 91 cm, el diámetro de 6 cm y el volumen de resina de 1.86 L. En base a esto se procedió a determinar los materiales, como el empleo de PVC para la columna y los materiales para la estructura que soporten a esta columna, como lo son perfiles de acero y terciado. Los principales instrumentos que se usarían son tambores para guardar las soluciones, flujómetros, medidores de pH y una bomba centrífuga con mangueras. Además, dado que primeramente tendrá un fin educativo, se comprarán los reactivos para la solución de Mn, como el sulfato de manganeso. Por otro lado, para mantener el pH constante se usará NaOH y para la posterior elución del Mn se usará ácido sulfúrico. Todo lo anteriormente mencionado fue cotizado a proveedores para tener un estimado del costo total de la implementación de dicha planta semi piloto.

Para la recuperación final del Mn desde la solución de ácido sulfúrico se determinó que la manera más simple y económica para su posterior venta a la industria es la de precipitarlo mediante carbonato de magnesio o carbonato de calcio.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **Abstract.**

In Chile and in the world, a large amount of waste is generated from the disposal of batteries in the environment. On the other hand, in Chile there is no policy for the recovery of metals from this waste, but rather they are simply stored in specialized dumps so as not to contaminate. These wastes have considerable amounts of metals such as Mn, for this reason it is necessary to apply new environmentally friendly technologies to recover these elements, one of them is the use of algal alginate resin, which according to different studies has had great results. regarding the removal of heavy metals individually. The main purpose of this title report is to design a columnar system capable of studying the removal of Mn in an aqueous system through the use of algal alginate, which would have a merely educational objective in the first instance, to later be used in the cleaning of waste batteries and batteries. The purpose of this work was to carry out mass balances based on a calculation base for a semi-pilot plant, to design an ion exchange column with its dimensions, together with the determination of the materials, equipment and instruments necessary for the design of the semi-pilot plant, adding to this the economic analysis of materials, equipment and instruments and final evaluation of the provision of Mn solutions.

To determine the mass balances, references to past works on the recovery of Mn and Co separately with algal alginate were used, where concentrations of each ion in solution and their recoveries were obtained, in addition to studying the ideal conditions for these ions to remain stable. using Poubaix and speciation diagrams. In turn, the assumption that the flow of a plant would be constant was used for the determination of the mass balances, a calculation basis was used in which the objective is to recover 5 g of Mn per cycle of the plant, in 8 hour cycles. In addition, a recovery efficiency of 98.3% was determined to comply with Chilean standards. In addition, the necessary amount of NaOH was determined to keep the pH constant and then the amount of sulfuric acid with a concentration of 19.8 g/L for the subsequent elution of the Mn ions.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Due to previous work carried out by Wang and Dardel, their models were used for the design of an ion exchange column, where it was determined that the height of the column would be 91 cm, the diameter 6 cm and the resin volume 1.86 cm. L. Based on this, the materials were determined, such as the use of PVC for the column and the materials for the structure that supports this column, such as steel and plywood profiles. The main instruments that would be used are drums to store the solutions, flow meters, pH meters and a centrifugal pump with hoses. In addition, since it will primarily have an educational purpose, the reagents for the Mn solution will be purchased, such as manganese sulfate. On the other hand, to keep the pH constant, NaOH will be used and for the subsequent elution of Mn, sulfuric acid will be used. All of the aforementioned was quoted to suppliers to have an estimate of the total cost of the implementation of said semi-pilot plant.

For the final recovery of Mn from the sulfuric acid solution, it was determined that the simplest and most economical way for its subsequent sale to the industry is to precipitate it by means of magnesium carbonate or calcium carbonate.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer principalmente a mi mamá y mi hermana que son todo para mí, que siempre me han apoyado en mis decisiones y en todo el proceso de estudio. Por nunca perder la esperanza y siempre estar ahí para mí. También a mi tía y mi abuelo que ya están, pero siempre quisieron lo mejor para mí.

También agradecer a mi profesor guía por ayudarme en todo este proceso. Y también agradecer a todos los profesores que he tenido durante esta etapa de mi vida que me han enseñado muchas cosas.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## Índice.

<b>1. Introducción General</b> .....	10
<b>1.1 Industria de las baterías en Chile y el mundo.</b> .....	10
<b>1.2 Estudios de recuperación de metales desde baterías.</b> .....	16
<b>1.3 Normas de emisión chilenas para límite de manganeso en aguas.</b> .....	16
<b>1.4 Métodos de recuperación de Mn en distintos medios.</b> .....	17
<b>1.5 Otra posible solución a la contaminación por manganeso</b> .....	20
<b>2. Antecedentes y Marco Teórico</b> .....	21
<b>2.1 Análisis de los artículos para remoción de Mn y Co con distintos intercambiadores catiónicos.</b> .....	21
<b>2.2 Análisis de los artículos para recuperación en sistema Mn-Co.</b> .....	21
<b>2.3 Análisis de los artículos para recuperación de Mn en distintos sistemas.</b> .....	24
<b>2.4 Análisis de los artículos para remoción de Co en distintos sistemas.</b> .....	28
<b>2.5 Análisis de los artículos para remoción de distintos iones con PDAB.</b> .....	30
<b>2.6 Elución de metales desde resinas.</b> .....	30
<b>2.7 Termodinámica del Mn y Co.</b> .....	31
<b>2.7.1 Diagrama de Pourbaix.</b> .....	31
<b>2.7.2 Diagrama de especiación.</b> .....	34
<b>2.8 Selectividad resinas de IX.</b> .....	36
<b>2.9 Efectos del Manganeso.</b> .....	37
<b>2.9.1 Efectos del manganeso sobre la salud.</b> .....	37
<b>2.10 Descripción del Mercado</b> .....	40
<b>2.10.1 Extracción y Refinación</b> .....	41
<b>2.10.2 El metal y sus aleaciones</b> .....	41
<b>2.10.3 Acero</b> .....	41
<b>2.10.4 Aleaciones no ferrosas</b> .....	42

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

<b>2.10.5 Producción mundial de manganeso.</b>	<b>43</b>
<b>2.11 Tecnología.</b>	<b>45</b>
<b>2.11.1 Biosorción.</b>	<b>45</b>
<b>2.11.1.1 Mecanismos de sorción.</b>	<b>46</b>
<b>2.11.1.2 Biosorción de algas pardas.</b>	<b>46</b>
<b>2.11.1.3 Grupos Funcionales Presentes en las Algas Pardas.</b>	<b>47</b>
<b>2.11.1.4 Alginato.</b>	<b>49</b>
<b>2.11.2 Columna de intercambio iónico.</b>	<b>50</b>
<b>3. Objetivo General:</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Objetivos específicos:</b>	<b>53</b>
<b>4. Metodología de trabajo.</b>	<b>54</b>
<b>5. Resultados y discusión.</b>	<b>56</b>
<b>5.1 Resultados de recuperación de Mn con PDAB.</b>	<b>56</b>
<b>5.2 Resultados de recuperación de Co con PDAB.</b>	<b>59</b>
<b>5.3 Desarrollo de balances de masa.</b>	<b>60</b>
<b>5.4 Diseño de columna de IX:</b>	<b>67</b>
<b>5.4.1 Cálculos para diseño de columnas IX.</b>	<b>71</b>
<b>5.5 Materiales, equipos e instrumentación necesaria para el diseño de la planta.</b>	<b>76</b>
<b>5.5.1 Materiales necesarios para construcción de columnas.</b>	<b>76</b>
<b>5.5.2 Equipos e instrumentos necesarios.</b>	<b>79</b>
<b>5.5.3 Reactivos.</b>	<b>82</b>
<b>5.6 Evaluación económica de la planta semi piloto.</b>	<b>83</b>
<b>5.7 Evaluación final para la recuperación de soluciones remanentes de la planta.</b>	<b>85</b>
<b>6. Conclusiones.</b>	<b>87</b>
<b>7. Referencias.</b>	<b>89</b>

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## Índice de tablas.

Tabla 1.1.1. Clasificación y usos de pilas y baterías primarias y secundarias [1].	11
Tabla 1.1.2. Composición promedio de diferentes tipos de pilas primarias y secundarias. [1].	14
Tabla 1.2.1 Contenido de metal en los materiales catódicos de las LIB gastadas. [4]	16
Tabla 2.2.1 Hinchazón y capacidad de intercambio de los intercambiadores.	23
Tabla 2.3.1 Recuperación de sorción de manganeso (II) a partir de soluciones acuosas con diferente acidez $C_0$ (Mn) = 5 g/L.	25
Tabla 2.3.2 Recuperación de sorción de manganeso (II) a partir de soluciones acuosas con diferente acidez en presencia de cromo (VI) $C_0$ (Mn) = 5 g/L; $C_0$ (Cr) = 1 g/L.	26
Tabla 2.4.1 Principales factores analizados en la remoción de Co en dos sistemas.	29
Tabla 2.9.1.1 Límite máximo de elementos esenciales y no esenciales en agua potable según NCh409/1 y directrices establecidas por la OMS (OMS, 2006).	40
Tabla 2.10.5.1 Producción de manganeso para el mundo y sus principales productores para el año 2018 y 2019.	43
Tabla 5.3.1. Resultados del análisis Físicoquímico de muestra del río Yauli, Perú.	60
Tabla 5.3.2. Metales presentes en el Río Yauli.	61
Tabla 5.3.3. Parámetros que se usaron para realizar balances de masa.	63
Tabla 5.4.1.1 Valores de diseño típicos para un intercambiador iónico de lecho fijo [29].	73
Tabla 5.4.1.2. Dimensiones de columna de IX para altura de cama de 0.6 y 0.65 m.	75
Tabla 5.6.1. Costo de instrumentos y materiales.	84
Tabla 5.6.2. Costo de reactivos químicos.	85

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## Índice de Figuras.

Figura 1. Diagrama de Pourbaix del sistema Mn – H <sub>2</sub> O para una concentración inicial de 18 mg/L (obtenido desde HSC). .....	32
Figura 2. Diagrama de Pourbaix del sistema Co – H <sub>2</sub> O para una concentración inicial de 18 mg/L (obtenido desde HSC). .....	33
Figura 3. Diagrama de distribución de manganeso para una concentración de 18 mg/L y una temperatura de 25°C (obtenido desde Hydra y Medusa). .....	34
Figura 4. Diagrama de distribución de cobalto para una concentración de 18 mg/L y una temperatura de 25°C (obtenido desde Hydra y Medusa). .....	35
Figura 5. Precio de manganeso en US/lb desde 2004 a 2018. ....	44
Figura 6. Estructura del ácido algínico.....	48
Figura 7. Estructura del ácido sulfónico.....	49
Figura 8. Esquema general de una columna de intercambio iónico de lecho fijo. Imagen modificada del texto ION EXCHANGE (FS-TER-006) [28].....	50
Figura 9. Ejemplo de columna con sector libre. ....	51
Figura 10. Ejemplo de columna sin sector libre.....	52
Figura 11. Concentración de Mn (mg)/L en función del pH. Datos obtenidos de referencia a Profesor [29].....	57
Figura 12. Gráfico que muestra el modelo de pseudo primer orden de Lagergren. [29] .....	58
Figura 13. Extracción de manganeso por columna para una eficiencia de 98.33%.....	63
Figura 14. Balance de masa para manganeso en proceso completo de planta semi piloto. ....	64
Figura 15. Esquema de columna de IX con sus componentes que son filtros, arandelas y soportes en la parte superior e inferior de la columna. ....	77
Figura 16. Esquema de estructura para soportar columnas de IX.....	78
Figura 17. Bomba peristáltica con cabezal removible. ....	80
Figura 18. Flujómetro de aire con válvula. ....	80
Figura 19. Esquema de planta semi piloto con lista de equipamiento y válvulas. ....	81

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **1. Introducción General**

### **1.1 Industria de las baterías en Chile y el mundo.**

Las pilas y baterías son artículos de consumo masivo que facilitan nuestro sistema de vida, al terminar su vida útil son mayormente eliminadas junto a residuos sólidos domiciliarios. Al llegar a los basurales, vertederos o rellenos sanitarios se degradan liberando su contenido altamente tóxico (por los metales pesados) al medio ambiente. El tratamiento de pilas o baterías en Chile consiste en encapsularlas en bloques de concreto para evitar la contaminación.

Las pilas y baterías permiten el almacenaje y transporte de energía capaz de hacer funcionar sistemas electrónicos de uso cotidiano tales como teléfonos móviles, computadores, vehículos, luces, y otros. Sin embargo, estos elementos de uso diario y doméstico pueden generar eventos de contaminación, al momento de ser desechados, al ser capaces de afectar tanto la salud de la población como de los ecosistemas.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norteamérica (EPA, por sus siglas en inglés) define a las baterías como “un elemento que contiene una o más celdas electroquímicas que están diseñadas para recibir, guardar, y entregar energía”. Se diferencia entre pila y batería, consistiendo la primera en una celda única y la segunda en varias celdas interconectadas.

Las pilas y baterías pueden ser divididas según su uso en: primarias (Tabla 1.1.1), las que se desechan una vez utilizadas (sus elementos químicos no se recuperan una vez de entregada la energía eléctrica), secundarias (Tabla 1.1.1) las que pueden ser recargadas (sus componentes invierten su reacción química) y pueden volver a usarse.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Tabla 1.1.1. Clasificación y usos de pilas y baterías primarias y secundarias [1].

Tipo de pilas	Componentes	Componentes
Primarias (no recargables)		
Zinc/Carbono (Zn/C) o tipo Leclanché o pilas secas	Carbono de grafito de Dióxido de Manganeso (cátodo) Zinc chapa metálica (ánodo) Cloruro de Amonio (electrolito)	Para todo tipo de equipamiento eléctrico y electrónico sencillo y de bajo consumo. Denominadas "pilas comunes". Son las pilas de menor precio, sirven para aparatos sencillos y de poco consumo. Es común encontrarlas en juguetes, linternas, etc.
Zinc/Dióxido de Manganeso (Zn/MnO <sub>2</sub> ) o Alcalinas	Dióxido de Manganeso (cátodo) Zinc en polvo (ánodo) Hidróxido de Potasio (electrolito)	Para todo tipo de equipamiento eléctrico y electrónico sencillo y de bajo consumo, con vida útil hasta 10 veces mayor a las "comunes". Casi todas vienen blindadas (herméticas), lo que dificulta el derramamiento de los constituyentes. Sin embargo, este blindaje no tiene duración ilimitada. Se usan para aparatos de mayor consumo y uso intenso como cámaras fotográficas y juguetes.
Óxido Mercúrico (Zn/HgO)	Óxido Mercúrico (cátodo) Zinc (ánodo)	Para audífonos y equipamiento médico. Usualmente de tipo botón. Contienen alrededor de 30% de mercurio. Gradualmente este tipo de pila está quedando desfasada y la tendencia apunta a otras con menor contenido de mercurio para aquellos usos que precisan este tipo de pila.
Zinc/Aire (Zn/O <sub>2</sub> )	Oxígeno (cátodo) Zinc (ánodo)	Para audífonos y equipamiento médico. Presentan gran cantidad de agujeros diminutos en su superficie. Alta capacidad. Contienen más del 1% de mercurio.
Óxido de Plata	Óxido de Plata (cátodo) Amalgama de Zinc (ánodo) Hidróxido de Potasio (electrolito)	Uso en calculadoras, relojes y cámaras fotográficas. Usualmente de tipo botón pequeñas, contienen alrededor de 1% de mercurio. Es una alternativa a las de óxido de mercurio.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Litio- Dióxido de Manganeso (Li/MnO <sub>2</sub> )	Varios elementos son usados como cátodo (Magnesio, Hierro, Carbono,) Litio (ánodo)	Uso en relojes, calculadoras, flashes de cámaras fotográficas, memorias de computadoras, aplicaciones militares e industrias. Comercializadas en tipo botón, cilíndricas o geométricas especiales. Producen tres veces más energía que las alcalinas, considerando tamaños equivalentes, y posee también mayor voltaje inicial (3 volt).
Secundarias (recargables)		
Níquel/Cadmio (Ni/Cd)	Hidróxido de Níquel (cátodo) Cadmio (ánodo) Hidróxido de Potasio (electrolito)	Uso en todo tipo de equipamiento eléctrico y electrónico sencillo y de bajo consumo, teléfonos celulares, computadoras portátiles. Son pilas secundarias y poseen ciclos de vida múltiples, presentando la desventaja de su relativa baja tensión. Pueden ser recargadas hasta 1000 veces.
Níquel/Hidruro metálico (Ni/HM)	Óxido de Níquel (cátodo) Hidruro metálico (ánodo) Hidróxido de Potasio (electrolito)	Uso en todo tipo de equipamiento eléctrico y electrónico sencillo y de bajo consumo, teléfonos celulares, computadoras portátiles. Sistema similar al Ni/Cd, donde el Cd ha sido reemplazado por una aleación metálica capaz de almacenar hidrógeno que cumple el papel de ánodo. La densidad de energía producida es el doble de la producida por NiCd, a voltajes operativos similares.
Ion-Litio	Óxidos metálicos con Litio (cátodo) Carbón de grafito (ánodo) Sales de Litio y Solventes Orgánicos (electrodo)	Utilizada para telefonía celular, computadoras, cámaras fotográficas y de video. Con alta capacidad de almacenamiento de energía, son también muy ligeras, pesando cerca de la mitad de una NiCd equivalente.

El negocio de la industria de pilas y baterías representa US\$86.2 billones, los mayores consumidores son China seguido de India. Chile ha importado más de 1000 millones de pilas en la última década y se calcula que se desechan anualmente 80 millones de pilas.

Los componentes principales de las pilas y baterías son mercurio, cadmio, litio, manganeso, cobalto, plata, zinc, níquel y plomo que en estado libre y dependiendo de sus concentraciones pueden presentar un alto nivel de toxicidad tanto para seres humanos como para los ecosistemas. Por ejemplo, el mercurio contenido en las pilas –

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato principalmente pilas de botón y alcalinas representa la mayor fuente de este metal en los residuos domésticos.

En general, las pilas y baterías en países que no poseen un sistema de recolección y tratamiento especial que comparten la misma ruta que todos los residuos domésticos: recolección sin diferenciación por componente de la basura (basura orgánica, plásticos, vidrios, etc.) y depósito en un vertedero o relleno sanitario. Los basurales y depósitos mal implementados para recibir residuos tóxicos pueden contaminar su entorno, siendo los cursos de agua superficial y subterránea aledaños algunos de sus principales puntos de contaminación. El comportamiento de pilas y baterías en los vertederos está determinado por la descomposición de los residuos orgánicos que producen lixiviados corrosivos que actúan sobre las cubiertas metálicas de las pilas liberando metales pesados al medioambiente. El mal control de lixiviados permite que metales tóxicos puedan alcanzar aguas subterráneas y superficiales.

Los compuestos volátiles o el polvo fugitivo pueden hacer que los contaminantes contenidos en pilas y baterías viajen a largas distancias. En el caso de incendios de vertederos sin sistemas de seguridad el mercurio y cadmio no se destruyen al momento de incinerarse y por el contrario son emitidos a la atmósfera, lo que aumenta su radio de dispersión en el ambiente. A continuación, se presenta en la Tabla 1.1.2 sobre los principales elementos que componen a las baterías que se comercializan.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Tabla 1.1.2. Composición promedio de diferentes tipos de pilas primarias y secundarias. [1].

