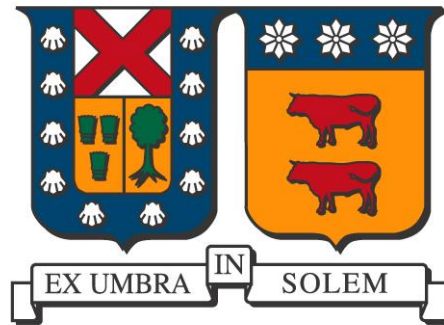


UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y DE MATERIALES
VALPARAISO-CHILE



**CONCENTRACIÓN Y PURIFICACIÓN DE IONES CÚPRICOS DESDE UN
PLS CLORURADO MEDIANTE RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

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

Profesor Guía: Juan Patricio Ibáñez

Natalia Andrea Zamora Rojas

Valparaíso, Agosto 2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, Sandra Rojas Pérez y Pedro Zamora Torrejón, por todo el apoyo, paciencia y amor que me han entregado durante estos largos años de estudio, ya que sin ellos nada de esto hubiera sido posible, y aunque mi mamá ya no se encuentra conmigo, sé que siempre estará junto a mi papá guiando mi camino.

Tengo una gran familia y debo agradecer a cada uno de ellos por siempre entregarme su ánimo y apoyo incondicional, especialmente agradezco a todas las mujeres de mi familia, mujeres aguerridas y de fuerza extraordinaria, que me han enseñado que sin importar las dificultades que se presenten en tu camino, debes levantarte y seguir adelante.

También quisiera agradecer a mi profesor guía Dr. Juan Patricio Ibáñez, a la profesora María Isabel Garrido y a Fabiola Torrejón, por brindarme sus conocimientos, paciencia y apoyo durante gran parte de mi vida universitaria. Gracias por su cariño y por la confianza entregada en cada uno de los proyectos que participamos juntos, me ayudaron a crecer de manera profesional y personal.

A los académicos y apoyos académicos del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, gracias por su ayuda y buena disposición cada vez que lo solicite.

Agradezco a los compañeros y amigos que conocí durante esta larga aventura, ya que de alguna u otra manera me ayudaron a finalizar esta etapa. De manera particular quisiera agradecer a Dahyan Pinto, compañera de estudio, de casa y de locuras, gran mujer que conocí desde el primer día de clases y ha seguido a mi lado desde entonces. De igual manera, quiero agradecer a Soledad Silva compañera de largas noches de estudio, clases y glotonerías varias, sin ti la universidad no hubiera sido lo mismo. Gracias a ambas por todos estos años de amistad, quiero que sepan que las considero parte de mi familia. Finalmente, quisiera agradecer a quien ha estado a mi lado durante estos últimos siete años, Carlos Denegri Quero por entregarme su apoyo y amor en cada paso del camino.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

RESUMEN

Actualmente, en el área de la hidrometalurgia, se utiliza el proceso de extracción por solvente como medio para la concentración y purificación de iones cúpricos desde la solución lixiviada. Si bien, este proceso es el mas utilizado a nivel mundial, hoy en día la solución de PLS que ingresa al sistema, presenta una disminución en la concentración de cobre y un aumento en la concentración de cloruro, debido a las bajas leyes que se han presentado en diversas plantas mineras y al uso de soluciones cloruradas como medio para lixiviar, respectivamente, presentando algunos inconvenientes en el proceso de SX. Por lo que, sería de gran utilidad pensar en la implementación de alguna otra técnica que permita lograr el mismo objetivo, tal como es el proceso de intercambio iónico por medio de resinas.

Considerando lo anterior, se estableció como objetivo principal para este trabajo de tesis, evaluar la concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante el uso de resinas de intercambio iónico, para ello se utilizaron las resinas XUS 43605 y XUS 43578.

Ambas resinas en estudio poseen una alta selectividad del ion de cobre por sobre el ion de hierro, ya que no se presenta variación alguna en la concentración de hierro en solución para ninguna de las condiciones analizadas.

Fue posible determinar que la máxima extracción de cobre se logra a un pH de 2, alcanzando un valor cercano al 80% para la resina XUS 43605 y de un 60% para la resina XUS 43578. Considerando los datos de extracción obtenidos bajos los diferentes pH utilizados y el consumo de NaOH para cada uno de ellos, se determina que el mecanismo en estudio corresponde a un intercambio iónico representado por la ecuación [16].

Se realizó la comparación entre los modelos cinéticos de pseudo primer orden y el de pseudo segundo orden, logrando establecer que el modelo que posee la mejor correlación con el sistema en estudio es el de pseudo primer orden de Lagergren. Tomando este

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

modelo en consideración, la energía de activación obtenida fue de 1 [Kcal/mol] para la resina XUS 43605 y de 5 [Kcal/mol] para la resina XUS 43578.

Fue posible comprobar que el proceso de intercambio iónico en estudio es independiente de la transferencia de masa en el seno de la solución. Además, se determinó que la temperatura no afecta la extracción de cobre desde la solución de trabajo, descartando la presencia de un control químico. Por lo que se establece, que el proceso en estudio posee un control difusional al interior de la resina.

Con respecto a la presencia de cloruro en el sistema, se verificó que su variación en la solución de trabajo es mínima, por lo que se determinó que la presencia de cloruro en el sistema no influye en la extracción de cobre. Al realizar el análisis SEM a las resinas sin carga se detectó presencia de ion cloruro en su estructura, indicando que las resinas no deberían de presentar inconvenientes al trabajar con soluciones cloruradas, mientras que el análisis realizado a las resinas cargadas indicó la presencia de cristales de NaCl en su superficie, siendo necesario realizar un lavado para disolver dichos cristales. Relacionado al análisis SEM, se demostró que no sería posible asociar el proceso de intercambio iónico en estudio al modelo del núcleo recesivo sin reaccionar.

Al trabajar con distintas concentraciones de cloruro en la solución de trabajo, se observa que al aumentar su concentración se produce una disminución en la extracción de cobre producto del aumento de CuCl^+ en solución. Se determinó que la isoterma de extracción que representa el comportamiento del intercambio iónico, es el modelo de isoterma de lineal y que al producirse un aumento en la concentración de cloruro, la isoterma se desplazara hacia abajo producto de la disminución en la extracción.