Clasificación	Tipo de Pila	Principales Componentes	% en peso
Primarias (Desechables)	Alcalina (varios tamaños)	o Grafito o Dióxido de Manganeso o Zinc o Hidróxido de Potasio o Agua o Acero	2 - 6 30 - 45 12 - 25 4 - 8 8 - 12 20 -25
	Cinc - Carbono (varios tamaños)	o Negro de Acetileno o Cloruro de amonio o Dióxido de Manganeso o Zinc o Cloruro de Zinc o Agua	3 - 7 0 -10 15 - 31 7 - 42 2 - 10 10 -15
	Litio Bisulfato de Hierro (varios tamaños)	o Carbón o Bisulfato de Hierro o Litio o Acero	0 - 4 24 - 35 5 - 8 35 - 41
	Alcalina Miniatura (botón)	o Grafito o Dióxido de Manganeso o Mercurio o Hidróxido de Potasio o Hidróxido de Sodio o Zinc o Acero	1 - 3 15 - 30 0.1 - 0.9 0 - 12 0 - 12 4 - 10 30 - 50
	Litio Dióxido de Manganeso (varios tamaños)	o Carbón negro o Grafito o Litio o Dióxido de Manganeso o Acero	0 - 1 0 - 3 1 - 6 12 - 42 25 - 35
	Cinc Aire (botón)	o Zinc o Hidróxido de Potasio o Mercurio o Acero	31 - 44 3 - 4 1.0 - 1.4 31 - 42
	Óxido de Mercurio (botón)	o Grafito o Dióxido de Manganeso o Mercurio o Óxido de Mercurio o Hidróxido de Potasio o Hidróxido de Sodio o Zinc o Acero	1 - 3 0 - 15 0.3 - 1.5 20 - 50 0 - 6 0 - 6 5 - 15 35 - 55

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

	Óxido de Plata (botón)	o Grafito o Dióxido de Manganeso o Mercurio o Hidróxido de Potasio o Óxido de Plata o Hidróxido de Sodio o Zinc o Acero	0 - 3 0 - 20 0.3 - 1.0 0 - 7 10 - 35 0 - 7 6 - 11 38 - 55
Secundarias (recargables)	Níquel Hidruro de Metal	o Aluminio o Cobalto o Hidróxido de Litio o Níquel o Hidróxido de Potasio o Hidróxido de Sodio o Zinc o Manganeso	< 2 2.5 - 6.0 0 - 4 30 - 50 < 7 0 - 4 < 3 < 3
	Ion-Litio	o Negro de acetileno o Grafito o Litio óxido de cobalto	0 - 2 7 - 22 15 - 30
	Níquel Cadmio	o Cadmio o Cobalto o Hidróxido de Litio o Níquel o Hidróxido de Potasio o Hidróxido de Sodio	13 - 22 0.5 - 2 0 - 4 20 - 32 0 - 4 0 - 4

En Chile no se realiza un tratamiento integral de pilas y baterías, solo se tienen lugares de recolección y almacenamiento. Básicamente, pilas y baterías son encapsuladas en bloques de concreto con el fin de evitar que su contenido se derrame y dañe el medio ambiente. En el país este tratamiento de encapsulación en concreto es realizado por la empresa Hidronor, dando así cumplimiento al D.S N°148 sobre Manejo de residuos peligrosos, sin embargo, no se realiza el reciclaje de sus componentes. [1]

Un estudio epidemiológico en Japón describió efectos adversos en humanos que consumían manganeso disuelto en el agua de bebida, probablemente en una concentración cercana a 28 mg/L (Kawamura *et al.* [44]). El manganeso se obtuvo de 400 pilas secas enterradas cerca de un pozo de agua potable. Se informaron quince casos de intoxicación entre las 25 personas examinadas, con síntomas que incluían letargo, aumento del tono muscular, temblores y trastornos mentales. Los efectos más graves se observaron en personas de edad avanzada.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## 1.2 Estudios de recuperación de metales desde baterías.

Existen diversos estudios de recuperación de metales a partir de pilas y baterías. Algunos de ellos son por ejemplo el trabajo realizado por Huang *et al.* (2019) [2]. En el cual se estudió la recuperación de cobalto, litio y manganeso de los materiales activos del cátodo de las baterías de iones de litio gastadas en un proceso bio-electro hidrometalúrgico, es decir con biolixiviación, en el cual se lograron recuperaciones de 95.45, 93.64 y 87.2% para Co, Li y Mn.

Otro estudio es el de Pant *et al.* (2017) [3]. En el que se halló un método ecológico de recuperación de metales pesados (Níquel, manganeso y cobalto) de baterías de litio gastadas con jugo de frutos cítricos como agente lixivante.

Un estudio realizado por Li-Po He *et al.* (2017) [4]. Muestra la recuperación de cobalto y manganeso entre otros metales a partir de baterías de litio, en este trabajo se demostró que los principales componentes de este tipo de baterías son los que se muestran en la siguiente Tabla.

*Tabla 1.2.1 Contenido de metal en los materiales catódicos de las LIB gastadas. [4]*

Elemento	Li	Ni	Co	Mn	Al
Contenido (%)	6.28	11.85	35.52	8.15	0.11

## 1.3 Normas de emisión chilenas para límite de manganeso en aguas.

Existen algunas normas que establecen los límites máximos de emisión de metales pesados para las aguas en Chile, tales como la norma de emisión de residuos líquidos a

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato aguas subterráneas, la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales y la norma para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado. Todas estas normativas indican un límite máximo para manganeso de 0.3 mg/L.

#### **1.4 Métodos de recuperación de Mn en distintos medios.**

A continuación, se nombran los principales métodos que se utilizan actualmente en la recuperación de manganeso y cobalto.

La aplicabilidad de una ruta para la recuperación de manganeso u otros metales valiosos de una solución depende de varios factores sensibles al costo, incluida la concentración de manganeso en la solución, los niveles de otras impurezas y la pureza de los productos finales de manganeso. Posteriormente, se describe una evaluación general de cada ruta, resumidos desde la investigación de Yang *et al.* [5]

- Extracción por solvente: Los sistemas de extracción por solventes se pueden aplicar tanto a la recuperación de manganeso como a la separación de otras impurezas metálicas. El principal costo operativo por extracción con solvente es la base para el ajuste del pH, es por ello, que el amoníaco es el agente de neutralización más apropiado en términos de costo y conveniencia para su uso en la extracción con solvente. El costo del amoníaco anhidro es aproximadamente el 16% del precio de venta del producto de manganeso metálico, sobre la base del precio actual de manganeso metálico (1590 USD por tonelada).
- Precipitación de sulfuro: En cuanto a la precipitación de sulfuro, no es considerado su uso para la recuperación de manganeso de soluciones de desechos

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

industriales, debido a algunos atributos desfavorables. En primer lugar, este método requiere control y gestión de la contaminación. En segundo lugar, necesita etapas para separarse de otras impurezas. Por último, pero lo más importante, el sulfuro de manganeso no es un producto favorable para la industria del manganeso y necesita una mayor conversión. Sin embargo, proporciona un medio útil para la purificación opcional de pequeñas cantidades de impurezas metálicas tales como Cu, Zn, Ni y Co antes de la etapa de producción de productos de CMD, EM y EMD de manganeso de alta pureza. Se han encontrado amplias aplicaciones para la purificación de soluciones de lixiviación de nódulos polimetálicos de manganeso, lodos que contienen Zn-Mn, desechos de baterías, desechos orgánicos y minerales de laterita que contienen manganeso.

- Intercambio iónico: El intercambio iónico es un método útil para la purificación de la solución de manganeso para separar metales, incluidos Cu, Fe, Co, Ni y Pb. En comparación con el método de precipitación de sulfuros, el intercambio de iones es más ecológico y fácil de controlar. No obstante, una resina tiene una capacidad limitada de adsorción de metales particulares y, por lo tanto, es más adecuada para eliminar trazas de impurezas metálicas para la preparación de soluciones de manganeso de alta pureza.
- Precipitación de hidróxido: El manganeso se puede precipitar como hidróxido de manganeso,  $Mn(OH)_2$ , que luego se oxida lentamente a una mezcla de óxidos de manganeso hidratados en presencia de aire, o que se puede calcinar a 300–450 °C con aireación para producir  $MnO_2$ . Sin embargo, la precipitación requiere un pH de la solución superior a 9 y es menos selectiva. En los procesos hidrometalúrgicos, la precipitación de hidróxido por sí sola no proporciona un medio útil para la separación y recuperación del manganeso. Generalmente, la precipitación de hidróxido en la separación y/o recuperación de manganeso sólo es útil en algunos casos especiales. Una estrategia es precipitar manganeso y otros metales valiosos como hidróxidos mixtos que luego se lixivian con ácido en

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato presencia de un oxidante para Mn(II). Esto da como resultado MnO<sub>2</sub> insoluble y metales de valor soluble (Zn, Cu, Ni y Co) en solución.

- Precipitación de carbonatos: La precipitación de carbonato de manganeso como carbonato de manganeso puede ocurrir a un pH de aproximadamente 8,5 y la selectividad por el manganeso es termodinámicamente más favorable con respecto al magnesio que al calcio. Esto sería adecuado para la separación de manganeso en soluciones que contienen más magnesio que impurezas de calcio en comparación con la precipitación con hidróxido. Además, el carbonato de manganeso es una forma favorable que, después del secado, puede venderse directamente a la industria del manganeso o procesarse posteriormente para la producción de CMD, EM y EMD.
- Precipitación oxidativa: La precipitación oxidativa de manganeso como MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insoluble es altamente selectiva, especialmente cuando las soluciones están libres de hierro. Pueden coprecipitarse pequeñas cantidades de níquel y cobalto mediante precipitación oxidativa y/o mecanismo de adsorción, dependiendo del pH de la solución y los tipos de oxidantes utilizados. El níquel y el cobalto coprecipitados podrían separarse y recuperarse más como subproductos y pueden proporcionar beneficios adicionales, ya que el níquel y el cobalto son metales más valiosos que el manganeso. La principal preocupación por el uso del método de precipitación oxidativa es el costo de algunos oxidantes como el ozono, el ácido de Caro y el ácido peroxi-disulfúrico. Esto puede no justificar su uso para la recuperación de manganeso de una solución que contiene una concentración baja de manganeso.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### **1.5 Otra posible solución a la contaminación por manganeso**

Una posible solución a la problemática de los residuos de manganeso por pilas y baterías y por otras fuentes como la contaminación por la industria minera es la de recuperar este metal que es desfavorable para el medio ambiente y para la salud de las personas. Lo que puede lograrse, gracias al uso de resinas de intercambio iónico. Uno de los intercambiadores analizados, son las esferas protonadas secas de alginato (PDAB, siglas en inglés) los cuales son alginatos algales de intercambio catiónico. Existen diversos estudios de recuperación de distintos iones por separado con esferas protonadas secas de alginato (PDAB), uno de los primeros estudios fue realizado por Ibáñez *et al.* [6] en 2002 donde se estudió la recuperación de metales pesados (Cr, Cu, Zn, Ni y Co). Luego en 2013 el mismo Ibáñez *et al.* [7] estudió la recuperación de iones de Zn con PDAB. Más tarde en 2019 Aracena *et al.* [8] realizó estudios de recuperación de iones de Co con PDAB. Todos los estudios mencionados son solo de recuperación, pero no se evaluó la selectividad de las PDAB en medios bifásicos con dos metales, pero en 2015 Rubilar *et al.* [9] realizó estudios de selectividad en un medio bifásico Cu-Co.

Entorno a los antecedentes anteriormente mencionados, en el presente trabajo de memoria de título, se diseñará un sistema columnar para recuperar iones de manganeso desde soluciones sintéticas de Mn para posteriormente generar sales con propósitos educativos y formativos para carreras de pregrado.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2. Antecedentes y Marco Teórico.**

### **2.1 Análisis de los artículos para remoción de Mn y Co con distintos intercambiadores catiónicos.**

A continuación, se hará una revisión bibliográfica de distintos artículos para la remoción de Mn, al igual que para la remoción de Co con distintos intercambiadores catiónicos y artículos de remoción de metales pesados mediante PDAB. Posterior a esto, se presentará la termodinámica del manganeso y cobalto por separado para demostrar que pueden estar en las condiciones de la columna de IX. Además, se exhibirán las particularidades del manganeso, tanto en su comercialización, como su producción. Luego se presentará una breve explicación del proceso de biosorción, para finalizar con las columnas de IX que muestran sus características.

### **2.2 Análisis de los artículos para recuperación en sistema Mn-Co.**

Uno de los estudios que muestra la separación de Mn-Co con intercambiadores catiónicos es del año 1997 hecho por Kholmogorov *et al.* [10], que investigó el equilibrio del intercambio iónico del sistema Co-Mn en solución de ácido sulfúrico, adicionalmente definió los parámetros óptimos para la recuperación de cobalto a partir de soluciones de sulfato de manganeso obtenidos de la lixiviación de mezclas de concentrados de sulfuros y manganeso.

La recuperación de cobalto de las soluciones de sulfato de manganeso se estudió en condiciones estáticas y dinámicas. Para ello se usaron soluciones de sulfato de manganeso con fuerza iónica constante (creada mediante la adición de sulfato de sodio al fondo de sal total:  $[MnSO_4] + [Na_2SO_4] = \text{const} = 1 \text{ mol/L}$ ) para las pruebas de equilibrio Batch. Las cantidades del intercambiador fueron 0.2 - 1.0 g (sustancia seca). Antes del uso, las resinas se hincharon durante 4 h en solución de  $Na_2SO_4$  1 M con un valor de pH definido y después se agitaron con soluciones  $[MnSO_4 + CoSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O]$  a pH

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

3.0 - 5.5 (la relación de la cantidad del intercambiador al volumen de las soluciones fue 1: 200). El tiempo de equilibrio fue de 48 h. La concentración inicial de cobalto fue 0.001 - 0.2 mol/L y la de manganeso fue 0.1 - 1.0 mol/L (dependiendo del experimento).

Se probaron cuatro intercambiadores catiónicos, los cuales fueron AMF-2M, AMF-1T, ANKB-35 y KB-2T, conocidos así por su nombre comercial. Para comparar los intercambiadores de iones investigados, se determinaron ciertas características como el volumen específico de hinchamiento, las capacidades de intercambio estático y de penetración en las diferentes formas (estas tres características se pueden ver en la Tabla 2.2.1), además de la dependencia de los coeficientes de distribución de cobalto de los valores de pH de las soluciones en el sistema  $\text{RNa-CoSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , la dependencia de los coeficientes de separación Co/Mn del pH y finalmente se examinaron las isothermas de sorción para determinar la capacidad de las resinas en las formas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . A partir de los resultados resumidos en la Tabla 2.2.1 y otros resultados como la dependencia del coeficiente de distribución para el cobalto con respecto al pH, se observó que los mejores resultados se llegan a pH cercanos a 5 en el cual el coeficiente de distribución era mejor para los intercambiadores AMF-2M ( $\log D^{\text{Co}} = 2,15$ ) y ANKB-35 ( $\log D^{\text{Co}} = 2,1$ ), también se vio que, en la dependencia de la separación entre Co y Mn, el pH óptimo se obtuvo cercano a 5 donde los mejores intercambiadores fueron el AMF-2M y el ANKB-35.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

*Tabla 2.2.1 Hinchazón y capacidad de intercambio de los intercambiadores.*

Nombre Comercial	Volumen específico de hinchamiento			Capacidad de intercambio estática				Capacidad de intercambio de penetración	
	Na <sup>+</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	H <sup>+</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Co <sup>2+</sup> (Mn <sup>2+</sup> ) (cm <sup>3</sup> /g)	Na <sup>+</sup> (meq/g)	H <sup>+</sup> (meq/g)	Co <sup>2+</sup> (meq/g)	Mn <sup>2+</sup> (meq/g)	Co <sup>2+</sup> (meq/g)	Mn <sup>2+</sup> (meq/g)
AMF-2M	3.9	2.3	2.4	4.8	4.5	1.8	0.1	0.95	0.43
AMF-1T	4.3	2.4	2.6	4.2	4.1	1.3	1.1	-	-
ANKB-35	2.8	2.5	2.5	3.6	3.5	1.8	0.1	0.69	0.67
KB-2T	4.1	2.1	2.2	12.1	11.9	0.9	1.2	-	-

Los dos intercambiadores elegidos, fueron utilizados para realizar trabajos dinámicos. La capacidad de avance fue de 0,69 y 0,95 meq/g en la forma Co<sup>2+</sup> y 0,67 y 0,43 meq/g en la forma Mn<sup>2+</sup> para ANKB-35 y AMF-2M, respectivamente. El grado de recuperación de los iones Co<sup>2+</sup> fue superior al 99,8% después de la purificación por intercambio iónico de soluciones de lixiviación con sulfato de manganeso. La concentración de cobalto en la solución purificada fue inferior a 0,6 mg/L donde antes se tenía entre 0,35 - 0,41 g/L.

La gran recuperación de Co de soluciones de lixiviación de concentrados de Mn mostró que los intercambiadores seleccionados son los adecuados para realizar la correcta separación de iones de Co<sup>2+</sup> de estas soluciones.

En 2014 Khan *et al.* [11] estudiaron la adsorción de manganeso y cobalto en solución acuosa por medio de esferas de alginato (o por sus siglas en inglés ABs, alginate beads) y nanografito encapsulado en esferas de alginato (o por sus siglas en inglés NCBs, nano carbon beads).

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Al mismo tiempo, se estudió de modo discontinuo el rendimiento de sorción de los NCBs y se comparó con los ABs utilizando Mn (II) y Co (II). Los estudios se realizaron en tubos de vidrio con tapa de 50 ml. Las soluciones de sorbato (20 mL) de las concentraciones deseadas se equilibraron con 0,05 g de sorbentes (AB y NCB) en un agitador a 100 rpm. Se hicieron distintas pruebas con distintas condiciones como estudios de pH (se realizaron en un rango de pH de 2 – 8) bajo condiciones de temperatura ambiente (298 K). El pH inicial de la solución de sorbato ( $C_0$  - 50 mg/L). Por otra parte, los estudios de tiempo de contacto se llevaron a cabo a una concentración inicial de sorbato de 20 mg/L en condiciones de temperatura ambiente, mientras que los estudios isotérmicos y termodinámicos se realizaron utilizando un amplio rango de concentraciones de sorbato. Para los estudios de desorción, los sorbatos ( $C_0$  - 25 mg/L) se sorbieron inicialmente sobre ABs y NCBs.

La activación térmica fue un contribuyente importante para mejorar el rendimiento de sorción. Se encontró que las capacidades de sorción para Mn (II) y Co (II) dependían del pH de la solución y las capacidades máximas se obtuvieron a pH 8 con un tiempo de contacto de 16 h, además del 80 - 92% de la sorción lograda en las 4 horas iniciales para ABs inmovilizados y NCBs.

Con estos estudios se reveló que los ABs y los NCBs tienen potencial para la adsorción de iones de Mn y Co en soluciones acuosas.

### **2.3 Análisis de los artículos para recuperación de Mn en distintos sistemas.**

En 2015 Kononova *et al.* [12] estudiaron la absorción de iones tóxicos como son el manganeso (II) y el cromo (IV) a partir de soluciones acuosas con intercambiadores iónicos con agentes de reticulación de cadena larga (Long-chained cross-linking agents, LCA).

La sorción de manganeso (II) se realizó en intercambiadores de cationes carboxílicos KB-2. Estos intercambiadores de iones se sintetizaron sobre la base de copolímeros de

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato metacrilato con ésteres divinílicos de dietilenglicol (DVEDEG), trietilenglicol (DVETEG), propilenglicol (DVEPG) y éster tetravinílico de pentaeritritol (TVEPE).

La solución madre inicial de manganeso (II) con una concentración de 0,5 mol/L se preparó por disolución de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (grado analítico) en agua destilada. Por su parte, la solución de trabajo con concentración de manganeso 5 g/L (0.09 mol/L) se preparó a partir de la solución madre diluyéndose con agua destilada. Se utilizaron soluciones de manganeso (II) en ácido clorhídrico (HCl) con concentraciones de 0.001, 0.1 y 0.5 mol/L.

La sorción de manganeso (II) se estudió en condiciones experimentales batch ( $20 \pm 1$  °C). Los experimentos batch se llevaron a cabo con masas de resina de 0.1-0.2 g y un volumen de solución de contacto de 10.0 - 20.0 mL. El tiempo de equilibrio determinado por pruebas separadas fue de aproximadamente 24 h. La capacidad de sorción de las resinas investigadas se estimó mediante el grado de recuperación (R, %) y el coeficiente de distribución (D, L/g). Los resultados para la sorción de manganeso (II) se muestran en la Tabla 2.3.1.

*Tabla 2.3.1 Recuperación de sorción de manganeso (II) a partir de soluciones acuosas con diferente acidez  $C_0$  (Mn) = 5 g/L.*

Nombre comercial	Tipo de solución	R(%)	log D
KB-2D (DVB)	Mn (II) + 0.001 M HCl	82 ± 5	3.82 ± 0.23
	Mn (II) + 0.5 M HCl	78 ± 4	3.75 ± 0.22
KB-2M (DVEDEG)	Mn (II) + 0.001 M HCl	~ 100	4.26 ± 0.26
	Mn (II) + 0.5 M HCl	~ 100	4.22 ± 0.25
KB-2M (DVETEG)	Mn (II) + 0.001 M HCl	92 ± 5	4.02 ± 0.24
	Mn (II) + 0.5 M HCl	90 ± 5	3.98 ± 0.19
KB-2D (DVEPG)	Mn (II) + 0.001 M HCl	93 ± 5	4.11 ± 0.21
	Mn (II) + 0.5 M HCl	90 ± 5	4.06 ± 0.24
KB-2D (TVEPE)	Mn (II) + 0.001 M HCl	~ 100	4.25 ± 0.21
	Mn (II) + 0.5 M HCl	~ 100	4.22 ± 0.25

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

KB-2D (DVS)	Mn (II) + 0.001 M HCl	94 ± 5	4.07 ± 0.21
	Mn (II) + 0.5 M HCl	92 ± 5	4.01 ± 0.19

De esta tabla se concluyó que la recuperación cuantitativa de Mn (II) se observa en los intercambiadores de cationes KB-2M y KB-2D reticulados con DVEDEG (7%) y TVEPE (4%), respectivamente. Las otras resinas con LCA y KB-2S adsorben iones Mn (II) en el nivel > 90%. Sin embargo, la sorción de manganeso en el intercambiador de cationes KB-2D (agente de reticulación DVB) no supera el 78 - 82%. Cabe señalar que la disminución del pH de la solución de contacto prácticamente no deteriora las propiedades de sorción de los intercambiadores de cationes investigados.

En adición, se investigó la recuperación del Mn (II) de soluciones acuosas con distinta acidez con presencia de Cr (VI). Ver la tabla 2.3.2.

*Tabla 2.3.2 Recuperación de sorción de manganeso (II) a partir de soluciones acuosas con diferente acidez en presencia de cromo (VI)  $C_0$  (Mn) = 5 g/L;  $C_0$  (Cr) = 1 g/L.*

Nombre comercial	Tipo de solución	R(%)	log D
KB-2D (DVB)	Cr (VI) + Mn (II) + 0.001 HCl	79 ± 5	3.12 ± 0.19
	Cr (VI) + Mn (II) + 0.5 HCl	68 ± 4	2.92 ± 0.17
KB-2M (DVEDEG)	Cr (VI) + Mn (II) + 0.001 HCl	~ 100	4.25 ± 0.22
	Cr (VI) + Mn (II) + 0.5 HCl	~ 100	4.23 ± 0.25
KB-2D (TVEPE)	Cr (VI) + Mn (II) + 0.001 HCl	~ 100	4.24 ± 0.25
	Cr (VI) + Mn (II) + 0.5 HCl	~ 100	4.23 ± 0.24
KB-2D (DVS)	Cr (VI) + Mn (II) + 0.001 HCl	93 ± 5	4.08 ± 0.23
	Cr (VI) + Mn (II) + 0.5 HCl	92 ± 5	4.06 ± 0.24

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

En base a esto, se pudo observar que para algunas resinas la recuperación de Mn (II) baja con la presencia de Cr (VI), pero para las resinas KB-2M y KB-2D se mantienen recuperaciones de alrededor del 100% lo que las hace excelentes para la separación de estos iones.

En 2018 Yang *et al.* [5] prepararon un nuevo tipo de esferas de hidrogel de doble red comprimiendo óxido de grafeno (GO) y alginato de sodio (SA) (GO/SA). Asimismo, describieron las características de rendimiento de las esferas de hidrogel GAD (*graphene/alginate double network*) en el tratamiento de la contaminación por Mn (II).

Las esferas secas de hidrogel GAD se usaron en experimentos de adsorción en diferentes condiciones, como el pH inicial, la dosificación del adsorbente, el tiempo de contacto, la temperatura y la concentración inicial de Mn (II). La cantidad demandada de esferas se añadió a una botella de polietileno de 100 ml que contenía 50 mL de solución de Mn (II) en el rango entre 10 - 200 mg/L que ajustaba el valor del pH en soluciones de HCl y NaOH 0,1 M, y la reacción en agitador de incubadora a una temperatura fija (298 K) y velocidad de rotación (150 rpm).

Seguido a esto, se estudió el efecto del pH donde la máxima recuperación se llegó a pH 4.0 y superior con una adsorción del 55%. También se estudió la dosis de intercambiador donde se fue aumentando desde 0. La máxima recuperación en este caso se llegó alrededor de 150 mg de GAD y superior donde la recuperación fue de 55%. Por último, se estudió el efecto de la temperatura donde las condiciones fueron las de concentraciones iniciales de Mn (II) 10 - 150 mg/L y se hicieron reaccionar con adsorbentes en un agitador de incubadora (150 rpm) durante 120 minutos a pH 9, a las temperaturas de 298 K, 308 K y 318 K y la dosis de GAD fue de 150 mg en 50 mL de solución, la capacidad de adsorción aumentó con el incremento de la temperatura.

En torno a esto se concluyó, que las esferas secas de hidrogel GAD, llegan a una máxima recuperación de alrededor de 55% de Mn, variando en ciertas condiciones de pH, dosis del intercambiador y temperatura.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2.4 Análisis de los artículos para remoción de Co en distintos sistemas.**

Existen pocos estudios realizados para la remoción de Co, de hecho, solo hay dos estudios en los últimos años, uno de ellos fue realizado por Aracena *et al.* [8] que consistió en la recuperación de Co en una solución diluida a partir de esferas protonadas secas de alginato (PDAB), donde se analizaron los efectos de la agitación, cambio de pH, tiempo del experimento y temperatura. Además de esto se estudió el hinchamiento que se produce en las PDAB, en las cuales se llegó a un hinchamiento máximo de 40% a pH 6, pero las esferas fueron capaces de soportar esto y no romperse.

Otro estudio fue realizado por Rubilar *et al.* [9], donde el objetivo del trabajo se basaba en la recuperación de Co en un sistema Co-Cu con la ayuda de esferas protonadas secas de alginato, donde se analizaron factores como la temperatura, el pH, la fuerza iónica, la presencia de otros iones y los sitios activos. Los principales factores analizados se resumen en la Tabla 2.4.1.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

*Tabla 2.4.1 Principales factores analizados en la remoción de Co en dos sistemas.*

Sistema	Agitación Optima (rev/min)	pH óptimo de recuperación	Tiempo óptimo de recuperación	Efecto de la temperatura
Co	200 Con una recuperación de Co <sup>2+</sup> de 58.5 [mg/g] de PDAB (293K)	6.0 Con una recuperación de Co <sup>2+</sup> de 60.6 [mg/g] de PDAB	Meseta se llegó alrededor de 5 horas (pH=6.0) Se obtuvieron recuperaciones de Co <sup>2+</sup> de 57.6, 81.8 y 105.0 [mg/g] de PDAB para concentraciones iniciales de 22, 35 y 45 × 10 <sup>-6</sup> kg dm <sup>-3</sup> ,	(pH=6.0, 22mg/L de Co <sup>+2</sup> ) A la temperatura de 283K se tuvo una recuperación de 17.75 [mg/g] de PDAB, en cambio a 313 K se tuvo una recuperación de 38.13 [mg/g] de PDAB
Co-Cu	-	5.0 (pH=5.0, 400 rpm, 293K) Con una recuperación de Co <sup>2+</sup> de 20 [mg/g] de PDAB	6 horas (pH=5.0, 400 rpm, 293K) Con una recuperación de Co <sup>2+</sup> de 26 [mg/g] de PDAB	(pH=5.0, 400 rpm, 22mg/L de Co <sup>2+</sup> ) La recuperación de Co fue de 21.6 [mg/g] de PDAB a los 283 [K] y aumentó a 30.5 [mg/g] a los 303 [K]

En base a esta tabla se puede concluir que la recuperación de Co<sup>2+</sup> es mayor cuando está solo en el medio, en cambio cuando tiene que ver la selectividad con el cobre su recuperación baja considerablemente.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2.5 Análisis de los artículos para remoción de distintos iones con PDAB.**

Existen diversos estudios, en los cuales se utilizan esferas protonadas de alginato para remoción de metales pesados, uno de los primeros fue de Ibáñez *et al.* [6] donde demostraron que el alginato se puede usar para la absorción de metales pesados como el Cr, Cu, Zn, Ni Co. Así pues, se determinó que la absorción fue de aproximadamente 75, 77, 46, 43 y 35 mg/g de PDAB, respectivamente. En 2013 Ibáñez *et al.* [7] estudiaron la absorción de iones de zinc, logrando una recuperación de 90 mg/g de PDAB. Luego en 2015 Aracena *et al.* [13] estudiaron la absorción de iones de níquel de soluciones acuosas utilizando esferas protonadas secas de alginato, en donde la máxima absorción de Ni fue de 75.9 mg/g de PDAB.

Además, en los artículos mencionados se determinó que el mecanismo que controla la cinética de la remoción de dichos metales es el modelo de pseudo primer orden de Lagergren, por ende, se espera de acuerdo con dichos estudios que en el caso del manganeso sea de la misma manera.

Con estos resultados se ha demostrado la capacidad de remoción (adsorción) de metales que tiene el PDAB, el mismo IX que se utilizará en esta tesis.

## **2.6 Elución de metales desde resinas.**

La elución es el proceso por el cual se separan sustancias absorbidas por un cuerpo por medio de un lavado progresivo con un líquido apropiado [43]. Es decir, para este proceso de IX, la sustancia absorbida sería el manganeso por las PDAB, luego estos iones serían repelidos por un lavado con un ácido fuerte. La elución en este caso puede tener varios objetivos, el principal sería la reutilización de la resina de IX, como también la concentración del elemento eluído desde la solución de alimentación. Con ello se podría

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato seguir concentrando con el objetivo de generar cristales del elemento para posteriormente usar un proceso de cristalización de Mn para su comercialización [34].

Un ejemplo de elución con PDAB estaría demostrado en el estudio de Aracena *et al.* [14]. El trabajo consistió en la elución de iones de níquel desde PDAB, estudiando distintos factores que afectan el proceso de elución, como era la velocidad de agitación, la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico. Se estudió la elución de iones de níquel desde esferas de alginato (80 mg) en un intervalo de temperaturas de 2 a 80 °C y una concentración de ácido sulfúrico entre 0,005 a 2,5 g/L. El mecanismo de elución fue establecido por intercambio iónico entre protones e iones de níquel alcanzando valores de elución de 93% a una temperatura de 80 °C y concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,25 g/L. Además, se concluyó que las tres variables mencionadas al aumentar favorecieron la elución.

## **2.7 Termodinámica del Mn y Co.**

En este capítulo se presentarán los diagramas de especiación y de Pourbaix para el manganeso y el cobalto, para determinar que estos elementos sean estables en el rango de pH y Eh, además de que estén en su forma iónica durante el proceso de IX.

### **2.7.1 Diagrama de Pourbaix.**

El diagrama de Pourbaix o también conocido como diagrama Eh vs pH, se permite ver el equilibrio estable de las fases en un sistema electroquímico acuoso, esto es posible ya que, en el diagrama se pueden determinar las cualidades de un sistema en función del potencial (Eh) y el pH. Este tipo de diagrama entrega información respecto a la tendencia que tiene un sistema para que ocurran ciertos fenómenos, pero no entrega información

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato de la velocidad con la que ocurren dichos fenómenos. Ambos diagramas fueron determinados con el programa HSC y se muestran a continuación:

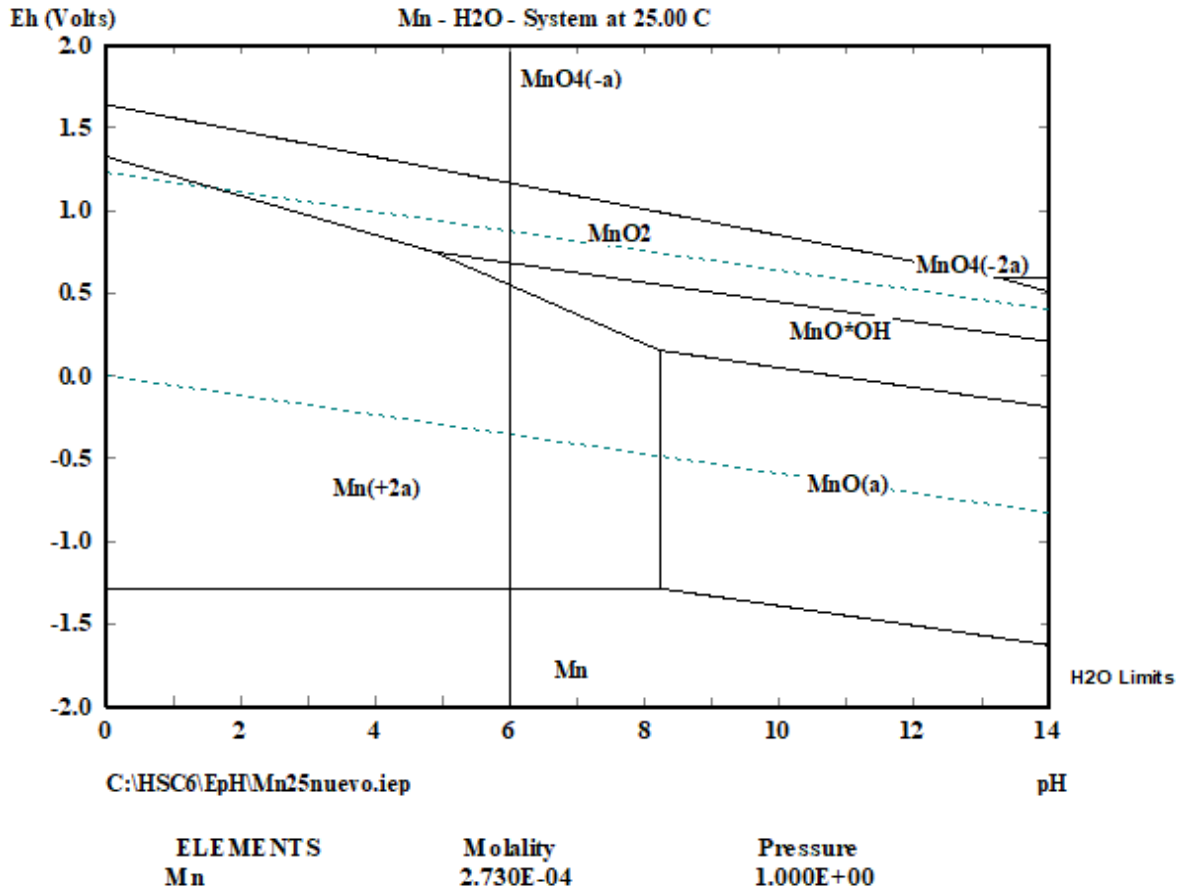


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del sistema Mn – H<sub>2</sub>O para una concentración inicial de 18 mg/L (obtenido desde HSC).

En la Figura 1, se puede apreciar que el Mn<sup>2+</sup>, está presente en el rango de pH entre 0 y 8, y un Eh entre -1.3 y 0.5 para pH 6, por ende, el ion mencionado no tendrá problemas para estar estable dentro de la columna de IX.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

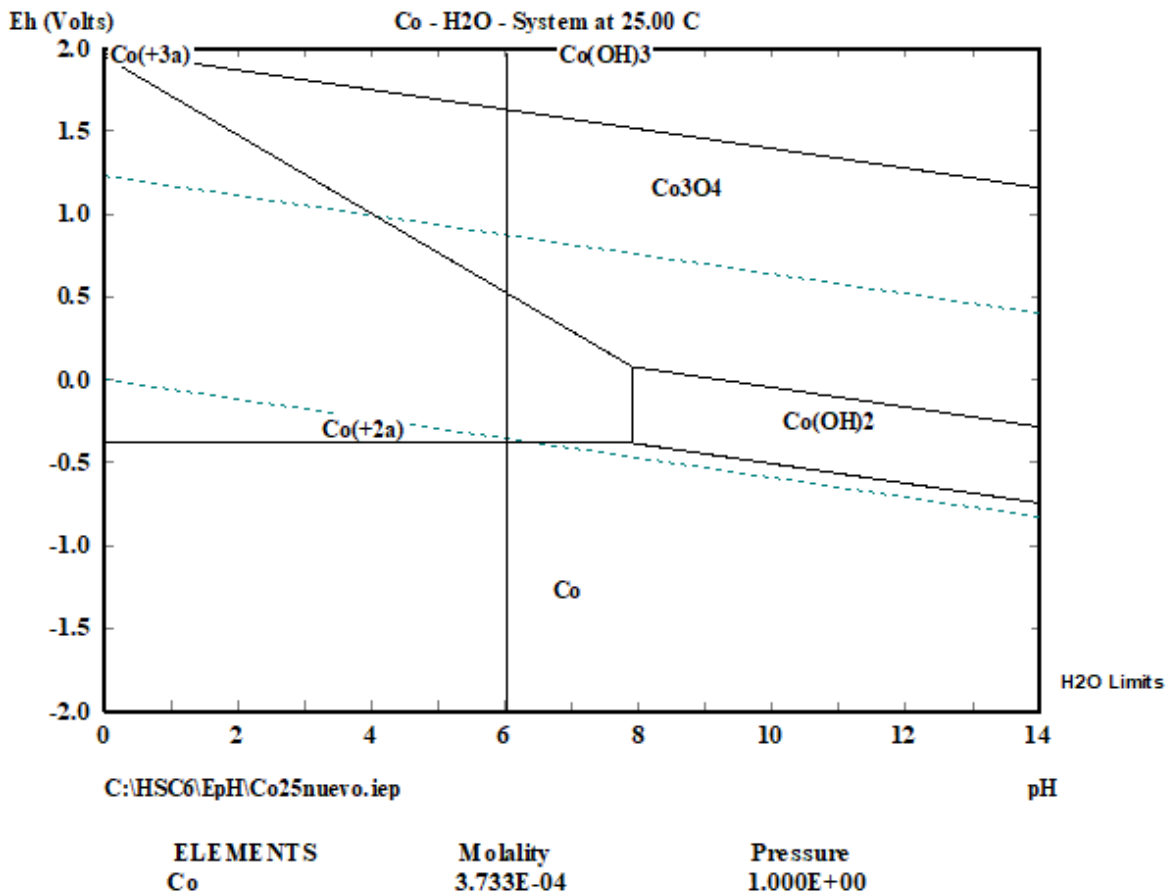


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del sistema Co – H<sub>2</sub>O para una concentración inicial de 18 mg/L (obtenido desde HSC).

En la Figura 2, se tiene el diagrama de Pourbaix para el Co - H<sub>2</sub>O, con una concentración de 18 mg/L de Co. En esta Figura se puede apreciar que el ion Co<sup>2+</sup> es estable en el rango de pH entre 0 y 8, además del Eh entre -0.4 y 0.5 para el pH 6. Por ende, es estable el ion para trabajar en el pH y Eh de la columna de IX.

Además, se investigó dentro del programa HSC que el Mn y Co no formarán complejos entre ambos para evitar la formación dentro de la columna de IX.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### 2.7.2 Diagrama de especiación.

El diagrama de especiación o también llamado diagrama de distribución de especies permite conocer que forma de cierta especie predomina según el pH del medio en el que se encuentra. De esta manera, se puede saber a partir de que pH la especie sufre cambios químicos y la concentración de las especies en función del pH. Por lo que, este diagrama permite conocer la fracción de cada especie de un sistema acuoso en función del pH. A continuación, se presentan los diagramas de especiación para el Mn y Co respectivamente.