Los experimentos columnares, permitieron observar que para el caso de la resina XUS 43605 es posible obtener una solución de descarga con una concentración de 18 [g/L] de cobre y una alta acidez, permitiendo su incorporación en procesos posteriores de recuperación de cobre; a la resina XUS 43578 no fue posible descargarla.

ABSTRACT

Currently, in hydrometallurgy, the solvent extraction process is used as a means for the concentration and purification of cupric ions from the leached solution. Although this process is the most widely used worldwide, today the PLS solution that enters the system presents a decrease in the concentration of copper and an increase in the concentration of chloride, due to the low laws that have been presented in several mining plants and the use of chlorinated solutions to leach, respectively, presenting some drawbacks in the SX process. Therefore, it would be very useful to think about the implementation of some other technique that allows achieving the same objective, such as the process of ion exchange by means of resins.

Considering the above, it was established as the main objective for this thesis work, to evaluate the concentration and purification of cupric ions from a chlorinated PLS using ion exchange resins, for which resins XUS 43605 and XUS 43578 were used.

Both resins under study have a high selectivity of the copper ion over the iron ion, since there is no variation in the concentration of iron in solution for any of the conditions analyzed.

It was possible to determine that the maximum extraction of copper is achieved at a pH of 2, reaching a value close to 80% for resin XUS 43605 and 60% for resin XUS 43578. Considering the extraction data obtained low the different pH used and the consumption of NaOH for each of them, it is determined that the mechanism under study corresponds to an ion exchange represented by the equation [16].

The comparison between the kinetic models of pseudo first order and that of pseudo second order was carried out, establishing that the model that has the best correlation with the system under study is the pseudo first order of Lagergren. Taking this model into consideration, the activation energy obtained was 1 [Kcal/mol] for resin XUS 43605 and 5 [Kcal/mol] for resin XUS 43578.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

It was possible to verify that the ion exchange process under study is independent of the mass transfer within the solution. In addition, it was determined that the temperature does not affect the extraction of copper from the working solution, ruling out the presence of a chemical control. Therefore, it is established that the process under study has a diffusional control inside the resin.

Regarding the presence of chloride in the system, it was verified that its variation in the working solution is minimal, so it was determined that the presence of chloride in the system does not influence the extraction of copper. When conducting the SEM analysis to the unloaded resins, the presence of chloride ion was detected in its structure, indicating that the resins should not present any inconvenience when working with chlorinated solutions, while the analysis carried out on the charged resins indicated the presence of NaCl on its surface, being necessary to perform a wash to dissolve said crystals. Related to the SEM analysis, it was shown that it would not be possible to associate the ion exchange process under study with the unreacted recessive nucleus model.

When working with different concentrations of chloride in the working solution, it is observed that when increasing its concentration there is a decrease in the extraction of copper product of the increase of CuCl^+ in solution. It was determined that the extraction isotherm representing the behavior of the ion exchange, is the linear isotherm model and that when an increase in chloride concentration occurs, the isotherm will move downwards due to the decrease in extraction.

The columnar experiments allowed us to observe that in the case of XUS 43605 resin it is possible to obtain a discharge solution with a concentration of 18 [g/L] of copper and a high acidity, allowing its incorporation in later copper recovery processes; to XUS 43578 resin it was not possible to discharge it.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	15
1.1. Introducción.....	15
1.2. Hipótesis	17
1.3. Objetivos	17
1.3.1. Objetivo general.....	17
1.3.2. Objetivos específicos.....	18
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	19
2.1. Intercambiadores iónicos	19
2.1.1. Definición y generalidades.....	19
2.2. Resinas de intercambio iónico.....	20
2.2.1. Estructura de las resinas	21
2.2.2. Clasificación y tipos de resinas.....	22
2.2.3. Características.....	24
2.3. Intercambio iónico	26
2.3.1. Descripción.....	26
2.3.2. Cinética de intercambio iónico	29
2.3.3. Intercambio iónico columnar	34
2.4. Estado del arte	39
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	44
3.1. Materiales y reactivos.....	44

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

3.1.1. Resinas.....	44
3.1.2. Reactivos	46
3.2. Equipamiento y técnicas instrumentales	47
3.2.1. Equipamiento.....	47
3.2.2. Técnicas instrumentales	49
3.3. Metodología experimental	55
3.3.1. Experimentos batch	55
3.3.2. Experimentos columnares	56
3.3.3. Análisis de muestras líquidas.....	57
3.3.4. Análisis muestras sólidas.....	57
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1. Tiempo de trabajo	59
4.2. Intensidad de agitación	60
4.3. Selectividad.....	61
4.4. Mejor condición de pH.....	67
4.5. Análisis de modelos cinéticos.....	72
4.6. Efecto de la temperatura	76
4.7. Capacidad máxima de carga.....	79
4.8. Comportamiento en soluciones cloruradas	80
4.9. Análisis de cloruros	83
4.10. Isotermas de intercambio iónico	85
4.11. Experimentos columnares.....	91
4.11.1. Resina XUS 43605	91
4.11.2. Resina XUS 43578	94