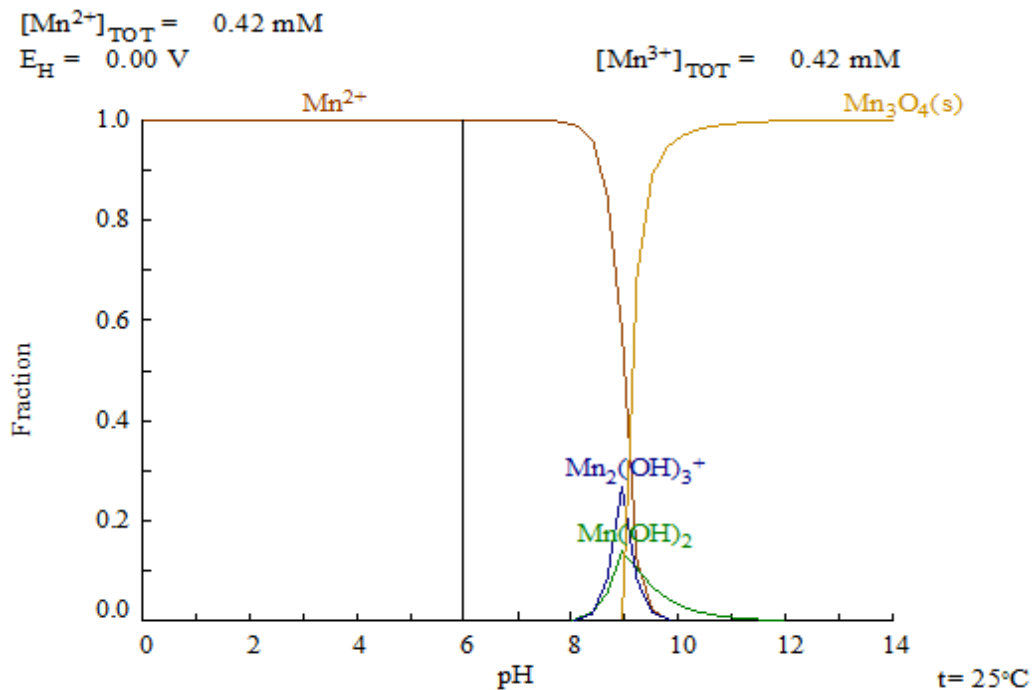


Figura 3. Diagrama de distribución de manganeso para una concentración de 18 mg/L y una temperatura de 25°C (obtenido desde Hydra y Medusa).

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Se analiza a partir del diagrama que a partir de un pH 0 hasta 8 el manganeso se encuentra como  $Mn^{2+}$ , para soluciones más básicas se reduce su fracción hasta 0 a un pH cercano a 10. Posteriormente comenzarán a pH 8 generarse hidróxidos de manganeso ( $Mn_2(OH)_3^+$  y  $Mn(OH)_2$ ).

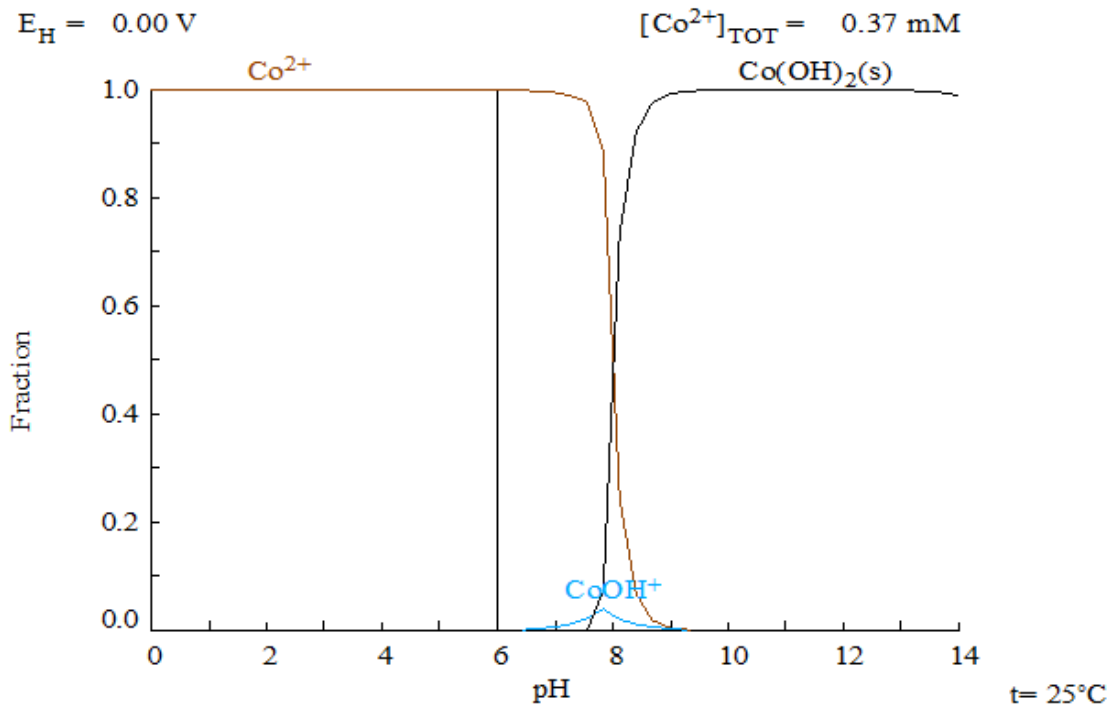


Figura 4. Diagrama de distribución de cobalto para una concentración de 18 mg/L y una temperatura de 25°C (obtenido desde Hydra y Medusa).

Se desprende del diagrama que el cobalto se encuentra como  $Co^{2+}$  desde pH 0 hasta 7, posteriormente se genera hidróxido de cobalto en una pequeña fracción que desaparecerá a partir de pH 9. Adicionalmente, a partir de un pH cercano a 8 comienza a formarse la especie sólida  $Co(OH)_2 (s)$  reduciendo la fracción de  $Co^{2+}$  hasta 0 a pH 9.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2.8 Selectividad resinas de IX.**

En general la selectividad de las resinas de IX, depende en gran medida de la estructura de la resina y específicamente del radio iónico y la densidad de carga iónica de los iones metálicos [15]. La resina preferirá un contraión de carga mayor ya que un ion más cargado será más fuertemente atraído por los iones fijos. Se observa que para iones de igual carga la resina manifestará preferencias por el que presente un volumen más pequeño una vez solvatado, puesto que así se disminuye el grado de hinchamiento con lo que la matriz elástica se relaja, es decir se contrae. El radio iónico solvatado es el radio que se genera entre el ion y las moléculas del soluto, por ende, el radio iónico hidratado es el radio entre el ion y las moléculas de agua que lo rodean.

En los sistemas de intercambio iónico, las soluciones diluidas y concentradas se comportan de manera diferente. Las relaciones de equilibrio de una sola fase y la ley de acción de masas parecen ser aplicables en sistemas de intercambio iónico relativamente concentrados. En soluciones diluidas, la capacidad de la resina para intercambiar iones específicos en equilibrio es una función de la fuerza iónica, el factor de eliminación máximo se produce a una fuerza iónica específica en cada caso. La fuerza iónica se puede ajustar para proporcionar la máxima eliminación de iones al menos en condiciones de equilibrio. [17]

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2.9 Efectos del Manganeso.**

En este capítulo se presentan los principales efectos que genera el manganeso en la salud humana y en el medio ambiente.

### **2.9.1 Efectos del manganeso sobre la salud.**

El manganeso es un elemento muy común que puede ser encontrado en todas partes de la tierra. Es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, esto significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, sino que también es tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones en ellos. Cuando la gente no cumple con la ración diaria recomendada su salud se verá afectada, pero cuando la ingesta es demasiado elevada, de igual manera se presentarán problemas de salud.

Los efectos del manganeso se dan mayoritariamente a nivel del tracto respiratorio y el cerebro. Por otra parte, un síndrome que puede ser causado por el manganeso puede provocar esquizofrenia, depresión, debilidad muscular, dolor de cabeza e insomnio. Adicional a ello, el manganeso puede causar Parkinson, embolia en los pulmones y bronquitis. En base a esto, es demostrable que una larga exposición a esta sustancia puede provocar efectos a la salud humana importantes.

### **2.9.2 Efectos ambientales del manganeso.**

Los compuestos del manganeso existen de forma natural en el ambiente como sólidos en suelos y pequeñas partículas en el agua. También una parte microscópica del manganeso está presente en las partículas de polvo, las cuales se depositan en la tierra al cabo de unos días.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Los humanos aumentan las concentraciones de manganeso en el aire por las actividades industriales y a través de la quema de productos fósiles. Producto de ello, el manganeso que deriva de las fuentes humanas puede también entrar en la superficie del agua, aguas subterráneas y aguas residuales. En cuanto a los suelos, el manganeso entra a ellos tras la aplicación de pesticidas.

Para algunos animales la dosis letal es bastante baja, lo cual significa que tienen pocas posibilidades de supervivencia incluso a pequeñas dosis de manganeso cuando este excede la dosis esencial. Dosis que superan el límite normal en estos seres vivos, pueden provocar algunos defectos en su salud, tales como perturbaciones en los pulmones, hígado y vasculares, decremento de la presión sanguínea, fallos en el desarrollo de fetos de animales y daños cerebrales.

De la misma forma cuando el manganeso es introducido a través de la piel este puede llegar a causar temblores y fallos en la coordinación. Para finalizar, las pruebas de laboratorio con animales han demostrado que diversos envenenamientos con manganeso deberían incluso ser capaces de causar el desarrollo de tumores en animales.

En las plantas los iones del manganeso son transportados hacia las hojas después de ser tomados en el suelo y subir por el tallo. Cuando existen problemas para la absorción de manganeso desde el suelo, esto puede causar alteraciones en los mecanismos de las plantas. Por ejemplo, cambios en la división del agua en hidrógeno y oxígeno, en lo cual el manganeso juega un papel importante. Sumado a esto, el manganeso puede causar síntomas de toxicidad y deficiencia en plantas.

Ahora bien, en concentraciones altamente tóxicas de manganeso en el suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento y puntos marrones en las hojas.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### **2.9.3 Regulación Chilena.**

Existen ciertas normas que establecen los límites máximos de emisión de metales pesados para las aguas en Chile. Como lo es la norma chilena NCh409/1, la cual señala el límite máximo de elementos esenciales y no esenciales en el agua potable (Tabla 2.9.1.1) y se indica la cantidad máxima de manganeso permitida que es de 0.1 mg/L, otras son la norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas (Decreto Supremo N°46/2000), la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales (D.S. N°90/2000) y la norma para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado (D.S. N°80/2005), en las cuales se indica que la cantidad de manganeso en solución no puede superar los 0.3 mg/L. Posteriormente, se presenta la Tabla 2.9.1.1 en la cual se muestran los límites máximos para elementos esenciales y no esenciales en agua potable, esto según la norma Nch409/1 y según los datos de la OMS.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

*Tabla 2.9.1.1 Límite máximo de elementos esenciales y no esenciales en agua potable según NCh409/1 y directrices establecidas por la OMS (OMS, 2006).*

Elemento	Expresado como elementos totales	Límite máximo (mg/L)	Directriz de la OMS basada en la salud (mg/L)
Elementos esenciales			
Cobre	Cu	2.0	2.0
Cromo total	Cr	0.005	0.05
Hierro	Fe	0.3	No hay directriz
<b>Manganeso</b>	<b>Mn</b>	<b>0.1</b>	<b>0.5</b>
Magnesio	Mg	125	No hay directriz
Selenio	Se	0.01	0.01
Zinc	Zn	3.0	3.000
Elementos no esenciales			
Arsénico	As	0.01	0.01
Cadmio	Cd	0.01	0.003
Cianuro	CN-	0.05	0.07
Mercurio	Hg	0.01	0.001

## 2.10 Descripción del Mercado

A continuación, se señalan los distintos usos del manganeso a nivel industrial, su producción a nivel mundial y como ha variado su precio a lo largo de los últimos años.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### **2.10.1 Extracción y Refinación**

El manganeso puro se produce mediante procesos hidrometalúrgicos y electrolíticos, mientras que el ferromanganeso y el silicomanganeso se producen mediante la fundición de minerales en un alto horno o, más comúnmente, en un horno eléctrico. Los óxidos superiores ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ ) pueden reducirse todos a óxido manganeso ( $MnO$ ) por el monóxido de carbono, pero este óxido inferior puede reducirse al metal sólo a temperaturas elevadas por el carbono.

### **2.10.2 El metal y sus aleaciones**

Más del 90 por ciento del manganeso producido se destina a aplicaciones metalúrgicas; el metal puro se utiliza en aleaciones de cobre y aluminio y el ferromanganeso y silicomanganeso se emplean en acero y hierro fundido.

### **2.10.3 Acero**

La mayor parte del manganeso se consume como ferromanganeso con alto contenido de carbono para su adición a los aceros al carbono. En aceros de menor contenido de carbono se emplean ferroaleaciones de medio y bajo contenido de carbono e incluso manganeso electrolítico.

Como desulfurante, el manganeso forma partículas de sulfuro estables y de alto punto de fusión, eliminando así el azufre de los límites de grano cristalino del metal, donde puede causar "falta de calor" (la incapacidad de resistir el trabajo en caliente). Como desoxidante, el silicomanganeso es más eficaz que el silicio o el manganeso solo, ya que

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

la reacción simultánea de los dos elementos con el oxígeno produce un silicato manganeso, que se funde una cantidad pequeña y se separa fácilmente del acero.

Lo más importante es que, como agente de aleación, el manganeso mejora la resistencia, dureza, templabilidad y resistencia a la abrasión. Por ejemplo, el acero Hadfield, que contiene entre un 10 y un 14 por ciento de manganeso, es un acero resistente al desgaste que destaca por su capacidad de endurecimiento por trabajo. En aceros de baja aleación, la adición de hasta un 1,2% de manganeso, en combinación con otros elementos, aumenta el rendimiento y la resistencia a la tracción.

#### **2.10.4 Aleaciones no ferrosas**

El manganeso electrolítico en polvo se hace en briquetas con perdigones de aluminio y se agrega a éste en concentraciones de hasta el 2%. Estas aleaciones tienen mayor fuerza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión que las que puede proporcionar el aluminio puro.

Aparte de sus agentes de aleación estándar (aluminio, níquel y zinc), el cobre puede mejorarse mediante la adición de manganeso. El manganeso sirve como desoxidante de la aleación fundida, reduce el liquidus y solidus (mejorando así la moldeabilidad) y tiene un efecto de fortalecimiento general. También se pueden producir aleaciones especiales, como aquellas con alta resistividad eléctrica o alta expansión térmica. [18]

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### 2.10.5 Producción mundial de manganeso.

Los principales países productores de manganeso a nivel mundial y partícipes de su producción a nivel mundial el 2019 fueron: Sudáfrica 28,9%, Australia 16,8% y Gabón 12,6%, que en conjunto representan el 58,3% de la producción mundial. [19]

*Tabla 2.10.5.1 Producción de manganeso para el mundo y sus principales productores para el año 2018 y 2019.*

País	Producción (miles de ton)		Participación del mineral utilizable en la producción mundial (%)
	2018	2019	
Total Mundial	18897	19000	
Sudáfrica	5800	5500	28.9
Australia	3480	3200	16.8
Gabón	2330	2400	12.6
Ghana	1360	1400	7.4
China	1200	1300	6.8
Brasil	1310	1200	6.3
India	961	1000	5.3
Ucrania (concentrado)	517	540	2.8
Malasia	390	420	2.2
Costa de Marfil	395	400	2.1
Birmania	207	210	1.1
Chile	-	-	-
Otros Países	397	910	4.8

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

La producción de manganeso en Chile proviene exclusivamente de la Región de Coquimbo y es efectuada por pequeñas y medianas empresas del rubro. Desde el año 2010 no se registra producción a gran escala. [20]

El precio del manganeso en los últimos años se indica en la siguiente gráfica.

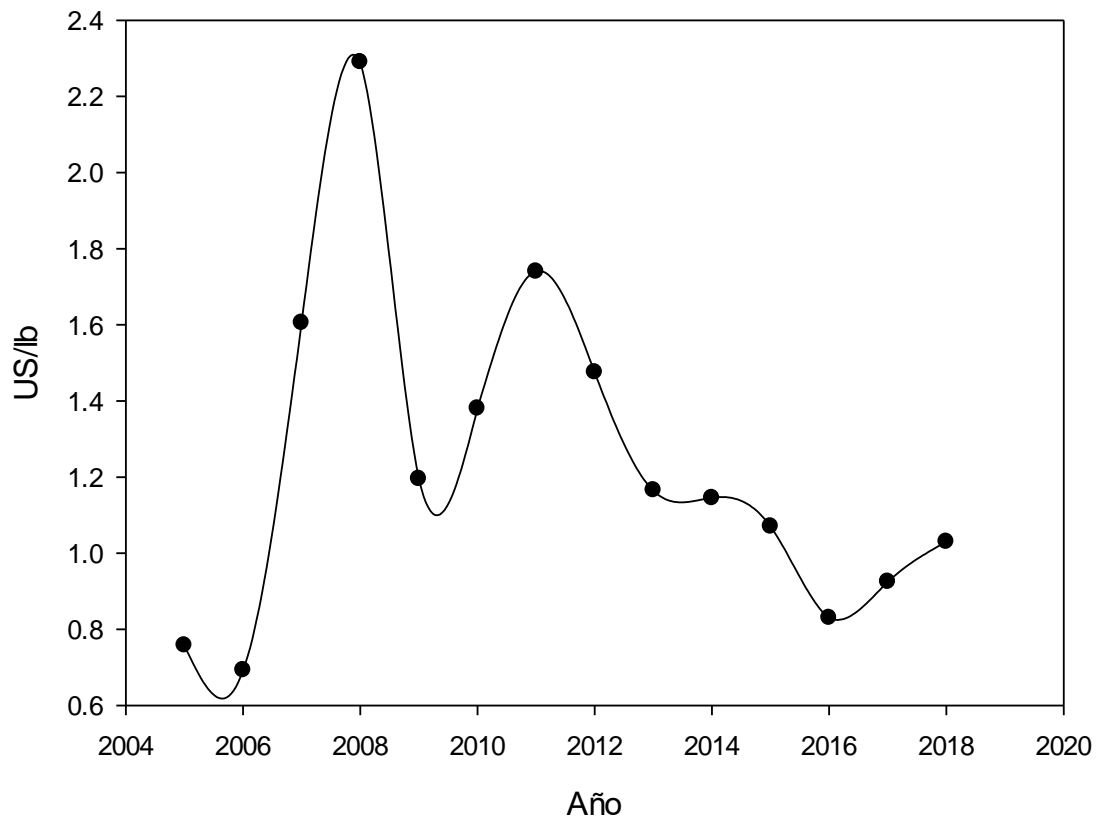


Figura 5. Precio de manganeso en US/lb desde 2004 a 2018.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **2.11 Tecnología.**

En seguida, se hará un breve resumen de las tecnologías, primero de los mecanismos de biosorción y la biosorción en algas pardas, para posteriormente, presentar los tipos de columnas de intercambio iónico.

### **2.11.1 Biosorción.**

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas y iones, el cual se lleva a cabo con una biomasa muerta o viva. Este proceso de biosorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disuelta la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que este proceso de biosorción pueda llevarse a cabo con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el ion, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. [21]

Esta tecnología está principalmente dirigida a la remoción de metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos tipos de polímeros) [22], estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso. La biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en la pared celular del biosorbente. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo [23], hidroxilo, amino, imino, sulfónico, que forman parte de la estructura molecular de la mayoría de los polímeros de origen biológico [24]. El descubrimiento y desarrollo del fenómeno de biosorción

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato proporciona una base para una nueva tecnología integral apuntando a la remoción de especies de metales pesados de soluciones diluidas en el rango de 1 a 1000 mg/L.

Este proceso utiliza la habilidad de materiales biológicos (biosorbentes) para acumular metales de residuos acuosos por intervención metabólica o caminos fisicoquímicos. La remoción del metal puede ocurrir vía complejación, coordinación, intercambio iónico, adsorción y/o precipitación inorgánica.