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

4.12. Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)	96
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	103
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
CAPÍTULO 7. ANEXOS.....	110
7.1. Protocolos experimentales	110
7.1.1. Determinación potenciométrica de cloruros.....	110
7.2. Imágenes de procedimientos experimentales	111
7.2.1. Experimentos batch	111
7.2.2. Experimentos columnares	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema gráfico de un intercambiador catiónico.....	20
Figura 2.2 Efecto del radio del contra-ion hidratado y su valencia con respecto a la selectividad de las resinas de intercambio iónico. (Domic, Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones, 2009)	25
Figura 2.3 Difusión de iones en resinas de intercambio iónico para determinar la cinética de intercambio. (Dorfner, 1991).....	30
Figura 2.4 Calculo energía de activación, grafico $\ln(k)$ versus $(1/T)$ (F.Oyarzo, 2018)....	33
Figura 2.5 Zonas de resinas al interior de una columna (García, 2011).....	37
Figura 2.6 Curva de ruptura (Cifuentes, 2013)	38
Figura 3.1 Estructura química de los grupos funcionales presentes en las resinas	46
Figura 3.2 Sistema experimentos Batch.....	48
Figura 3.3 Sistema experimentos Columnar	49
Figura 3.4 Sistema para la determinación potenciométrica de cloruros	50
Figura 3.5 Espectroscopia de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F ..	52
Figura 3.6 Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo EVO MA 10	54
Figura 4.1. Determinación tiempo de trabajo para ■ XUS 43605 y ● XUS 43578.	59
Figura 4.2 Efecto de la agitación en el proceso de IX para ■ XUS 43605 y ● XUS 43578.	60
Figura 4.3 Análisis de solución de trabajo con una concentración de ● 0,5; ■ 1 y ▲ 1,8 g/L de hierro de a) Resina XUS 43605 b) Resina XUS 43578	61
Figura 4.4 Determinación mejor condición de pH para resina XUS 43605 a pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 a) q Cu: miligramos de cobre capturados / gramos de resina utilizados b) porcentaje extracción de cobre desde solución de trabajo.....	68
Figura 4.5 Diagrama de Pourbaix sistema Fe- H ₂ O	68
Figura 4.6 Determinación mejor condición de pH para resina XUS 43578 a pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 a) q Cu: miligramos de cobre capturados / gramos de resina utilizados b) porcentaje extracción de cobre desde solución de trabajo.....	69

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Figura 4.7 Consumo de NaOH para controlar pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 en a) resina XUS 43605 b) resina XUS 43578	70
Figura 4.8 Variación de la razón molar entre los protones neutralizados y los iones de cobre removidos para a) Resina XUS 43605 y b) Resina XUS 43578	71
Figura 4.9 Comportamiento en la remoción de Cu para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578	72
Figura 4.10 Modelos cinéticos para resina XUS 43605 a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden	73
Figura 4.11 Modelos cinéticos para resina XUS 43578 a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden	73
Figura 4.13 Comparación de ● datos experimentales con — modelos cinéticos a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden para resina XUS 43578	75
Figura 4.12 Comparación de ● datos experimentales con — modelos cinéticos a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden para resina XUS 43605	75
Figura 4.14 Resultados gráficos de los experimentos realizados a ● 25[°C], ■ 35[°C] y ▲ 45[°C] para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578	77
Figura 4.15 Capacidad máxima de carga bajo ● pH 1 y ■ pH 2 para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578	79
Figura 4.16 Comportamiento de las resinas a) XUS 43605 y b) 43578 a ● pH1 y ■ pH 2 ante distintas concentraciones de cloruro (20, 50 y 90 [g/L])	80
Figura 4.17 Diagrama especiación del sistema $\text{Cu}^{+2}/\text{Cl}^-$ a 25[°C], $[\text{Cu}^{+2}]=6,68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Velásquez, 2009)	81
Figura 4.18 Comparación grafica de — modelo de Langmuir, — modelo de Fraundlich, — modelo de Temkin, — Modelo lineal y ● datos experimentales para resina XUS 43605 a un a) pH 1 y b) pH 2	89
Figura 4.19 Comparación grafica de — modelo de Langmuir, — modelo de Fraundlich, — modelo de Temkin, — Modelo lineal y ● datos experimentales para resina XUS 43578 a un a) pH 1 y b) pH 2	90
Figura 4.20 Resultados de experimentos columnares. Etapa de extracción, lavado, elución y enjuague para la resina XUS 43605	91

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Figura 4.21 Curva de ruptura para resina XUS 43605	93
Figura 4.22 [Cu] versus tiempo de etapa de extracción para resina XUS 436905	93
Figura 4.23 Curva de ruptura para resina XUS 43578	94
Figura 4.24 Concentración de Cu [g/L] versus tiempo de etapa de extracción para resina XUS 43578	95
Figura 4.25 Análisis SEM para resina XUS 43605 sin uso a) Imagen de resina analizada b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 354,25 μm) c) Superficie de la resina	96
Figura 4.26 Análisis SEM para resina XUS 43578 sin uso a) Imagen de resina analizada b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 346,1 μm) c) Superficie de la resina	97
Figura 4.27 Análisis SEM para resina XUS 43605 cargada con ion cúprico a) Resina en probeta con corte transversal b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 356,35 μm) c) Imagen superficial de la resina d) Zoom 1,23 KX sobre la superficie de la resina, presencia de cristales e) Presencia de elementos en el interior de la resina ● Cloro ● Carbono ● Azufre ● Cobre ● Oxígeno ● Hierro	99
Figura 4.28 Análisis SEM para resina XUS 43578 cargada con ion cúprico a) Resina en probeta con corte transversal b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 355,2 μm) c) Imagen superficial de la resina, presencia de cristales d) Presencia de elementos en el interior de la resina ● Cloro ● Cobre ● Carbono ● Aluminio ● Hierro ● Oxígeno	100
Figura 7.1 Experimentos Batch para ambas resinas en estudio (Resina XUS 43605, Resina azul; Resina XUS 43578: Resina verde)	111
Figura 7.2 Sistema columnar utilizado en los experimentos columnares	111
Figura 7.3 Etapa de carga para resina XUS 43605 en experimentos columnares	113
Figura 7.4 Etapa de carga para resina XUS 43605 en experimentos columnares	114
Figura 7.5 Etapa de descarga para resina XUS 43605 en experimentos columnares ..	115

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación resinas de intercambio iónico (Cano J. c., 1997) (Fragoza, 1999).....	23
Tabla 3.1 Características resina XUS 43605.....	44
Tabla 3.2 Características Resinas XUS 43578	45
Tabla 3.3 Especificación de reactivos	46
Tabla 3.4 Valores límites de lectura, equipo de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F.....	52
Tabla 3.5 Especificaciones equipo SEM Carl Zeiss modelo EVO MA 10.....	54
Tabla 3.6 Condiciones operacionales pruebas batch	55
Tabla 3.7 Características PLS sintético utilizado en experimentos columnares.....	56
Tabla 3.8 Condiciones operacionales de campañas experimentales batch para determinación de parámetros óptimos.	58
Tabla 4.1 Selectividad de cobre sobre el hierro para ambas resinas	62
Tabla 4.2 Concentraciones iniciales de iones en solución para ambas resinas en estudio.....	64
Tabla 4.3 Valor de constantes A, B y a para cálculo de coeficiente de actividad	65
Tabla 4.4 Fuerza iónica [mol/L] para resina XUS 43605 y XUS 43578	66
Tabla 4.5 Valores de actividad para iones en solución para ambas resinas en estudio.....	66
Tabla 4.6 Selectividad de cobre sobre hierro mediante el uso de actividades para ambas resinas.....	66
Tabla 4.7 Resultados constante cinética para modelo cinético de pseudo primer orden de Largergren y pseudo segundo orden para resina XUS 43605 y XUS 43578	74
Tabla 4.8 Porcentaje de error entre modelos cinéticos y datos experimentales obtenidos para resina XUS 43605 y XUS 43578	76
Tabla 4.9 Valor de constante cinética para modelo de pseudo primer orden de Largergren para experimentos de 25 y 45 [°C]	78
Tabla 4.10 Energía de activación del sistema para ambas resinas en estudio	78
Tabla 4.11 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de intensidad de agitación	83

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.12 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de Selectividad.....	83
Tabla 4.13 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de mejor condición de pH	84
Tabla 4.14 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de comportamiento en soluciones cloruradas.....	84
Tabla 4.15 Resultado de modelos de extracción para resina XUS 43605.....	88
Tabla 4.16 Resultado de modelos de extracción para resina XUS 43578.....	89
Tabla 4.17 Elementos presentes en la superficie de la resina XUS 43605 sin uso	97
Tabla 4.18 Elementos presentes en la superficie de la resina XUS 43578 sin uso	98
Tabla 4.19 Análisis de cristales sobre la superficie de la resina XUS 43605 cargada con ion cúprico (Análisis a Figura 4.27 d))	100
Tabla 4.20 Análisis de cristales sobre la superficie de la resina XUS 43578 cargada con ion cúprico (Análisis a Figura 4.28 c))	101

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Introducción

La hidrometalurgia es una rama de la metalurgia extractiva, que se basa en el uso de reacciones químicas en medio acuoso, para disolver, concentrar, purificar y recuperar metales de interés presentes en minerales. Para el caso del cobre, el objetivo final es producir cátodos de una elevada pureza (superior a 99,99%). (Domic, 2009). Para lograr este objetivo, el procesamiento acuoso de minerales se divide convencionalmente en tres etapas: lixiviación (LIX), extracción por solvente (SX) y Electro obtención (EW).

Cada una de estas etapas cumple una función específica y fundamental para el proceso, sin embargo, la presente investigación se centra en la etapa intermedia, asociada a la concentración y purificación iónica.

Convencionalmente, la concentración y purificación de iones se realiza mediante SX, siendo el proceso de mayor uso a nivel mundial. Sin embargo, este proceso no es el único que se ha utilizado en la industria del cobre para cumplir con los objetivos indicados anteriormente, ya que alrededor de los años 30 se hacía uso de resinas de intercambio iónico (IX) para tratar las altas concentraciones de cobre presentes en el PLS (Dorfner, 1991). Este proceso, fue reemplazado por el existente aproximadamente 12 años después, debido a que se obtenían mejores resultados al trabajar con soluciones diluidas o con bajas concentraciones de cobre.

Actualmente, la solución de PLS proveniente de la etapa de lixiviación y utilizada como solución de entrada al proceso de SX, ha presentado una disminución en la concentración de cobre consecuencia de las bajas leyes de cobre que se han ido presentado tras la explotación masiva de los yacimientos de cobre. Esta notable disminución de cobre en la solución de trabajo podría presentar algunos inconvenientes en el proceso de SX (Rango de concentraciones actuales: 1,5 y 6 [g/L] de cobre), ya que al existir concentraciones menores a 1[g/L] se podría producir la extracción de impurezas que posean características similares al ion de cobre y, además existe la posibilidad, que se estén utilizando recursos de manera excesiva.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Por otra parte, se ha presenciado un aumento en la concentración de cloruro en la solución de PLS, consecuencia del uso de soluciones cloruradas de elevada concentración como medio para realizar la lixiviación de diversos minerales de cobre. El aumento de este elemento en la solución de trabajo presenta algunos inconvenientes en la etapa de SX, siendo el principal de ellos, el arrastre mecánico de cloruro que se produce hacia la etapa de EW, en donde si no se logra controlar su concentración en la solución se podría presenciar un aumento del rechazo catódico producto del efecto que presenta este elemento en calidad superficial de los cátodos.

En atención al planteamiento anterior, es importante evaluar el uso de otras técnicas que permitan la concentración y purificación de iones; tal como es el intercambio iónico mediante resinas. Esta tecnología cumple el mismo objetivo de concentrar y purificar soluciones, siendo aplicada a un amplio rango de condiciones operacionales y por ello puede ser una alternativa atractiva a SX.

El proceso de intercambio iónico (IX), en comparación con el de SX, presenta algunas ventajas importante, entre las cuales destacan: no hay presencia de componentes volátiles que se puedan propagar hacia el ambiente haciendo que este proceso sea más amigable con el medio, su simplicidad permite un mayor control y abre la posibilidad que exista una facilidad de automatización, logrando su adaptación a diversas situaciones (CONAMA, 2011). Además, dependiendo del tipo específico de resina que se desee utilizar y la cantidad de compra de esta, es posible que la adquisición de este producto posea un mayor atractivo económico que la compra de un extractante.