#### **2.11.1.1 Mecanismos de sorción.**

Los mecanismos de biosorción son muy variados, por lo que dependen en cada caso del metal y del material sorbente. Esto se debe a los diferentes grupos funcionales que están presente en el sorbente como, por ejemplo, los grupos hidroxilo, carboxilo y sulfatos de polisacáridos, entre otros.

- a) Adsorción física: comprende los fenómenos asociados a fuerzas de Van der Waals. Este proceso es rápido y reversible.
- b) Intercambio iónico: los iones metálicos presentes en los polisacáridos de las biomásas (i.e., calcio, magnesio, potasio, etc.) son intercambiados por los iones metálicos presentes en la solución acuosa (i.e., cobre, plomo, etc.). El proceso es rápido y reversible.
- c) Complejación o quelación: el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- d) Precipitación: se asocia a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

#### **2.11.1.2 Biosorción de algas pardas.**

Según diferentes estudios realizados actualmente se ha descubierto que las algas marinas pardas permiten la biosorción de diferentes metales tales como el cobre, zinc,

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato cobalto o cadmio entre otros, lo cual presenta una gran ventaja para el tratamiento de aguas residuales, puesto que las algas son producidas naturalmente en abundantes cantidades, ubicándose de manera nativa en las orillas de las playas sin utilizarse mayormente.

De las algas pardas se extrae entre un 20% y 40% de su peso en seco de alginato. La calidad del alginato se basa en la viscosidad que producirá disuelto en agua al 1%, cuanto mayor es la viscosidad mayor se considera la calidad. El cual es empleado en industrias químicas, alimentarias, textiles y farmacéuticas por sus propiedades de producir soluciones de alta viscosidad. Por ejemplo, un tipo de alga parda es la *Macrocystis pyrifera*, que se halla principalmente a lo largo de las costas del Pacífico de América del Norte (México, norte de Baja California y Alaska) y del Sur (Perú hasta Cabo de Hornos), Sudáfrica, Australia, Nueva Zelanda. En Chile *M. pyrifera* se distribuye desde Tocopilla hasta el Cabo de Hornos [25], la cual dependiendo del grado de madurez y las condiciones ambientales puede llegar a producir alrededor de un 26% en peso de alginato. Otras algas pardas también utilizadas en el mundo para la extracción de alginato son las especies *Ascophyllum nodosum* (originaria de Escocia e Irlanda) y *Laminaria hyperborea* (proveniente de países europeos).

### **2.11.1.3 Grupos Funcionales Presentes en las Algas Pardas.**

Los constituyentes presentes en la pared celular de las algas pardas son grupos funcionales que captan iones metálicos. El papel que cumplen los grupos funcionales no solo depende de sus constituyentes, sino que también del número de sitios activos presentes en la pared celular del biosorbente, su accesibilidad y disponibilidad, así como también la afinidad entre el sitio activo y el metal a recuperar.

El grupo carboxilo corresponde al grupo funcional ácido más abundante en las algas marrones. Este grupo representa un gran porcentaje (generalmente sobre el 70%) de los sitios activos en una biomasa seca derivada de algas marrones. La capacidad de

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

adsorción del alga es directamente proporcional a la presencia de los sitios activos en biosorbente. Además, la mayoría de los metales de interés (por ejemplo, Cd (II), Cu (II), Fe (II), Ni (II), entre otros) presentan una máxima retención a similares pH's. Los grupos hidroxilo se encuentran presentes en todos los polisacáridos, pero estos son menos abundantes y solamente poseen carga negativa a un pH mayor que 10, por lo que no participan en la biosorción de metales a bajo pH. Dos de los componentes más abundantes en las algas pardas son el ácido algínico y el ácido sulfónico, los cuales se describen a continuación.

#### A) Ácido algínico:

El ácido algínico es un polisacárido que se puede encontrar presente en forma de matriz de la pared celular o material intercelular. Este ácido algínico es uno de los más abundante en las algas pardas, ya que constituyen entre un 10 a 40 % del peso seco (sin tratar) [26], y posee grupos carboxílicos (-COOH) para la adsorción de iones metálicos. Es un polisacárido lineal constituido por dos unidades monoméricas, el ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G).

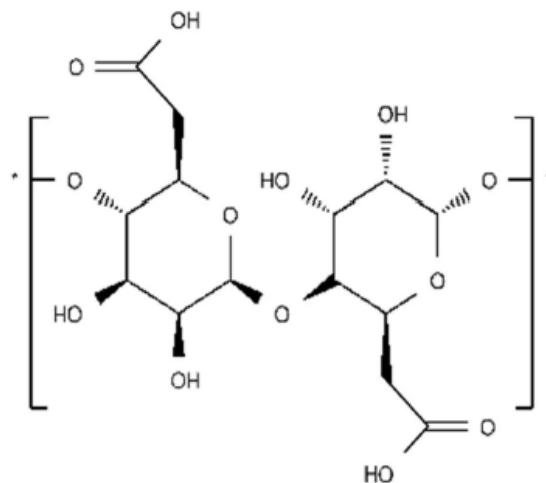
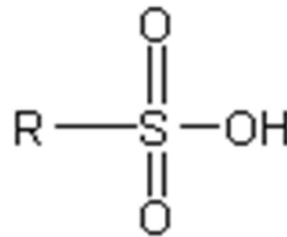


Figura 6. Estructura del ácido algínico.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

#### B) Ácido sulfónico

El segundo grupo funcional más abundante en las algas pardas es el ácido sulfónico. Los grupos del ácido sulfónico generalmente juegan un rol secundario, a excepción de los casos en que la biosorción del metal se lleve a cabo a un bajo pH [26], en la Figura. 7 se presenta la estructura del ácido sulfónico.



*Figura 7. Estructura del ácido sulfónico.*

#### 2.11.1.4 Alginato.

Los alginatos son los polisacáridos más abundantes presentes en las algas marinas. Comprenden hasta 40% de su peso seco y son los componentes estructurales de la pared celular de las algas, cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua. En su estado natural, los alginatos se presentan como una mezcla de sales de los cationes que comúnmente se localizan en el agua de mar, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Las proporciones en las que estos iones están unidos al alginato dependen de su composición, así como de la selectividad de enlace de los cationes alcalinotérreos por el alginato. [27]

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### 2.11.2 Columna de intercambio iónico.

Los sistemas de intercambio iónico generalmente se operan bajo la configuración de lecho, fijo o móvil, contenido en un tanque correctamente configurado para maximizar la circulación del agua en el interior. Los equipos de tratamiento constan de uno o varios recipientes cilíndricos cerrados, en cuyo interior la resina entra en contacto con el fluido a tratar y la solución regeneradora, alternativamente.

La figura 8 muestra el esquema simplificado de una columna de intercambio iónico. Normalmente, la columna no se llena completamente con la resina, pero se proporciona suficiente espacio libre en el lecho para permitir su expansión, que puede variar entre el 30% y el 100% del volumen del lecho empacado dependiendo de los tipos de resina. El agua de alimentación al intercambiador, así como las soluciones de regeneración, fluyen hacia la unidad a través de la parte superior, distribuyéndolo uniformemente por todo el lecho a lo largo de la sección de la columna. El agua tratada se recoge en el fondo mediante un sistema de drenaje adecuado. El equipo también está provisto de los circuitos, válvulas y bombas necesarios para el ciclo de operación-regeneración de la resina.

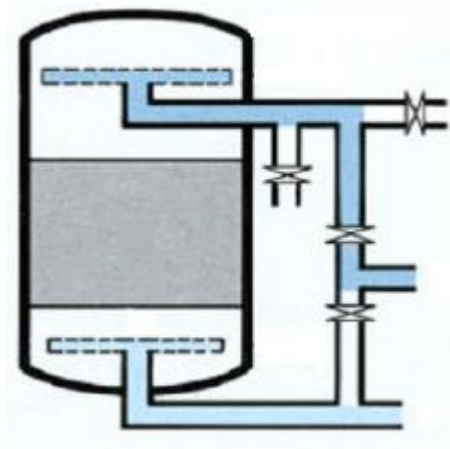


Figura 8. Esquema general de una columna de intercambio iónico de lecho fijo. Imagen modificada del texto ION EXCHANGE (FS-TER-006) [28].

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

El diseño de las columnas de intercambio iónico debe basarse en la pérdida de carga que se produce a lo largo del lecho, optimizando la sección/altura o seleccionando cuidadosamente el tamaño de partícula. La distribución homogénea del líquido (solución de alimentación o solución de regeneración) también debe garantizarse en el lecho general mediante el tamaño correcto de los flujos de trabajo y los sistemas de difusores. [28]

Las dos principales configuraciones de columnas de intercambio iónico son las siguientes:

- Columnas con un sector libre (freeboard column): La principal ventaja de tener un sector libre en la columna es permitir el retro lavado de resina. Esto es útil cuando la alimentación contiene materia en suspensión. La desventaja de las columnas con sector libre es el espacio desperdiciado y las partes internas complicadas o frágiles.

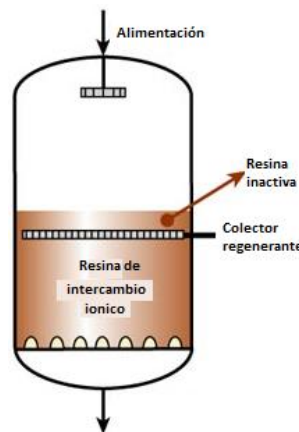


Figura 9. Ejemplo de columna con sector libre.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- Columnas sin sector libre o cama empaquetada: Aquellos no tienen sector libre, aunque se debe dejar un poco de espacio para acomodar la hinchazón de la resina, y además, no tienen partes internas que obstruyan el flujo hidráulico y puedan dañarse fácilmente. Por tanto, los buques son más pequeños y baratos, y la profundidad de la resina suele ser mayor que en una columna con francobordo. Esto ofrece un beneficio para las resinas fuertemente ácidas y fuertemente básicas, que tienen una mayor capacidad operativa cuando la profundidad del lecho es alta. Además, no hay necesidad de una resina inactiva. Por supuesto, la resina ya no se puede lavar a contracorriente in situ debido a la ausencia de un sector libre. En la mayoría de los casos, es necesaria una columna de retro lavado separada.



*Figura 10. Ejemplo de columna sin sector libre.*

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### **3. Objetivo General:**

Diseñar un sistema columnar de remoción de manganeso desde una solución Mn-Co con esferas de alginato algal a escala semi piloto.

#### **3.1 Objetivos específicos:**

- Diseñar columna(s) de intercambio iónico en base a balances de masa.
- Determinar los materiales, equipos e instrumentación necesaria para el diseño de la planta.
- Realizar análisis económico de la planta semi piloto.
- Evaluar la disposición final de soluciones de Mn y qué hacer con ellas.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

#### **4. Metodología de trabajo.**

En esta sección se indican los principales hitos del trabajo de memoria, desde el comienzo, como es la elaboración del proyecto para ser presentado ante una comisión para ser aprobado y luego el trabajo experimental que este conlleva para finalizar.

- **Objetivo Específico 1:** Se describirán los balances de masa basado en las reacciones químicas entre PDAB, Mn como también consumos de  $H^+$  obtenidos desde el estado del arte. Se describirán y explicarán las ecuaciones a utilizar para efectuar los balances globales y parciales, detallando y explicando las estrategias de cálculo a utilizar, los supuestos considerados y las limitaciones de cálculo, de forma clara, los cuales están basados o justificados en información bibliográfica disponible y actualizada. A partir de esos balances, se presentará la metodología completa para el desarrollo del diseño de los equipos, maquinarias, sistemas, líneas de proceso u otros, del proceso seleccionado. Se describirán y explicarán las ecuaciones a utilizar para efectuar el diseño, detallando las estrategias de cálculo a utilizar, los supuestos considerados y las limitaciones de cálculo
- **Objetivo Específico 2:** Se evaluará los materiales requeridos para sostener las soluciones básicas y acidificadas de trabajo como también la cantidad de resinas a utilizar (basado en balance másico). Estos materiales deben contener la presión ejercida por parte de las resinas. Lo mismo debe ser utilizado para instrumentación y equipos.
- **Objetivo Específico 3:** Se utilizará alguna metodología completa para el desarrollo de la evaluación económica de las columnas seleccionadas. Incluyendo costos de proveedores actualizados para una posterior puesta en marcha de la planta semi piloto.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- Objetivo Específico 4: Basado en las normas chilenas actuales de emisión de metales pesados al medio ambiente, se verá cuál es la manera más adecuada de disponer de las distintas soluciones remanentes para evitar daños al medio ambiente, además se cotizará con empresas especializadas en la remoción de soluciones químicas para evaluar el costo económico del proceso.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **5. Resultados y discusión.**

En este capítulo se evaluarán los balances de masas basados en suposiciones como también en datos reales tanto para manganeso como para cobalto. Luego, se mostrará en detalle la descripción del diseño de una columna de intercambio iónico capaz de captar el manganeso en solución.

### **5.1 Resultados de recuperación de Mn con PDAB.**

Dentro del laboratorio de investigación aplicada en metalurgia extractiva (LIAM) de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, se han realizado estudios de remoción de Mn mediante PDAB (a nivel de laboratorio). Este trabajo no ha sido publicado ni difundido, sin embargo, mediante entrevista se ha dado a conocer los principales resultados [29]. Los factores primordialmente estudiados en la remoción de Mn fueron el cambio de pH (donde se agregó NaOH para mantener el pH constante), la remoción en función del tiempo, el efecto del cambio de concentración de Mn, el efecto de la temperatura, y la elución a distintas concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los principales resultados son los siguientes:

- a) El comportamiento de la concentración de manganeso en función de valores de pH que va desde un rango 1 a 6.5, mostrado en la Figura 11.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

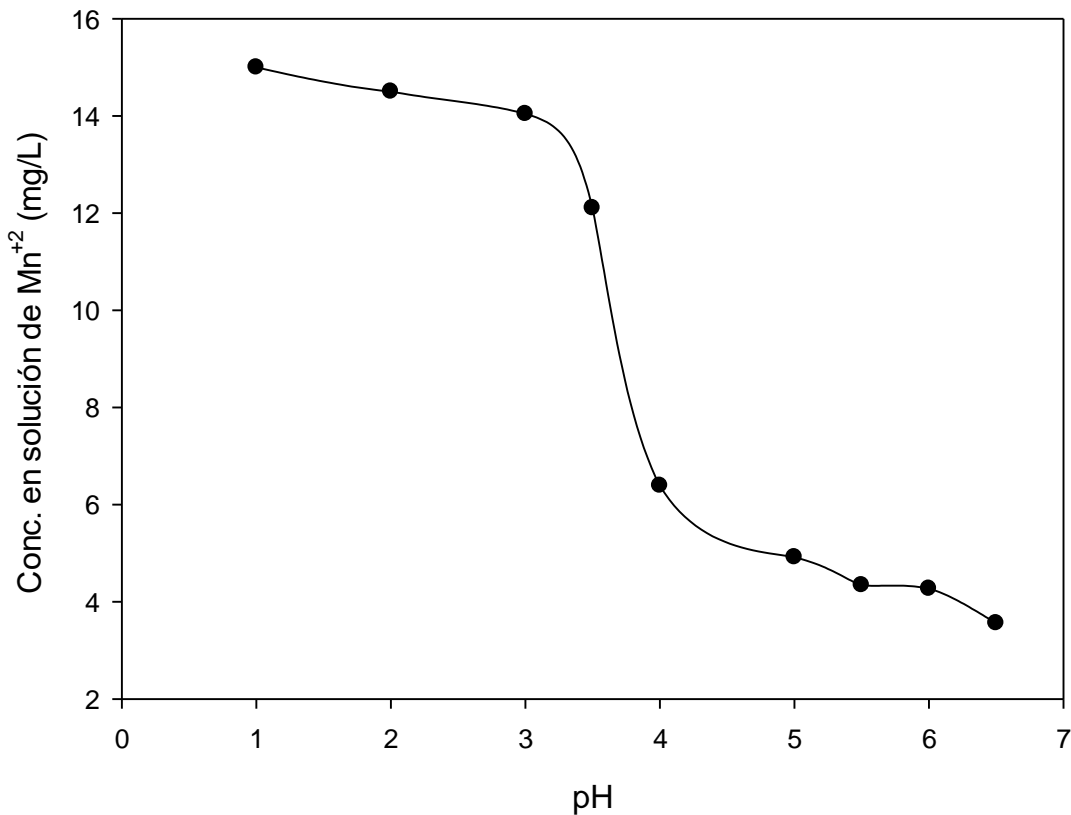


Figura 11. Concentración de Mn (mg)/L en función del pH. Datos obtenidos de referencia a Profesor [29].

- El tiempo óptimo de recuperación de Mn fue alrededor de 360 min o 6 horas, esto para una concentración inicial de Mn de 15 mg/L, 80 g de PDAB, pH = 6.0 y una agitación de 300 rpm.
- Se determinó la recuperación para distintas concentraciones de Mn, pero para efectos de una concentración diluida de 15 mg/L de Mn, se estableció que la recuperación fue de 57.2 mg/g de PDAB.
- Agitación de 300 rpm.
- La temperatura de trabajo fue de 22 °C.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- e) Para la elución del Mn en ácido sulfúrico se estudió el efecto de la concentración de este último, en donde variaron desde 0.9098 a 19.8 g/L, donde se alcanzó una elución del 100% de Mn a una concentración mínima de 0.12 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- f) El consumo de NaOH se debe a que las PDAB al captar iones de Mn, libera protones lo que acidifica la solución (como se puede ver en la ecuación 5.1), para mantener la solución a pH constante de 6.0.
- g) Por último, se determinó un modelo de Lagergren de pseudo-primero orden para establecer la relación entre la recuperación de Mn con el tiempo. Esto gráficamente es:

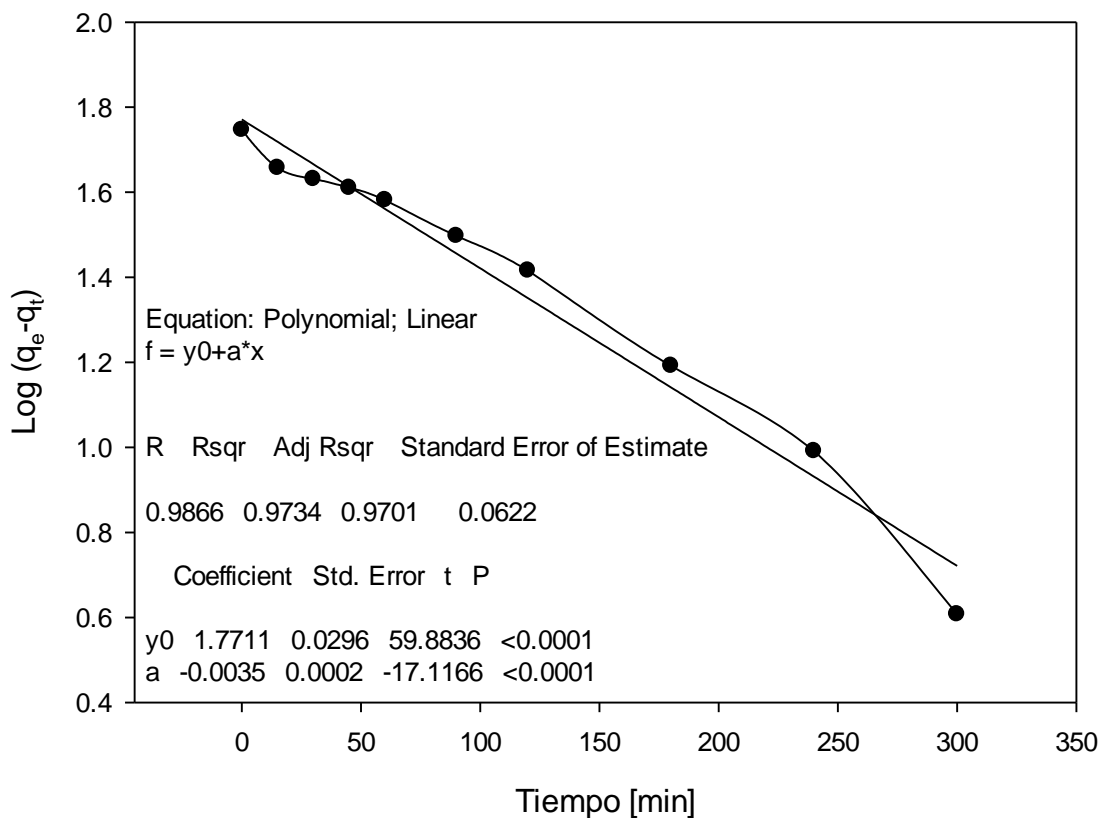


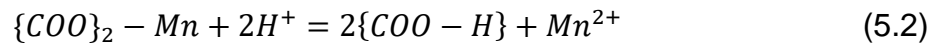
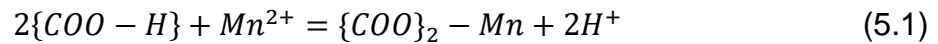
Figura 12. Gráfico que muestra el modelo de pseudo primer orden de Lagergren. [29]

Donde la ecuación de la recta representa la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) * t$$

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

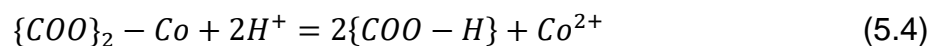
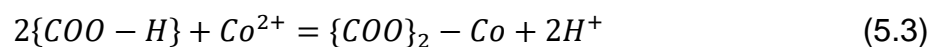
Adicionalmente, se determinó dentro de estos estudios que la reacción de remoción de Mn mediante PDAB se puede expresar en la ecuación 5.1 y la reacción de elución del Mn en ácido fue la misma, pero en sentido contrario como se puede ver en la ecuación 5.2.