Actualmente, el proceso de IX se utiliza en diversas áreas, tales como: el tratamiento de aguas residuales y subterráneas para lograr su ablandamiento, desmineralización, desalinización o desalcalinización, también se utiliza en la agroindustria para la remoción de amonio, boro, magnesio y calcio, entre otros muchos elementos. Se destaca el uso de este proceso para el tratamiento de efluentes industriales, ya que permite la recuperación de metales valiosos. (CONAMA, 2011) (Arístides Urdaneta, 1998) (Adrem, 2014)

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

En cuanto a la industria metalúrgica del cobre, el proceso de IX se ha implementado en la planta de electro refinación de Codelco Chile División Chuquicamata, con el objetivo de controlar el nivel de impurezas presentes en el electrolito, principalmente se trabaja en la disminución de la concentración de antimonio desde los 3 g/L hasta una concentración de 1 ppm, asegurando de esta manera una calidad catódica dentro de la norma interna de Codelco. (Conama, 2008)

Si bien, el proceso de IX ya se ha incorporado a la industria metalúrgica del cobre, en un principio para tratar soluciones con altas concentraciones de cobre, uso que no presento los mejores resultados, y ahora como proceso secundario para el tratamiento de impurezas; no se ha estudiado la posibilidad de utilizar este proceso bajo las condiciones de operaciones actuales: menores concentraciones de cobre y mayores concentraciones de cloruro en la solución de trabajo; razón por la cual, la presente investigación busca estudiar la aplicabilidad de un proceso de IX para la purificación y concentración de cobre desde un PLS con alto contenido de cloruro y baja concentración de cobre.

1.2. Hipótesis

¿Es posible utilizar un proceso en base a resinas de intercambio iónico para la concentración y purificación de iones cúpricos presentes en un PLS de baja concentración proveniente de una lixiviación clorurada, como alternativa al proceso actual de extracción por solvente?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Evaluar la concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante el uso de resinas de intercambio iónico.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

1.3.2. Objetivos específicos

- Establecer la isoterma de extracción de iones cúpricos para una resina de intercambio iónico bajo distintas condiciones de concentración de cloruro en la solución.
- Establecer los parámetros cinéticos asociados al proceso Batch de intercambio iónico en un medio clorurado.
- Determinar el coeficiente de selectividad de la resina frente a distintas concentraciones de iones de hierro en medio clorurado
- Evaluar la respuesta del proceso de intercambio iónico en un sistema columnar.

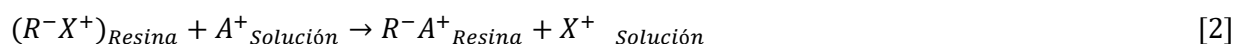
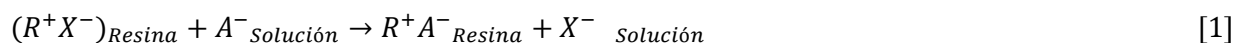
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Intercambiadores iónicos

2.1.1. Definición y generalidades

En palabras simples, un intercambiador iónico es cualquier sustancia que tenga la capacidad de intercambiar iones con el medio con el que se encuentre en contacto directo. Los intercambiadores iónicos están compuestos por una matriz que posee una carga eléctrica determinada la cual es compensada por iones de signo contrario que reciben el nombre de contra iones; estos contra iones poseen una elevada movilidad dentro de la estructura pudiendo llegar a ser reemplazados por otros iones de la misma carga eléctrica mientras que los iones fijos (iones de la matriz) no poseen movilidad.

Cuando la matriz del intercambiador posee carga positiva su contra- ion tendrá carga negativa, por lo que se estará hablando de un intercambiador aniónico; es decir, se producirá un intercambio de aniones. De manera similar, cuando la matriz tiene carga negativa los contra iones tendrán carga positiva, por lo tanto, el intercambiador será de tipo catiónico ya que se producirá un intercambio de cationes. La ecuación [1] representa un intercambiador aniónico, mientras que la ecuación [2] un intercambiador catiónico, por medio de la Figura 2.1 se pueden observar un intercambiador de tipo catiónico de manera gráfica. (Domic, 2009) (Dorfner, 1991)



Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

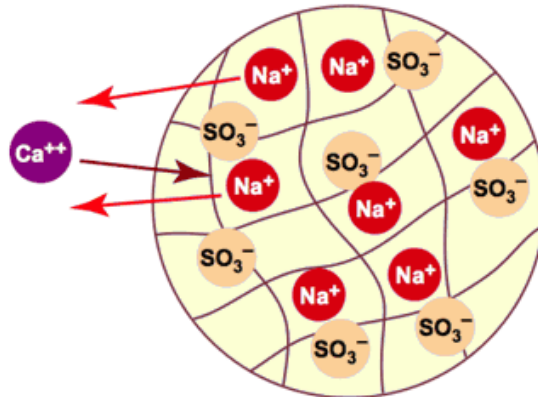


Figura 2.1 Esquema gráfico de un intercambiador catiónico

Existen muchos tipos de intercambiadores iónicos, tales como:

- Intercambiadores iónicos compuestos por materiales inorgánicos, por celulosa, entre muchos otros.
- Intercambiadores iónicos líquidos
- Membranas de intercambio iónico
- Resinas sintéticas (Son los intercambiadores iónicos de mayor uso en el mundo) (Dorfner, 1991)
- Resinas selectivas: son resinas sintéticas capaces de formar complejos quelantes con los metales que se desean recuperar. (Garcia, 2011)

2.2. Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son pequeñas sustancias insolubles en agua de forma esférica, por lo que tienen una gran área superficial de contacto. Están compuestas por una matriz polimérica altamente reticulada que contiene un grupo funcional iónico de carga determinada. Para lograr la neutralidad de la resina se incorporan contra iones, ya sean cationes o aniones, dependiendo del tipo de resina que se quiera obtener. Los contra iones tienen la capacidad de movilizarse dentro de la estructura llegando a salir de ella permitiendo el ingreso de los iones del elemento de interés que se desea recuperar. La retención de dicho ion al interior de la resina se ve afectada por la carga del grupo funcional

iónico presente en la red polimérica, ya que siempre se debe mantener la neutralidad en el interior de la resina, por lo que la carga de los iones capturados debe de ser igual a la carga del contra ion intercambiado.

Las resinas de intercambio iónico tiene la capacidad de recuperar sus capacidad original de intercambio, para ello, son lavadas ya sea con una solución acida, básica o una sal dependiendo del tipo de resina, logrando el desplazamiento de los iones retenidos en la resina una vez finalizado el proceso de intercambio y reemplazándolos por los iones originales de la misma; este proceso se llama descarga o elución y se realiza cuando la capacidad de intercambio de la resina se ve agotada, permitiendo su reutilización. (Garcia, 2011) (Domic, 2009)

2.2.1.Estructura de las resinas

Las resinas de intercambio iónico se pueden identificar como sólidos en solución, en donde la transferencia de elementos toma lugar desde el seno de la solución hacia la zona interna de la resina.

La parte, fase o zona interior de una resina de intercambio iónico está compuesta por cuatro componentes principales (Fragoza, 1999) (Cano, 1997):

1. Una red polimérica tridimensional: La resina se obtiene formando una red o malla polimérica tridimensional de enlace cruzado de alta flexibilidad en donde serán introducidos los grupos funcionales. La red polimérica puede poseer polímeros orgánicos o inorgánicos, siendo el primero de ellos es más utilizado; la naturaleza química de esta red en conjunto con el grado de entrecruzamiento de los enlaces son los factores más relevantes para la estabilidad química, térmica y mecánica de la resina. A mayor grado de entrecruzamiento, la abertura de la malla es más pequeña, formando resinas de alta dureza dificultando así la difusión del ion; por otra parte, al tener un bajo entrecruzamiento la abertura de malla será mayor facilitando la difusión de los iones, pero la resina será excesivamente blanda, por lo que generalmente se sugiere un 8% de entrecruzamiento.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Las resinas se obtienen por la adición de copolímeros preparados a partir de monómeros de vinilo, ya que poseen una alta estabilidad térmica, química y pueden ser preparados en diversos tamaños y grados de entrecruzamiento.

2. Un grupo funcional iónico: La red polimérica se convierte en un material que se expande con el agua mediante la incorporación de grupos funcionales iónicos; estos últimos son los que dan propiedades de intercambio a la resina y se adhieren a la red polimérica por medio de reacciones químicas.
3. Contra iones: Se refiere a los iones con carga contraria a la del grupo funcional, es decir, el que genera la electroneutralidad de la resina. Estos iones serán los que se intercambiarán con los iones de interés presente en la fase acuosa.
4. Solvente: Corresponde a la solución en la cual se encuentran inmersos los iones de interés y que serán intercambiados con los contra iones.

2.2.2. Clasificación y tipos de resinas

Para empezar, las resinas de intercambio iónico se dividen en dos grandes grupos

- *Resinas catiónicas*: resinas intercambiadoras de cationes.
- *Resinas aniónicas*: resinas intercambiadoras de aniones.

A su vez, las resinas catiónicas se pueden clasificar en resinas catiónicas de ácido fuerte y de ácido débil, mientras que las resinas aniónicas se pueden clasificar en resinas aniónicas de base fuerte y base débil, todo dependiendo de la acidez y grupo funcional de la resina. Por medio de la Tabla 2.1 se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 2.1 Clasificación resinas de intercambio iónico (Cano J. c., 1997) (Fragoza, 1999)

Tipo de resina	Características
Resinas catiónicas de ácido fuerte	Estas resinas tienen como grupo funcional el ácido Sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$). La tendencia a disociarse que tiene este grupo funcional es tan fuerte que este tipo de resina puede utilizarse tanto en soluciones acidas como básicas, por lo tanto, pueden utilizarse en el rango completo de pH, sin embargo, su regeneración es compleja ya que se necesita una gran cantidad de regenerante para lograrlo, comúnmente se utiliza ácido clorhídrico o ácido sulfúrico en alta concentración.
Resinas catiónicas de ácido débil	Su grupo funcional son los grupos carboxil ($-\text{COOH}$). Este grupo funcional al poseer una baja acidez no se disocia en soluciones altamente acidas limitando su capacidad de intercambio ya que solo puede ser utilizada en un rango limitado de pH, sin embargo, su regeneración no es tan compleja como en el caso de las resinas catiónicas de ácido fuerte.
Resinas aniónicas de base fuerte	Tienen como grupo funcional el amonio cuaternario ($-\text{NR}_4$). Al igual que el grupo funcional de las resinas catiónicas de ácido fuerte, este grupo funcional se disocia con facilidad tanto en soluciones ácidas como básicas, por lo que pueden ser utilizadas dentro del rango completo de pH; sin embargo, su regeneración es compleja.
Resinas aniónicas de base débil	Su grupo funcional pueden ser aminas simples, tales como secundarias ($-\text{HNR}_2$) o terciarias ($-\text{HNR}_3$). Este grupo funcional no se disocia en soluciones altamente alcalinas o altamente básicas limitando el rango de pH en el cual pueden ser utilizadas. Por otra parte, su regeneración es más sencilla que en el caso de las resinas de aniónicas de base fuerte.

Como se indicó en el punto anterior, las resinas de intercambio iónico se obtienen a partir de la adición de copolímeros preparados a partir de monómeros de vinilo, sin embargo, para el caso de las resinas catiónicas de ácido fuerte y las resinas aniónicas de base fuerte

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

se hace uso de estireno- divinilbenceno como base del polímero pudiendo ser utilizadas en todo el rango de pH.

2.2.3.Características

A continuación, se darán a conocer las propiedades o características principales que poseen las resinas de intercambio iónico.

1. Capacidad de intercambio (Domic, 2009) (Fragoza, 1999): Cada resina posee una capacidad límite de carga, la cual se ve restringida por la disponibilidad de los iones intercambiables y la facilidad que éstos puedan tener para ionizarse o intercambiarse. Dentro de este concepto se pueden identificar o encontrar dos tipos de capacidad: Capacidad máxima y capacidad efectiva.
 - I. Capacidad máxima de una resina: Se define como la cantidad de grupos iónicos capturados por gramo de resina. El peso de una resina es función de su forma iónica, por lo tanto, es necesario determinar su peso molecular.
 - II. Capacidad efectiva de carga: Se define como el número de contra iones intercambiables por unidad específica de resina. Este valor puede coincidir con la capacidad máxima para resinas fuertemente acidas y fuertemente básicas ya que la resina se puede cargar completamente.
2. Selectividad: Se define como la afinidad que tiene una resina con un ion en particular con respecto a otros iones presentes en la solución de trabajo. (Fragoza, 1999). Algunos factores que influyen en la selectividad son:
 - I. Valencia del contra ion: La resina preferirá un ion con mayor carga, ya que un ion de estas características tendrá mayor atracción con los iones fijos de la matriz de la resina. Se puede ver este efecto por medio de la Figura 2.2 (Domic, 2009)

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

- II. Volumen o tamaño del contra-ion hidratado: Existe una mayor afinidad para los iones de menor tamaño ya que difunden con mayor rapidez al interior de la resina, reduciendo el grado de hinchamiento de la resina. Este efecto, al igual que en el punto anterior, se puede observar en la Figura 2.2. (Domic, 2009) (Erol Pehlivan, 2005)

De acuerdo a la valencia y radio de los contra iones se presenta la siguiente secuencia de selectividad (Domic, 2009) , específicamente para iones con valencia 2 cuando se trabaja con resinas catiónicas de ácido fuerte.