## 5.2 Resultados de recuperación de Co con PDAB.

El estudio de recuperación de iones de Co con PDAB fue realizado por Aracena *et al.* [8], como se mencionó en el punto 2.4.

En estos estudios se determinó que las ecuaciones de remoción de Co mediante PDAB (ecuación 5.3) y luego la elución de este ion en ácido (ecuación 5.4) se pueden expresar de la siguiente manera:



Los principales resultados de este estudio fueron que la recuperación de Co máxima se encontró a pH 6.0 con una remoción de 60.6 mg/g de PDAB, para una concentración inicial de 22 mg/L de cobalto. Esto es para un solo ion, como se mencionó anteriormente con el Mn, cuando se tienen dos o más iones, la recuperación se ve afectada debido a que la resina va a captar a los iones dependiendo de su selectividad.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

A partir de todos los estudios mencionados con PDAB en la recuperación de diversos metales pesados, y del estudio sin publicar realizado por el LIAM, se determinó que el modelo cinético que mejor se ajusta a la recuperación de manganeso con PDAB es el modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren.

### 5.3 Desarrollo de balances de masa.

Para el desarrollo de los balances de masa se usó una base de cálculo, en la cual se supuso que como objetivo final se recuperaran 5 g de manganeso por ciclo que tenga el sistema columnar. A partir de ello y asumiendo una concentración inicial de manganeso de 18 mg/L en el agua y un ciclo de 8 horas para que la planta semi piloto trabaje en un horario acorde a los horarios de un laboratorio, se puede determinar el flujo que tendrá la planta.

Se utilizó aquella concentración inicial a debido a que se han realizado análisis químico de aguas de ríos contaminados por manganeso, uno de aquellos fue realizado por Loarte et al. [47], donde se tomaron muestras del río Yauli en Perú, que ha sido contaminado por relaves de la minería cercana. En la Tabla 5.3.1 se muestra el análisis fisicoquímico del agua analizada y en la Tabla 5.3.2 se muestran metales presentes en aquella muestra.

*Tabla 5.3.1. Resultados del análisis Fisicoquímico de muestra del río Yauli, Perú.*

PARAMETROS	EXPRESADO COMO	RESULTADOS (mg/L)
Dureza total	CaCO <sub>3</sub>	1250
Dureza cálcica	CaCO <sub>3</sub>	630
Alcalinidad total	CaCO <sub>3</sub>	0
Cloruros	Cl <sup>-</sup>	25
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	509
Potencial de Hidrogeno	pH	7,2
Calcio	Ca <sup>+2</sup>	7,3
Magnesio	Mg <sup>+2</sup>	9,1

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Conductividad	μS/cm	36250
Sólidos totales	Unidades	16354
Sólidos en suspensión	Unidades	54
Sólidos disueltos	Unidades	16300
Turbidez	NTU	3,3

*Tabla 5.3.2. Metales presentes en el Río Yauli*

<b>Ensayos</b>	<b>Resultados (mg/L)</b>
Litio	0.1487
Cromo	0.00806
Manganeso	18.41
Hierro	0.9207
Cobalto	< 0.00030
Níquel	0.00325
Cobre	0.1059
Arsénico	0.00579
Selenio	< 0.00250
Estroncio	2.412
Molibdeno	0.00641
Plata	< 0.00005
Cadmio	< 0.00020
Estaño	< 0.00025
Antimonio	0.00864
Bario	0.04547
Mercurio	< 0.00005
Plomo	0.02353
Uranio	< 0.00005

En la tabla 5.3.2 se puede observar los resultados del análisis por ICP-MS, del laboratorio CERPER, donde se muestra que la concentración del metal Mn es el que sobrepasa los estándares de calidad ambiental (0.3 mg/L) que fue mencionada en el párrafo de la regulación chilena con respecto a metales pesados en aguas (2.9.3).

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Para calcular la eficiencia de recuperación necesaria que se debería tener en una columna se usará la ecuación 5.5, donde la concentración inicial de manganeso como se mencionó anteriormente será de 18 mg/L y la concentración final será la norma que es de 0.3 mg/L.

$$Eficiencia = \frac{[Mn]_i - [Mn]_f}{[Mn]_i} \quad (5.5)$$

$$Eficiencia = \frac{18 - 0.3}{18} * 100\%$$

$$Eficiencia = 98.33 \%$$

Como esto no se puede verificar hasta que se realicen los experimentos, se recomienda en caso de que la recuperación sea menor con una columna, agregar una segunda columna para cumplir con las normas mencionadas.

Luego para determinar el flujo que se usara en la planta semi piloto se usara la siguiente ecuación:

$$FLujo = \frac{\left[ \frac{(Cantidad\ de\ Mn\ a\ recuperar)}{(Tiempo\ de\ ciclo)} * 1000 \right]}{[Mn]_i - [Mn]_f} \quad (5.6)$$

$$FLujo = \frac{\left[ \frac{(5\ g/ciclo)}{(8\ h)} * 1000 \right]}{18 - 0.3 \frac{mg}{L}}$$

$$Flujo = 35.31 \frac{L}{h}$$

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Todo lo anteriormente mencionado se puede ver en la Tabla 5.3.3 de condiciones experimentales y luego en el siguiente esquema:

Tabla 5.3.3. Parámetros que se usaron para realizar balances de masa.

PARAMETROS	UNIDADES	MAGNITUD
[Mn] <sub>i</sub>	mg/L	18
[Mn] <sub>f</sub>	mg/L	0.3
Caudal de operación	L/h	353.10
Tiempo de ciclo	h/ciclo	8.00
Mn removido por ciclo	g/ciclo	5.00
Volumen por ciclo	L/ciclo	2824.85

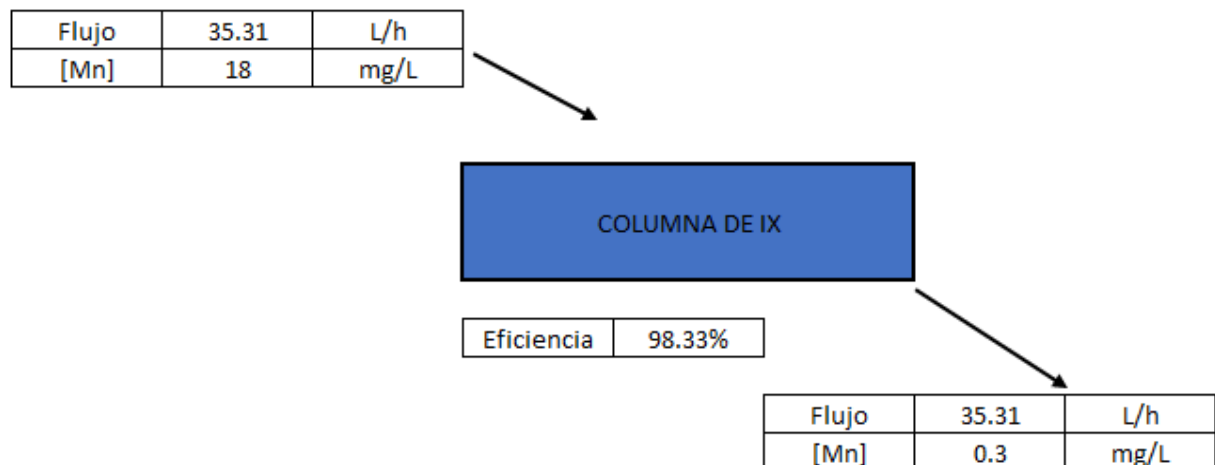


Figura 13. Extracción de manganeso por columna para una eficiencia de 98.33%.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Por último, el balance de masa puede ser expresado de la siguiente manera:



Figura 14. Balance de masa para manganeso en proceso completo de planta semi piloto.

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulación} \quad (5.7)$$

$$635.58 - 10.58 = 625.0 \left[ \frac{mg}{h} \right]$$

$$625 \left[ \frac{mg}{h} \right] * 8 [h] = 5000 [mg] = 5.00 [g]$$

Luego para determinar la cantidad de NaOH que se usará para neutralizar la liberación de protones que se produce por la reacción 5.1, un mol de Mn produce que se liberen a la solución dos moles de protones. Primero se determinan los moles de Mn totales en la solución, como se muestra a continuación.

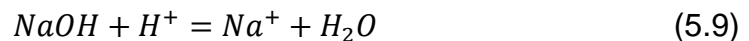
Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

$$\text{Moles de Mn} = \frac{\text{masa de manganeso}}{\text{peso atómico}} \quad (5.8)$$

$$= \frac{5 \text{ g}}{54.94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.091 \text{ moles de Mn}$$

La cantidad de moles de Mn sería 0.091, y los moles de H<sup>+</sup> que se liberan son el doble por lo tanto será de 0.182 moles.

Luego la ecuación de neutralización que se produce entre el hidróxido de sodio y los protones es la siguiente:



De acuerdo con esta ecuación por cada mol de H<sup>+</sup> se necesita la misma cantidad de NaOH para mantener el pH constante, por esto se necesitan es de 0.182 moles de NaOH o 7.28 g.

Para la determinación final de la cantidad de ácido sulfúrico que se necesita para la elución se utilizará la ecuación (5.2), en donde se puede ver que se necesitan 2 moles de H<sup>+</sup> para liberar un mol de Mn. Al igual que antes se asumirá que todo el Mn está capturado por las PDAB, por lo que se tienen 0.091 moles de Mn dentro de las PDAB, con esto se necesitan el doble, es decir, 0.182 moles de H<sup>+</sup>. Además, se puede determinar con el peso molecular del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que es de 98 [g/mol] que la cantidad de masa de este ácido requerida para la elución es de 17.83 g.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Por último, se puede determinar la cantidad en volumen de  $H_2SO_4$  y por ende la concentración de Mn en esta solución. Para esto, como el  $H_2SO_4$  con 100% de pureza es muy caro y difícil de obtener, se usará concentraciones menores que ya se han probado tener un 100% de elución con el Mn, estas son la concentración de 0.12 g/L de  $H_2SO_4$  y 19.8 g/L de  $H_2SO_4$ . [29]

$$\text{Volumen de } H_2SO_4 \left(0.12 \frac{g}{L}\right) = \frac{17.83 [g]}{0.12 \left[\frac{g}{L}\right]} = 148.63 [L]$$

$$\text{Volumen de } H_2SO_4 \left(19.8 \frac{g}{L}\right) = \frac{17.83 [g]}{19.8 \left[\frac{g}{L}\right]} = 0.901 [L]$$

A partir de estos volúmenes de  $H_2SO_4$  y como anteriormente se determinó la masa de Mn total que se tenía en solución que fue de 50 g, se puede determinar la concentración de Mn en cada solución de  $H_2SO_4$ .

$$\text{Concentración de Mn} \left(H_2SO_4 \left(0.12 \frac{g}{L}\right)\right) = \frac{50 [g]}{148.63 [L]} = 0.336 \left[\frac{g}{L}\right]$$

$$\text{Concentración de Mn} \left(H_2SO_4 \left(19.8 \frac{g}{L}\right)\right) = \frac{50 [g]}{0.901 [L]} = 55.49 \left[\frac{g}{L}\right]$$

Por ende, la concentración de Mn en el  $H_2SO_4$  puede variar entre 0.336 g/L hasta 55.49 g/L, dependiendo de la concentración de  $H_2SO_4$  que se use.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

#### 5.4 Diseño de columna de IX:

Para el diseño de la columna de intercambio iónico se usaron dos métodos, que son explicados por Wang *et al.* [31] y por Dardel [32]. Primero se muestran ambos métodos por separado para manifestar que el primero de ellos requiere datos de la resina de IX que no pueden obtenerse, por ende, se mezclarán ambos métodos para el correcto diseño de la columna de IX. Luego de explicar cada método por separado se indica cómo se unen ambos métodos en el diseño de esta columna.

a) Método explicado por Wang *et al* [31]:

El diseño de la columna de intercambio iónico debe tener ciertos datos de la resina de IX que se determinan por experimentos de laboratorio o los entrega el fabricante de estas. Estos datos son los siguiente:

- Rango del flujo del electrolito a tratar en el cual la capacidad de avance se mantiene estable.
- Caída de presión ( $\Delta p$ ) : para resinas que se compran a ciertos fabricantes esta debe venir en las especificaciones o se puede determinar a partir de experimentos.
- Factor de velocidad (FV), este factor viene de las especificaciones del fabricante de la resina de IX o puede obtenerse a base de experimentos de laboratorio.
- Factor de temperatura (FT), este factor dado para ciertas resinas se obtiene desde trabajos experimentales o directamente desde el fabricante de resinas de IX.
- Factor de resina (FR), este dato viene explicado igual en la caída de presión y por ende se puede determinar experimentalmente o por especificación del fabricante.
- Capacidad de avance, se determina en experiencias de laboratorio.
- Concentración final del ion en el electrolito.
- Profundidad cama de resina ( $h$ )
- Velocidad lineal ( $v$ )

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Luego se usa la fórmula de caída de presión para determinar el “h” que es la altura o profundidad máxima de la cama de resina. Esto se muestra de la siguiente manera:

Caída de presión:

$$\Delta p = h * v * FV * FT * FR \quad (5.10)$$

En donde cada parámetro tiene unidades de:

$$\Delta p [kPa], h [m], v \left[ \frac{m}{h} \right], FV[-], FT[-], FR [kPa * m^{-2} * h]$$

Además, se usa la fórmula de caudal de servicio (SFR) para determinar el volumen del lecho ocupado por la resina, esto se muestra en la siguiente expresión:

Caudal de servicio (SFR [1/h]):

$$SFR = \text{Flujo de solución (máxima)} / BV \quad (5.11)$$

$$BV = At * h \quad (5.12)$$

Donde las unidades para cada parámetro son:

- $At [dm]$  = área transversal de experimento hecho con anterioridad.
- $h [dm]$  = altura mínima de cama de resina.
- $\text{Flujo de solución [L/h]}$ .
- $BV [L]$ .

Con el caudal de servicio y el caudal de electrolito se usará la fórmula para determinar el volumen que ocupará la resina en la columna de IX:

$$\text{Volumen de resina} = \frac{\text{Caudal de electrolito tratado}}{SFR} \quad (5.13)$$

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Donde las unidades para cada parámetro son:

- *Volumen de resina [m<sup>3</sup>].*
- *Caudal de electrolito tratado [L/h].*

Con el volumen de resina y la altura máxima de la cama de resina, se asume que la columna es un cilindro, por tanto, se puede determinar el área superficial de la cama de resina, como se muestra a continuación:

$$\text{área superficial requerida} = \frac{\text{Volumen de resina}}{\text{profundidad de resina}} \quad (5.14)$$

Finalmente, con el área superficial de la cama de resina y asumiendo que es una circunferencia se puede determinar el diámetro de la columna de IX.

Para determinar la altura de la columna de IX, al haber una expansión del lecho durante el retrolavado con un riesgo considerable de pérdida de resina, se necesita un espacio adicional. La expansión del lecho se determina en laboratorio. En la siguiente fórmula se muestra cómo se determina la altura requerida para el lavado a contracorriente:

$$\text{Altura requerida para lavado a contracorriente} = \text{profundidad de resina} * \% \text{ de expansión del lecho} \quad (5.15)$$

Donde las unidades para cada parámetro son:

- *Altura requerida para lavado a contracorriente [m].*
- *Profundidad de resina [m].*

La altura mínima de la columna sin considerar la altura del soporte de resina y el distribuidor de entrada debe ser:

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

$$\text{Altura mínima de columna} = \text{Profundidad de resina} + \text{altura requerida para el lavado} \quad (5.16)$$

Como se explicó anteriormente en este primer método se necesitan ciertos datos como son la caída de presión que se genera en la resina cuando se carga, el factor de velocidad de la resina, el factor de temperatura de la resina, el factor de la resina, estos antecedentes vienen desde el fabricante de la resina de intercambio iónico, pero como esta resina generada (PDAB) para los estudios de recuperación de manganeso y cobalto no se han llevado a cabo pruebas de laboratorio para obtener los factores anteriormente mencionados, por lo que no se podría utilizar este primer método (Wang et al [31]). Es por esto que se combinó este primer método de diseño de una columna de IX con el siguiente método que explica Dardel [32], a continuación:

- b) Este segundo método fue resumido por François de Dardel [32] en su sitio web, y muestra los pasos para el diseño de una columna de IX.

Primero examinar el análisis de la solución, esto para determinar la cantidad de cationes y aniones en solución.

Luego se tiene que calcular la concentración de cationes  $C_c$  [meq/L].

$$C_c = \sum \left( \frac{\text{concentración de catión}}{\text{peso molecular}} * \text{valencia del catión} \right) \quad (5.17)$$

Se debe decidir sobre el uso de un desgasificador, si el contenido de bicarbonato es superior a 0,6 a 1,0 meq/L, un desgasificador puede estar justificado.

Además, se debe decidir un tiempo de funcionamiento razonable  $t$  en horas entre regeneraciones.

Luego con el caudal  $f$  en  $m^3/h$ , se debe calcular el volumen total de solución  $Q$  [ $m^3$ ]:

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

$$Q = f \left[ \frac{m^3}{h} \right] * t \text{ [h]} \quad (5.18)$$

A partir de lo expresado anteriormente, se calcula la carga iónica por ciclo en eq (concentración en meq/L multiplicada por el volumen en m<sup>3</sup>):

$$\text{Carga catiónica [eq]} = Cc * Q \quad (5.19)$$

Sumado a esto, se debe considerar la capacidad operativa aproximada de las resinas de la siguiente manera:

- $capc = 3.8$  para resinas de IX ácidas débiles.

El volumen de resina  $V$  requerido (en litros) es igual a la carga iónica [eq] dividida por la capacidad operativa [eq/L]:

$$Vc = Cc * \frac{Q}{capc} \quad (5.20)$$

Al final de este cálculo, debemos asegurarnos de que el caudal específico de ambas columnas de resina sea compatible con las recomendaciones generales del productor de resina.

#### 5.4.1 Cálculos para diseño de columnas IX.

A partir de estos dos métodos para el cálculo del diseño de la columna, primero se usará el método de François de Dardel, para posteriormente seguir con el primer método antes mencionado.