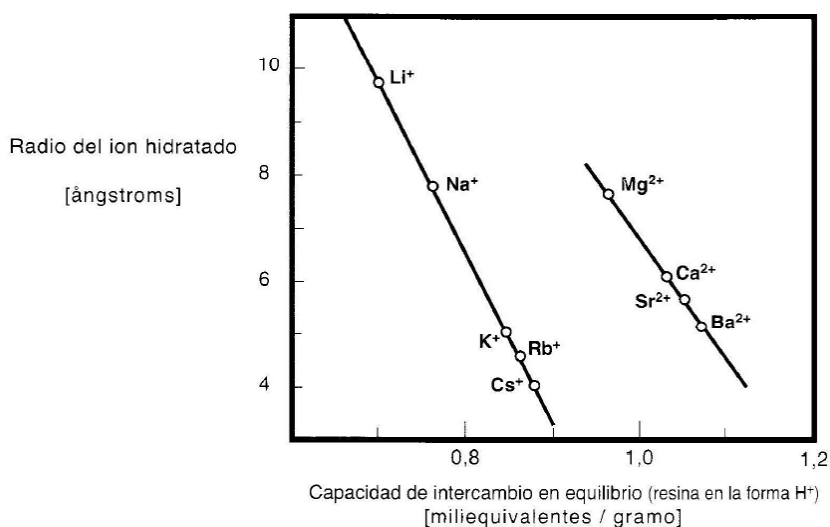
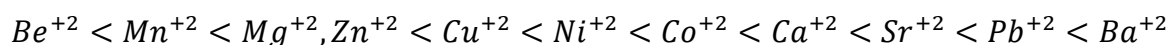


Figura 2.2 Efecto del radio del contra-ion hidratado y su valencia con respecto a la selectividad de las resinas de intercambio iónico. (Domic, Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones, 2009)

- III. Interacción con la matriz: La resina preferirá el contra-ion que tenga mayor interacción con la matriz ya sea por la formación de enlaces o por atracción electrostática. (Domic, 2009)

Ahora, tomando en cuenta la ecuación [1] se puede definir el coeficiente de selectividad, K_c , de la siguiente manera (Fragoza, 1999) (Domic, 2009):

$$K_c = \frac{[R^-A^+]_{Resina} * [X^+]_{Solución}}{[(R^-X^+)_{Resina}] * [A^+]_{Solución}} \quad [3]$$

En donde se trabaja con las concentraciones molares de los componentes.

3. Grado de hinchamiento o hidratación o de expansión: Se refiere a cuando una gran cantidad de agua es incorporada a la resina obteniendo como resultado una resina estirada tridimensionalmente. El grado de hinchamiento dependerá del nivel de entrecruzamiento de la resina, ya que si este es muy alto la resina tendrá una baja capacidad de expansión, en caso contrario si se presenta un bajo entrecruzamiento, el contenido de humedad al interior de la resina será excesivo volviéndola blanda y gelatinosa, bajando en ambos casos la efectividad de esta, por lo que generalmente se recomienda un 8% de entrecruzamiento. Se debe tener un alto cuidado al determinar las propiedades de la resina, ya que los pesos de éstas varían mucho cuando se trabaja con resina seca y resina húmeda. (Fragoza, 1999)

2.3. Intercambio iónico

2.3.1. Descripción

En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en donde los iones móviles hidratados (contra iones) de un sólido son intercambiados por los iones de interés presentes en una fase líquida, siempre que estos poseen la misma carga, ya que se debe mantener la neutralidad de carga al interior del intercambiador (Rando, 2010). Normalmente, si se trabajara con un intercambiador catiónico o aniónico se producirá la liberación de protones o hidroxilos al existir intercambio con cationes o aniones de la fase acuosa, respectivamente.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Este proceso puede cumplir diversos objetivos, tales como:

- Purificación o modificación de la fase líquida original
- Concentración, aislamiento y/o purificación de uno o más componentes iónicos
- Separación de especies iónicas mezcladas

El proceso del intercambio iónico ocurre con frecuencia en la naturaleza principalmente en los suelos, estos fenómenos fueron observados desde 1850 por J.T Way y H.S Thompson. El primer intento para industrializar este procedimiento fue para el tratamiento de aguas duras, en donde se removían los iones de calcio y magnesio mediante intercambio por iones de sodio, para ello se emplearon silicatos naturales y algunos sintéticos. Sin embargo, no fue sino hasta 1935 que B.A.Adams y E.L.Holmes crearon la primera resina completamente sintética a base de la polimerización y condensación de fenoles con formaldehído, estas resinas poseían una gran popularidad para el tratamiento de aguas, pero su uso industrial se vio limitado por su poca estabilidad y baja capacidad. Debido a esto, en el año 1944 G.D'Alelio patentó la resina catiónica de poliestireno, resina que pasaría a ser la base para todas las clases de resinas modernas que se encuentran en la actualidad (Domic, 2009).

La creación de las resinas de poliestireno logró expandir la industria del intercambio iónico a diversos campos tales como el tratamiento de aguas y efluentes industriales; otro uso de esta técnica es la remoción de metales desde las aguas subterráneas. Todas estas áreas utilizan el proceso de intercambio iónico con la finalidad de obtener soluciones de mayor pureza o para recuperar algún elemento de alto interés económico.

A continuación, se darán a conocer diversos parámetros relevantes para determinar la efectividad y eficiencia del proceso de intercambio iónico por medio de resinas sintéticas.