Para el análisis se usará la concentración de cationes de la muestra del río Yauli expresada en la Tabla 5.3.1, donde las concentraciones más importantes de cationes son la de calcio que es de 252.3 mg/L, de magnesio que es de 150.7 mg/L y la del manganeso que es de 18 mg/L.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

A partir de estos dos iones se calcula la concentración de cationes, utilizando la ecuación (5.17):

$$C_c = \frac{252.3}{40} * 2 + \frac{150.7}{24.3} * 2 + \frac{18}{54.9} * 2 = 25 \left[ \frac{meq}{L} \right] = 25 \left[ \frac{eq}{m^3} \right]$$

Luego, como no se tiene bicarbonato, se determinó que no se usará un desgasificador. El tiempo de funcionamiento razonable para una planta semi piloto es de alrededor de 8 hora.

El caudal en este caso se determinó en el punto 5.3, por lo que este será de 347.22 L/h o 0.347 m<sup>3</sup>/h. A partir de esto el volumen por ciclo viene dado por la ecuación (5.18):

$$Q = f * t = 0.035 \left[ \frac{m^3}{h} \right] * 8[h] = 0.28 [m^3]$$

Luego, se calcula la carga iónica por ciclo en eq (concentración en meq / L multiplicada por el rendimiento en m<sup>3</sup>), esto en base a la ecuación (5.19):

$$Carga\ cationica = C_c * Q = 25 \left[ \frac{eq}{m^3} \right] * 0.28 [m^3] = 7.06 [eq]$$

Cómo se usará H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la regeneración de la resina, entonces, el capc = 3.8 eq/L con regeneración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El volumen de resina requerido en este caso es según la ecuación (5.20):

$$Volumen\ de\ resina = \frac{Carga\ ionica}{capc} = \frac{7.06 [eq]}{3.8 \left[ \frac{eq}{L} \right]} = 1.86[L]$$

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Con este volumen y con la densidad aparente es de 0.745 [g/mL] (estudios realizados por R. Silva [45] de esferas de alginato en IX), se puede determinar la masa de resina que se va a utilizar para una columna de IX.

$$\text{Masa de resina} = \text{Volumen de resina} * \text{densidad aparente de la resina}$$

$$= 1.86[L] * 1000 \left[ \frac{mL}{L} \right] * 0.745 \left[ \frac{g}{mL} \right] = 1384.52 [g]$$

Antes de unir estos dos métodos se usará la altura de cama mínima que se indica en el Manual del ingeniero químico [33], donde se establecen algunos valores típicos de diseño de cama de columnas de intercambio iónico para distintos tipos de intercambiadores como lo muestra la siguiente tabla.

Tabla 5.4.1.1 Valores de diseño típicos para un intercambiador iónico de lecho fijo [29].

Tipo de resina	Min. Carga hidráulica máxima (m / h)	Altura de cama mínima (m)	Temp de operación máx. (°C)	Carga efectiva (eq/L)	Regenerante (G/resin L)
Intercambiador de ácido débil	3 - 20	0.6	120	0.5 - 2.0	110% teóricamente (HCl o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Intercambiador de ácido fuerte	3 - 30	0.6	120	0.5 - 1.5	80-250 NaCl, 35-200 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80-500 HCl
Intercambiador de base débil	3 - 17	0.75	40	0.8 - 1.4	35 - 70 NaOH

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Intercambiador de base fuerte	3 - 17	0.75	50	0.35 - 0.7	70 - 140 NaOH
Mezcla entre acido fuerte y base fuerte	Max. 40	1.2	50	0.2 - 0.35	Lo mismo para el anión y catión separados

A partir de esta tabla y sabiendo que las esferas protonadas secas de alginato son un intercambiador de ácido débil (esto debido a que tienen el grupo carboxilo), se puede determinar que la altura de cama mínima para una columna para este tipo de intercambiador es de 0.6 m, por ende, se usará esta altura como la altura de cama para el diseño de esta columna.

Con estos términos ya se puede unir esta forma de diseño (Dardel [32]) de la columna con la primera presentada anteriormente (Wang *et al.* [31]).

Primero, con la altura de la columna y el volumen de columna antes mencionados, se puede determinar el área superficial de la columna, con la siguiente fórmula.

$$\begin{aligned}
 \text{Area superficial} &= \frac{\text{Volumen de resina}}{\text{altura de resina}} & (5.22) \\
 &= \frac{0.00186 [m^3]}{0.6 [m]} = 0.0031 [m^2]
 \end{aligned}$$

Donde el área superficial de la columna es de  $3.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ .

Con el área de la columna y asumiendo que esta es un cilindro se determinó que el diámetro de la columna es de 0.0628 m. Luego para determinar la altura mínima de la columna, se tiene que usar como referencia los trabajos donde se usaron PDAB y se

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato determinó que el % de hinchamiento de estas es de 40%, por ende, la altura mínima de columna es de 0.84 m.

Por último, se determina la razón entre la altura de la cama y el diámetro para evaluar el efecto pared, que es básicamente cuando la solución baja por la pared en vez de los intersticios de la resina, para esta razón se recomienda que sea mayor a 10.

$$\text{Razón} \frac{\text{altura de cama}}{\text{diámetro}} = \frac{0.6}{0.0628} = 9.6 \quad (5.24)$$

Como se muestra, la razón altura de cama/diámetro es menor a 10, por lo que hay que repetir los cálculos para una altura mayor, esto hasta que se llegue a la razón mayor a 10. Todos los cálculos mencionados fueron resumidos en la Tabla 5.4.1.2.

*Tabla 5.4.1.2. Dimensiones de columna de IX para altura de cama de 0.6 y 0.65 m.*

Parámetros	Iteraciones		Unidades
	1° iteración	2° iteración	
Altura de cama	60.00	65.00	[cm]
Concentración del catión	25.00	25.00	[meq/L]
Q	0.28	0.28	[m <sup>3</sup> ]
Carga del catión	7.06	7.06	[eq]
Capacidad operacional de la resina	3.80	3.80	[eq/L]
Volumen resina requerida	1.86	1.86	[L]
Masa resina requerida	1384.52	1384.52	[g]
Cálculo de la tasa de flujo específico	19.00	19.00	[1/h]
Área superficial de resina requerida	30.97	28.59	[cm <sup>2</sup> ]
Diámetro Columna	6.28	6.03	[cm]
Altura columna	84.00	91.00	[cm]
Razón altura de cama/diámetro	9.55	10.77	[-]

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## **5.5 Materiales, equipos e instrumentación necesaria para el diseño de la planta.**

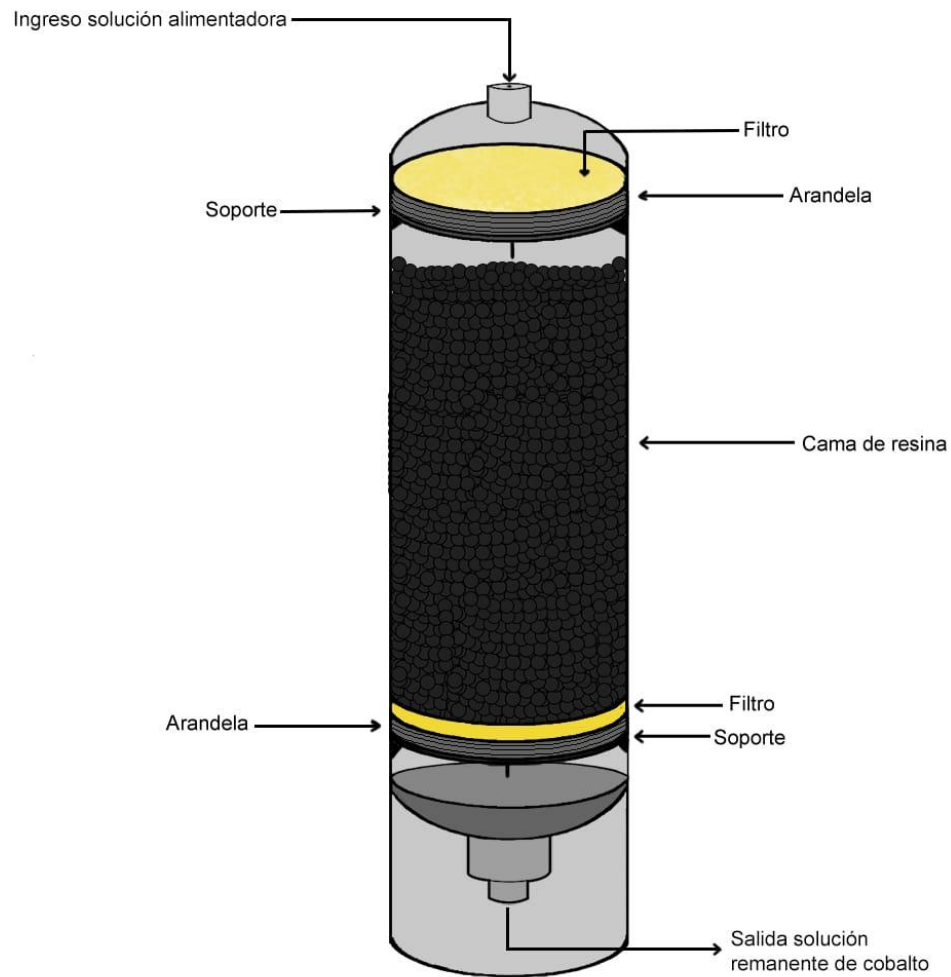
En este capítulo se indicarán los materiales necesarios para la correcta construcción de la columna de IX, además, de la estructura necesaria para soportar esta columna o un par de columnas. También se mostrarán los equipos e instrumentos necesarios para el funcionamiento de la semi-planta piloto.

### **5.5.1 Materiales necesarios para construcción de columnas.**

El principal material necesario tiene que ser capaz de resistir la corrosión y funcionar sin problemas en un rango de pH entre 1 - 7. Para esto se decidió que uno de los materiales más indicados es el PVC (cloruro de polivinilo). Este material al ser muy común se puede conseguir fácilmente y en muchas formas, como cilindro y con el diámetro necesario para la columna de IX. Además del PVC para la construcción de la columna, se usará un filtro o rejilla que sea capaz de dejar pasar la solución libremente por la columna pero que atrape o deje encapsuladas a las PDAB para que estas no se pierdan en el proceso. Por último, para que esta rejilla esté fija y no se pueda mover fácilmente por los flujos de solución, se usará un soporte.

Estos materiales se pueden ver en la Figura 15 que esquematiza la columna de IX con sus componentes.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato



*Figura 15. Esquema de columna de IX con sus componentes que son filtros, arandelas y soportes en la parte superior e inferior de la columna.*

Además de los materiales necesarios para la construcción de la columna, se necesitan materiales para la construcción de un soporte de esta o un par de columnas. Para ello primero se mostrará en la Figura 16 la estructura necesaria con sus dimensiones para soportar la columna de IX.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

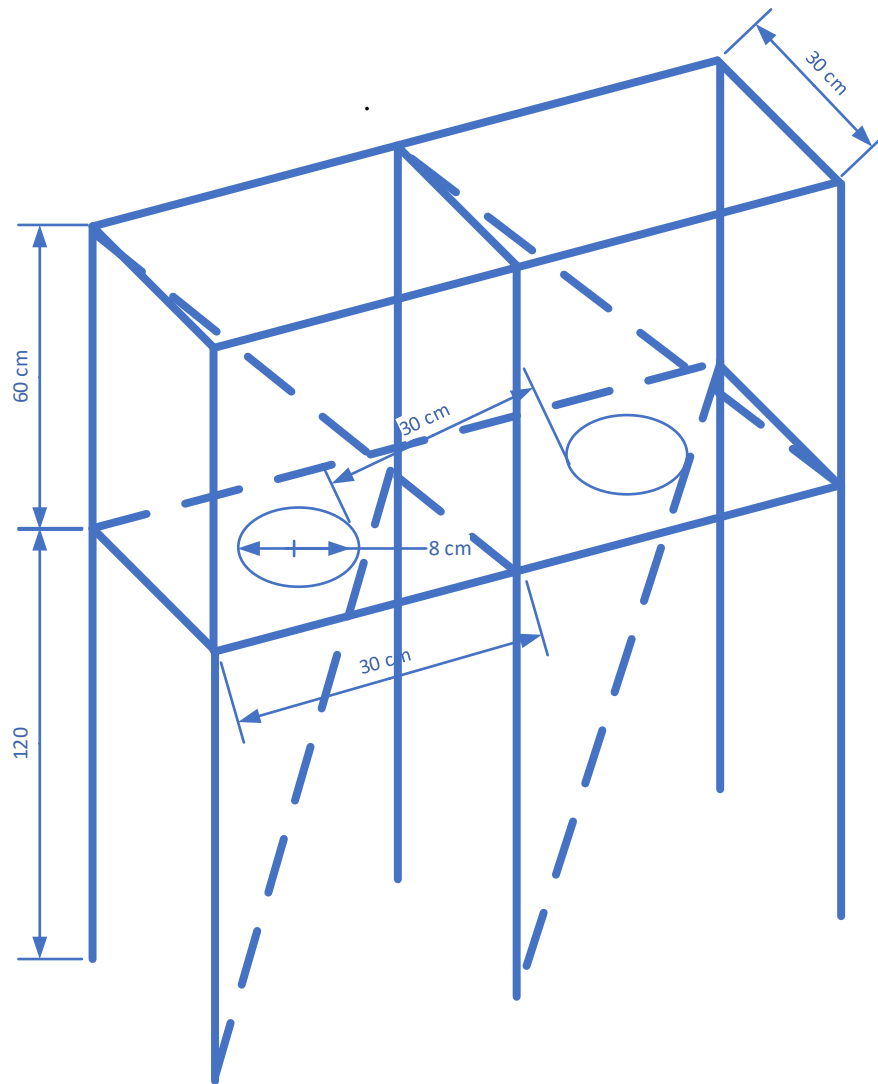


Figura 16. Esquema de estructura para soportar columnas de IX.

La estructura de la Figura 17, se hará principalmente de perfiles de acero de ángulo simple, para unir estos se usará la soldadura y con esto se tendrá la estructura que soporte las columnas. Además, como se puede ver en el centro de la estructura, se pondrá un terciado con las dimensiones de la estructura (30 x 60 cm) con dos orificios (de 18 cm de diámetro) separados por 30 cm, para que las columnas pasen por estos orificios y puedan ser instaladas en la estructura sin que se puedan mover.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

La altura de la estructura es superior a la altura de la columna, para que debajo de estas se ubique un recipiente que reciba la solución remanente. Este recipiente será un tambor de 60 litros de HDPE distribuido por FERSOL.

### **5.5.2 Equipos e instrumentos necesarios.**

Uno de los principales instrumentos para la planta semi-piloto es una bomba peristáltica, esta debe tener la capacidad de flujo de 35.31 L/h o un poco más para que no esté sobrecargada, esta será distribuida por el proveedor Vimaroni (Figura 10). Además de esta se necesitan mangueras que transporten la solución desde la bomba hacia la columna de IX y de esta su disposición final. Estas mangueras al igual que la columna, tienen que ser de un material que sea capaz de resistir ácido sulfúrico, para esto se usará una manguera de silicona para bombas peristálticas, distribuida por Vimaroni. Además de estos, se usarán dos flujómetros, a la entrada de la columna y a la salida de esta, esto para evaluar que el flujo de solución que pase por la columna sea lo más constante posible, al igual que los elementos anteriores estos son distribuidos por Vimaroni. Finalmente, se usará dos tanques o tambores, el primero para la disposición final de la solución que ya no contenga manganeso y el segundo para la disposición final de la solución de manganeso en ácido sulfúrico.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato



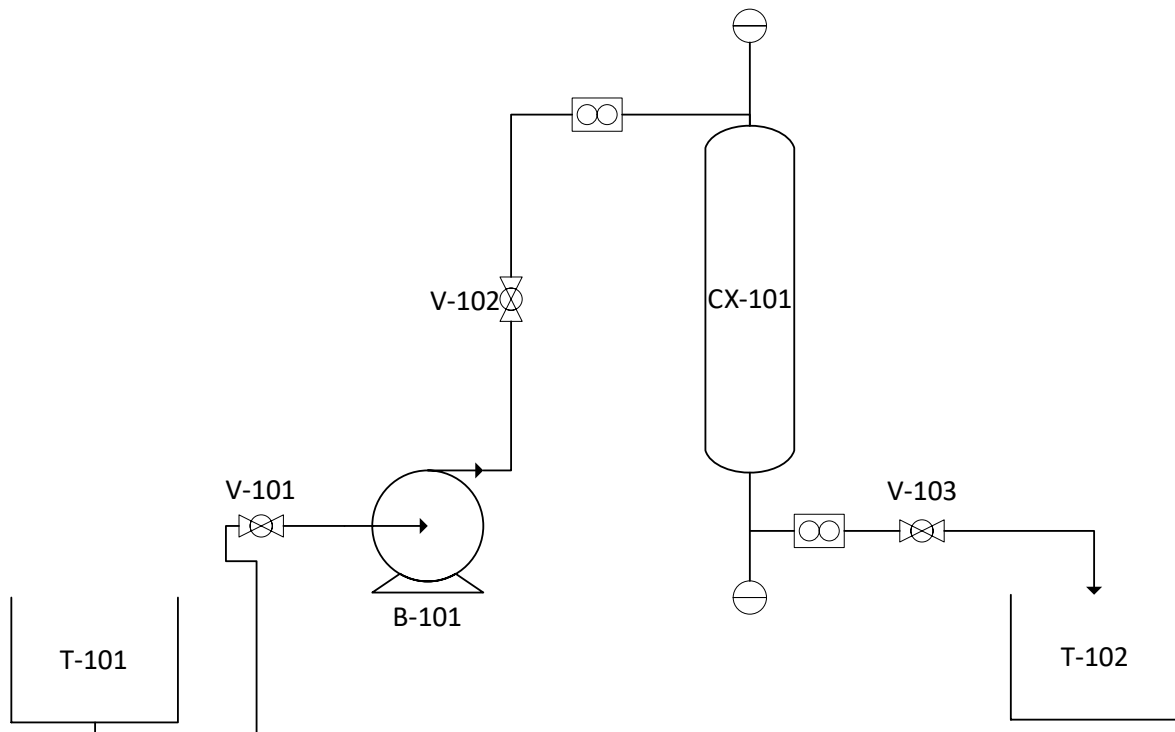
Figura 17. Bomba peristáltica con cabezal removible.



Figura 18. Flujómetro de aire con válvula.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

En la Figura se presenta el esquema general de la planta semi piloto con un listado de equipos y su descripción, también se agregan el listado de válvulas y su descripción.



Lista de Equipamiento		Lista de válvulas	
Equipo	Descripción	Abreviación	Descripción
T-101	Tanque de almacenamiento	V-101	Entrada de agua
T-102	Tanque de almacenamiento	V-102	Control
B-101	Bomba	V-103	Drenaje
CX-101	Columna de resina catiónica		

Figura 19. Esquema de planta semi piloto con lista de equipamiento y válvulas.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

### 5.5.3 Reactivos.

Los reactivos que se usarán en la planta semi-piloto son primeramente sulfato de manganeso ( $MnSO_4$ ) en grado PA. Este reactivo es para formar la solución de manganeso para las pruebas preliminares y luego poder usar la planta para tratar soluciones convencionales de la industria. Además, como se mencionó anteriormente para mantener el pH constante se usará hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico para la posterior elución del Mn.

Para la formación de las esferas protonadas secas de alginato (PDAB) se usará alginato de sodio ( $C_6H_7O_6Na$ )<sup>n</sup>, cloruro de bario ( $BaCl \cdot 2H_2O$ ) concentración de 50 mmol/L y agua desionizada, posteriormente se usa ácido nítrico ( $HNO_3$ ) para la protonación de las esferas con concentración de 1M.

El cálculo de la cantidad de reactivos a utilizar se muestra a continuación:

- I. Cálculo de la cantidad de sulfato de manganeso ( $MnSO_4$ ):

$$Masa\ de\ Mn\ total = 43.2\ [g]$$

$$Peso\ atómico\ Mn = 54.94\ \left[\frac{g}{mol}\right]$$

$$Peso\ Molecular\ de\ MnSO_4 = 151\ \left[\frac{g}{mol}\right]$$

$$Masa\ de\ MnSO_4 = \frac{(Masa\ de\ Mn)}{(Peso\ atómico\ Mn)} * (Peso\ Molecular\ MnSO_4)$$

$$Masa\ de\ MnSO_4 = 118.73\ [g]$$

- II. Cálculo de la cantidad de sulfato de cobalto heptahidratado ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ):

$$Masa\ de\ Co\ total = 63.36\ [g]$$

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

$$\text{Peso atómico Co} = 58.93 \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

$$\text{Peso Molecular de CoSO}_4 * 7H_2O = 280.93 \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

$$\text{Masa de MnSO}_4 = \frac{(\text{Masa de Co})}{(\text{Peso atómico Co})} * (\text{Peso Molecular CoSO}_4 * 7H_2O)$$

$$\text{Masa de MnSO}_4 = 302.05 [g]$$

### III. Cálculo de cantidad de alginato de sodio.

Del estudio realizado por Aracena et al [8] se determinó que se necesita 1 g de alginato de sodio sirve para producir 96 mg de esferas protonadas secas de alginato. A partir de ello y de lo calculado en el punto 5.4 donde se determinó que la cantidad necesaria de esferas protonadas secas de alginato para una columna es de 1384.52 g, se puede determinar la cantidad de alginato como:

$$1 \text{ g de alginato de sodio} \rightarrow 96 \text{ mg de PDAB}$$

$$x \text{ g de alginato de sodio} \rightarrow 1384520 \text{ mg de PDAB}$$

$$\text{Alginato de sodio} = \frac{1384.52 * 1000}{96} = 14422 \text{ g}$$

## 5.6 Evaluación económica de la planta semi piloto.

A continuación, se presenta la inversión necesaria para la construcción de la planta semi-piloto. En primer lugar, se presentarán el valor de los instrumentos y materiales para la planta en la Tabla 5.6.1 y en la Tabla 5.6.2 se presenta el costo de los reactivos químicos necesarios para esta.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

*Tabla 5.6.1. Costo de instrumentos y materiales.*

Instrumento	Valor	Unidad	Cantidad	Precio	Proveedor
Tubo de PVC	73500	[CLP/6 m]	1	73500	Vinilit
Terciado Ranurado T1 12 mm 122x244 cm	17990	[CLP/plancha]	1	17990	Homecenter Sodimac
Perfiles de acero ángulo laminado 30x30x3 mm x 6 m	6490	[CLP/unidad]	4	25960	
Bomba peristáltica, modelo YZ15, velocidad 1-150 RPM, BR100SY	540986	[CLP/unidad]	1	540986	Comercial Vimaroni
Manguera de silicona #17 para bomba peristáltica, diámetro 6.4 x 1.6 mm BLP pump	12513	[CLP/m]	6	75077	
Flujómetro de aire 1-10 L/min, modelo MVTEMP	91189	[CLP/unidad]	2	182379	
Sensor de pH	35600	[CLP/unidad]	3	106800	
Tambor boca ancha de 60 litros de plástico HDPE	15232	[CLP/unidad]	2	30464	FERSOL
Válvulas	8756	[CLP/unidad]	3	26268	Vinilit
Mano de obra (una semana de trabajo)	3000	[CLP/hora]	45	135000	
Impuestos (IVA 19%)				177784	
Total				1392209	

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

Tabla 5.6.2. Costo de reactivos químicos.

Elemento	Composición química	Valor por unidad		Cantidad requerida		Cantidad a comprar		Precio	Proveedor
Alginato de sodio	$(C_6H_7O_6Na)_n$	24800	[CLP/kg]	15	[kg]	15	[kg]	372000	Alginatos Chile SA
Sulfato de manganeso	$MnSO_4$	37005	[CLP/500 g]	0.12	[kg]	1	[500 g]	37005	Comercial Vimaroni
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	3235	[CLP/L]	0.09	[L]	1	[L]	3235	
Cloruro de bario	$BaCl \cdot 2H_2O$	10515	[CLP/500 g]	500	[g]	1	[500 g]	10515	
Hidróxido de sodio	$NaOH$	5085	[CLP/500 g]	2.22	[kg]	2.5	[500 g]	12712.5	
Agua desionizada Grado 3	$H_2O$	3005	[CLP/5 L]	2.7	[L]	1	[5 L]	3005	
Ácido Nítrico	$HNO_3$	22833	[CLP/2.5 L]	2.5	[L]	1	[2.5 L]	22833	SOQUIVIM
Impuestos (IVA 19%)								87648	
Total								548954	

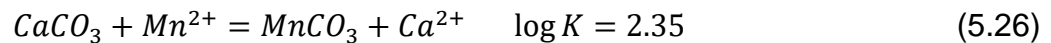
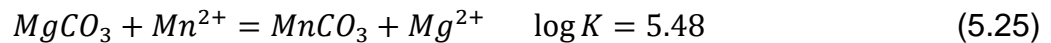
El costo final de todo sumado es de \$1.941.162 CLP.

### 5.7 Evaluación final para la recuperación de soluciones remanentes de la planta.

Existen diversos métodos para la recuperación final del manganeso desde una solución, la mayoría de estos se pueden ver en el trabajo de Zhang et al [34]. Dentro de los métodos de recuperación final de este metal, el más común es el de usar electro obtención, pero este proceso requiere que se tenga una concentración de alimentación de  $MnSO_4$  de entre 30-40 g/L, y como se mostró en el balance de masa (5.3), para una concentración de 19.8 g/L de  $H_2SO_4$ , se puede obtener una concentración final de  $MnSO_4$  de 5.5 g/L,

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato por lo que sería necesario una concentración mucho mayor de ácido que acrecentaría demasiado los costos del proceso.

Pero además del electro obtención, existen otros métodos de obtención del Mn como son la precipitación oxidativa, precipitación de hidróxido y precipitación de carbonato. Cada una de estas con distintas solución o sales, pero la más fácil de lograr es la precipitación de carbonato, que es simplemente agregar un carbonato de calcio o magnesio a la solución para precipitar el manganeso en forma de carbonato. Esto se muestra en las siguientes fórmulas.



Adicionalmente, el carbonato de manganeso es una forma favorable que, después del secado, puede venderse directamente a la industria del manganeso o procesarse posteriormente para la producción de CMD (chemical manganese dioxide), EM (electrolytic manganese) y EMD (electrolytic manganese dioxide). Como informa Lei et al [46], en su estudio, el carbonato de manganeso ( $MnCO_3$ ) es un producto valioso que se utiliza en la fabricación de ferritas, aleaciones, pinturas, fertilizantes, dietarios y electrodos de soldadura. Por lo que en el caso de la planta semi piloto que tiene como objetivo remover las pequeñas cantidades de manganeso que pueda haber en el agua producto de la contaminación por pilas o baterías, el método de precipitarlo por carbonatos es una manera fácil de reciclar este manganeso y que tenga un uso.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## 6. Conclusiones.

A continuación, se presentan las principales conclusiones y recomendaciones del estudio y diseño de la columna de intercambio iónico para la recuperación de Mn en un medio bifásico Mn-Co.

A partir del estudio de la revisión bibliográfica, se determinó que la selectividad para una resina debería ser mayor para la recuperación de iones de Co por sobre los de Mn, esto debido a que el radio iónico hidratado del Co es ligeramente menor al del Mn. Esto concuerda con otros estudios con otros intercambiadores iónicos, pero para corroborar esto se necesitan pruebas de laboratorio en las cuales se determine la selectividad real de las PDAB por alguno de estos iones.

En relación con el diseño de la columna de IX, esta se realizó de acuerdo con modelos utilizados por otros autores, en las cuales se adaptaron las condiciones para el sistema bifásico Mn-Co.

En primer lugar, se determinaron las cantidades a procesar por la columna de IX, para ello se usó una base de cálculo en la cual se espera recuperar 5 g de manganeso por ciclo de la planta, a partir de ello y usando ciclos de 8 horas acorde a una jornada laboral se determinó el flujo en el cual trabajara la planta, que es de 35.31 L/h. Del análisis químico del río Yauli (Perú) que esta contaminado por relaves mineros, la concentración inicial de Mn de 18 mg/L y se determinó que la eficiencia de una columna en la recuperación sería de 98.3% para cumplir las normas chilenas. Además, de la ecuación de remoción de Mn con PDAB, se determinó la cantidad de NaOH necesaria para contrarrestar la liberación de protones que genera el intercambio iónico entre el Mn en solución y el mismo IX, para esto se llegó a una cantidad de 0.182 moles o 7.28 g de NaOH para mantener el pH constante. Por último, se determinó la cantidad de moles necesaria para la elución de los iones de Mn en una solución de ácido sulfúrico, para esto se necesitan 0.182 moles de H<sup>+</sup>, que con una concentración de 19.8 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sería

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato un volumen de 0.901 L, para llegar a una concentración final de Mn dentro de la solución de 5.55 g/L.

A partir de estos datos y los modelos Wang y Dardel se determinaron las dimensiones de la columna de IX. Las cuales tienen una altura de 0.91 m, con un diámetro de 6 cm. Y además se determinó la cantidad de resina necesaria para la columna que es de 1384.52 g.

Con el diseño de la columna ya realizado, se determinaron los materiales necesarios para la construcción de la columna de IX y una estructura que la soporte. Para la construcción de la columna se utilizará un PVC y para el soporte de esta se utilizarán perfiles de acero. Además de esto se utilizarán un terciado para soportar la columna en la estructura, tambores de HDPE para mantener las soluciones, una bomba peristáltica y mangueras de silicona para impulsar la solución, flujómetros para medir el flujo y sensores de pH para medir el pH.

Además de los materiales, se determinaron los reactivos para realizar los experimentos, los cuales son alginato de sodio, cloruro de bario y agua desionizada para las PDAB. Para la solución de Mn se usarán sulfato de manganeso. Para mantener el pH se usará hidróxido de sodio. Y en último lugar, para la elución se usará ácido sulfúrico.

A partir de la determinación de materiales y reactivos, se buscaron proveedores para cotizar dichos elementos, donde el precio total de la columna y su estructura sin el costo de mano de obra es de \$1.941.162 CLP.

Finalmente, para la recuperación final del Mn desde la solución de ácido sulfúrico, se determinó que la manera más fácil y económica es la de precipitar el manganeso mediante carbonato de calcio o carbonato de magnesio. Esto da un precipitado de carbonato de manganeso que puede ser comercializado para la industria de producción del manganeso, debido a que este tipo de carbonato se usa en distintas industrias como es la de los fertilizantes.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

## 7. Referencias.

- [1] C y V Medioambiente Ltda., «Diagnóstico, producción, importación y distribución y el manejo de los residuos de pilas,» 2011, [En línea]. Available: <https://rechile.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2021/06/1-Diagnostico-estudio-expediente-pilas.pdf>.
- [2] T. Huanga, L. Liua, S. Zhangb, «Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process,» *Hydrometallurgy*, vol. 188, pp. 101-111, 2019.
- [3] D. Pant, T. Dolker, «Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries,» *Waste Management*, vol. 60, pp. 689-695, 2017.
- [4] L.-P. He, S.-Y. Sun, Y.-Y. Mu, X.-F. Song, J.-G. Yu, «Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, nº 1, pp. 714-721, 2017.
- [5] X. Yang, T. Zhou, B. Ren, A. Hursthouse, Y. Zhang, «Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions,» *Scientific Reports*, vol. 8, p. 10717, 2018.
- [6] J. P. Ibañez , Y. Umetsu, «Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake,» *Hydrometallurgy*, vol. 64, nº 2, pp. 89-99, 2002.
- [7] J. P. Ibañez, A. Aracena, «Uptake of Zn<sup>2+</sup> from dilute aqueous solutions,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013.
- [8] A. Aracena, S. Padilla, O. Jerez, «Recovery of cobalt ions from diluted solutions by means of protonated dry alginate beads,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 55, nº 5, pp. 1286-1297, 2019.
- [9] F. Rubilar, «Selectividad del alginato algal en un medio bifásico Co-Cu,» Tesis de pregrado, Dep. Ing. Química, Prog. Ing. Civil Química, Pontificia Univ. Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2015.
- [10] A.G. Kholmogorov, O.N. Kononova, V.V. Patrushev, E.V. Mikhlina, Y.S. Kononov, G.L. Pashkov, «Ion exchange purification of manganese sulphate solutions from cobalt,» *Hydrometallurgy 45*, vol. 45, pp. 261-269, 1997.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- [11] M. A. Khan, W. Jung, O.-H. Kwon, Y. M. Jung, K.-J. Paeng, S.-Y. Cho, B.-H. Jeon, «Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase into alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, nº 6, pp. 4353-4362, 2014.
- [12] O.N. Kononova, G.L. Bryuzgina, O.V. Apchitaeva, Y.S. Kononov , «Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 2713-2720, 2015.
- [13] A. Aracena, N. Guajardo, J. P. Ibañez, O. Jerez, C. Carlesi, «Uptake of nickel ions from aqueous solutions using protonated dry alginate beads,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2015.
- [14] A. Aracena, F. Cárcamo, O. Jerez, R. Constanzo, «Elución de iones de níquel desde esferas de alginato en un medio ácido.,» *Revista De Metalurgia*, vol. 52, nº 1, 2016.
- [15] S. Ramachandra, «Hydrometallurgical Processes,» *Waste Management Series*, vol. 7, nº 4, pp. 71-108, 2006.
- [16] E. R. Nightingale, «Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, nº 9, pp. 1381-1387, 1959.
- [17] H. Levin, W. J. Diamond, B. J. Brown, «Influence of Ionic Strength on Ion Exchange,» *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 51, nº 3, pp. 313-318, 1959.
- [18] ISE, «Instituto de tierras raras y metales estratégicos.,» [En línea]. Available: <https://es.institut-seltene-erden.de/tierras-raras-y-metales/metales-estrat%C3%A9gicos-2/manganeso/>. [Último acceso: 10 Mayo 2021].
- [19] D. Montenegro, C. del Solar, J. Vargas, R. Pincheira, H. Cano, A. Gajardo, J. Correa, G. Jeldres, B. Alvarado, E. Arce, A. León, R. Olivares, E. Zúñiga, «ANUARIO DE LA MINERÍA DE CHILE,» Servicio Nacional de Geología y Minería., Santiago, 2019.
- [20] B. Townley, A. Díaz, R. Luca, «Estado del arte y potenciales recursos Co y Mn en Chile,» CORFO, Santiago, 2017.
- [21] R. O. Cañizares, «Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa,» *Revista Latinoamericana de Microbiología*, vol. 42, pp. 132-143, 2000.
- [22] B. Volesky, «Removal and recovery of heavy metals by biosorption,» CRC PRes, 1990, pp. 7-43.
- [23] E. Fourest, A. Serre y J.C. Roux, «Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall,» *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 54, nº 1-4, pp. 1-10, 1996.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- [24] J. C. Muñoz, «Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada,» Tesis de pregrado, Fac. de Química e Ing. Química, Univ. Nacional Mayor de San Marcos, Lima, 2007.
- [25] J. Plana, A. Mansilla, M. Palacios, N. Navarro, «Estudio poblacional de *Macrocystis Pyrifera* (L.) C. Agardh (Laminaras: Phaeophyta) en ambientes protegido y expuesto al oleaje en Tierra del Fuego,» *Revista Gayana*, vol. 71, nº 1, pp. 66-75, 2007.
- [26] T. A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, «A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae,» *Water reseach*, vol. 37, pp. 4311-4330, 2003.
- [27] M. Del Pilar, «Determinación de los parámetros tecnológicos para la obtención de alginato de Sodio a partir de *Aracanto* (*LESSONI NIGRESCENS*),» Tesis de Pregrado, Fac. de ciencias Biológicas, Esc. Profesional de Ingeniería Pesquera, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, 2016.
- [28] C. Sánchez, «ION EXCHANGE (FS-TER-006),» Informe, La Coruña, 2015.
- [29] A. Aracena., Interviewee, *Remoción de manganeso desde soluciones diluidas con esferas de alginato*. [Entrevista]. 15 Mayo 2020.
- [30] K. Chung, I.H. Yeo, W. Lee, Y. K. Oh, D. Kim, Y.G. Park, «Investigation into design parameters in seawater reverse osmosis (SWRO) and pressure retarded osmosis (PRO) hybrid desalination process: a semi-pilot scale study.,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 57:51, pp. 24636-24644, 2016.
- [31] J. Wang, K. Wu, «The design for ion exchange column,» BSc. Students Process and Food Technology, La Haya, 2015.
- [32] F. Dardel, «dardel,» 7 Noviembre 2016. [En línea]. Available: [http://dardel.info/IX/processes/design\\_principles\\_ES.html](http://dardel.info/IX/processes/design_principles_ES.html). [Último acceso: 15 Diciembre 2020].
- [33] R. H. Perry, «Manual del ingeniero químico,» *McGraw-Hill*, vol. 7, pp. 84-481, 2001.
- [34] W. Zhang, C. Y. Cheng, «Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution,» *Hydrometallurgy*, vol. 89, pp. 160-177, 2007.
- [35] A. Mirza, A. Johnston, «Corrosion of lead anodes in base metals electrowinning.,» *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 116, nº 6, pp. 533-538, 2016.

Diseñar un sistema columnar a nivel semi piloto para reducir niveles de manganeso en soluciones mediante uso de esferas protonadas secas de alginato

- [36] A.N. Nikoloski, M.J. Nicol, «Effect of Cobalt ions on the performance of lead anodes used for the electrowinning of Copper - A literature review,» *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 29, nº 2, pp. 143-172, 2007.
- [37] G. Pizarro, «Evaluación técnico-económica de utilización de tecnología EMEW en proceso de electro-obtención en Codelco división Radomiro Tomic,» Tesis de pregrado, Dep. Ing. Química, Prog. Ing. Civil Química, Pontificia Univ. Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2014.
- [38] P. Jin-Fen, L. Rong-Len, M. Li, «A review of heavy metal adsorption by marine algae,» *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, vol. 18, p. 260–264, 2000.
- [39] G. Naja, V. Murphy B. Volesky, «Biosorption, metals, Wiley Interscience, » 2010, p. 2010.
- [40] D. Fontana, F. Forte, «Cobalt and manganese recovery from spent industrial catalysts by hydrometallurgy,» 2013.
- [41] L. Beroíza, «Levantamiento de proceso en áreas de extracción por solventes y electro-obtención en compañía minera Cerro Colorado,» Tesis de pregrado, Dep. Ing. Química, Prog. Ing. Civil Química, Pontificia Univ. Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2013.
- [42] F. J. Sepúlveda, «Evaluación del uso de energía solar en electroobtención de cobre,» Tesis de pregrado, Dep. Ing. de Minas, Prog. Ingeniería Civil Minas, Univ. de Chile, Santiago, 2014.
- [43] *Diccionario de la lengua española*, 23.ª ed., [versión 23.4 en línea]. <<https://dle.rae.es>> [12/10/2021].
- [44] R. Kawamura, H. Ituka, S. Fukuzumi, R. Yamada, S. Tsubaki, T. Kodama, S. Kurata, «Intoxication by Manganese in Well Water,» *Kitasato Archives of Experimental Medicine*, vol.18, nº 3, pp. 145-169, 1941.
- [45] R. Silva, J. Manso, J. Rodrigues, R. Lagoa, «A comparative study of alginate beads and an ion-exchange resin for removal of heavy metals from a metal plating effluent,» *Journal of Environmental Science and Health*, vol.43, nº 11, pp. 1311-1317, 2008.
- [46] S. Lei, Z. Liang, L. Zhou, K. Tang, «Synthesis and morphological control of  $MnCO_3$  and  $Mn(OH)_2$  by complex homogeneous precipitation method,» *Mater Chem Phys*, vol.113, nº 1, pp. 445-450, 2009.
- [47] A. Loarte, «Efecto del pH y tipo de adsorbente en la remoción de manganeso de aguas superficiales contaminadas por relaves mineros,» Tesis de pregrado, Facultad de Ingeniería Química, Prog. Ingeniería Química, Univ. Nac. del Centro del Perú, Huancayo, 2015.