2.3.1.1. Razón de distribución de concentración (D_c)

Se define D_c como la razón entre la concentración total de soluto presente en la resina con respecto a la concentración analítica de la solución externa. Las concentraciones se

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

calculan por centímetro cubico de resina hidratada y por centímetro cubico de solución externa. (Dorfner, 1991)

2.3.1.2. Coeficiente o factor de separación ($\alpha_{A/X}$)

Se define como la razón entre el coeficiente de distribución entre el soluto presente en A y X (de acuerdo con la ecuación [2]) en sus respectivos medios y a una temperatura específica. Se puede describir de la siguiente manera (Dorfner, 1991):

$$\alpha_{A/X} = \frac{D_A}{D_X} \quad [4]$$

2.3.1.3. Coeficiente de distribución (D_g)

Este coeficiente se define como la razón entre la concentración de soluto por gramo de resina seca con respecto a la concentración de soluto en la solución externa, es decir (Dorfner, 1991) (Erol Pehlivan, 2005):

$$D_g = \frac{\text{Concentración de soluto en la resina}}{\text{Concentración de soluto en la solución}} \quad [5]$$

2.3.1.4. Coeficiente de distribución volumétrico (D_v)

Se define como la razón entre la concentración del soluto por centímetro cubico de resina con respecto a la concentración de soluto en la solución externa. Utilizando el coeficiente de distribución, D_v se puede calcular mediante la siguiente fórmula (Dorfner, 1991):

$$D_v = D_g * \rho \quad [6]$$

En donde ρ corresponde a la densidad de la resina seca

2.3.2. Cinética de intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico sigue las ecuaciones [1] y [2]; los iones de estas reacciones deben pasar por 5 etapas principales para que se produzca el intercambio entre los iones móviles de la resina y los iones presentes en la solución. Dichas etapas son:

- I. Difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie de la resina, esta zona del intercambio corresponde a la capa de Nernst presente en la superficie de la resina
- II. Difusión interna de los iones a través del sólido o resina, hacia el sitio de cambio
- III. Intercambio entre los contra iones, reacción química de intercambio.
- IV. Difusión interna de los iones liberados hacia la superficie del sólido
- V. Difusión de los iones desde la superficie de la resina hacia el seno de la solución, es decir, difusión en la capa de Nernst. (Domic, 2009) (Cifuentes, 2013)

Las etapas descritas anteriormente se presentan de manera gráfica por medio de la Figura 2.3, en ella se puede ver que el ion B entra a la resina desde la solución y como consecuencia de ello se libera el ion A desde la resina hacia la solución. Los puntos I y V son muy similares entre sí y corresponde a una difusión laminar que ocurre a través de la capa de Nernst, sin embargo, para los puntos II y IV ocurre una difusión a través de la partícula lo que hace que la difusión sea mucho más lenta ya que se presenta como obstáculo para el ion en movimiento el entrecruzamiento interno de la resina. (Domic, 2009) (Dorfner, 1991)

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

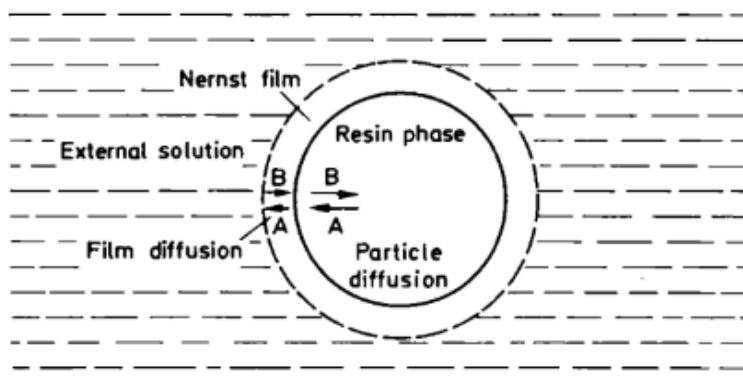


Figura 2.3 Difusión de iones en resinas de intercambio iónico para determinar la cinética de intercambio. (Dorfner, 1991)

Se ha demostrado en diversos estudios, que la difusión de iones es el mecanismo que controla la velocidad del proceso de intercambio, produciéndose dos posibilidades de control: el transporte de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie de la resina o la difusión de los iones dentro de la resina. Tras el desarrollo de las investigaciones anteriormente indicadas, fue posible determinar que la etapa controlante en el proceso de intercambio iónico es la difusión de los iones al interior de la resina, lo cual se puede fundamentar por los valores de la energía de activación, ya que si la energía de activación se encuentra entre 3-6 Kcal/mol significa que el procedimiento es controlado por difusión en la solución y si los valores son entre 6-10 Kcal/mol se trata de un control difusional en el interior de la resina (F. Parada, 2010). Otro factor importante a considerar para certificar que el proceso de intercambio iónico es controlado por la difusión al interior de la resina, es que al existir una agitación eficiente durante el periodo de experimentación, se asegura la eliminación de un gradiente de concentración en el seno de la solución no produciéndose una difusión de iones en la solución de trabajo, eliminando de esta manera que este tipo de control sea el control dominante (Ibañez, Juan Patricio, 2017), es por ello que se recomienda una velocidad de agitación de 300 rpm (F. Parada, 2010).

2.3.2.1. Modelos cinéticos

Aproximadamente desde del año 1984, se han presentado más de 70 modelos cinéticos para expresar el mecanismo de remoción de iones presentes en un soluto por medio de un sorbente para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados. Más de 43 de estos modelos responden a un comportamiento de pseudo primer orden, mientras que 12 de ellos responden a un comportamiento de pseudo segundo orden y 11 a una cinética de segundo orden.

Diversos estudios realizados, han demostrado que los modelos que mejor se ajustan a los resultados obtenidos durante un proceso de intercambio iónico es el modelo de pseudo primer orden de Lagergren y el modelo de pseudo segundo orden, por lo que estos modelos serán los que se utilizarán para el análisis cinético de esta investigación. (Ho, 1998)

1. Modelo de pseudo primer orden de Lagergren

Este modelo se basa en la capacidad del sólido y asume como etapa controlante la transferencia de masa, es decir la difusión de iones, logrando que la variación en la velocidad de remoción en función del tiempo sea directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio de los iones en solución y la concentración que se encuentra en el interior de los intercambiadores, en este caso resinas de intercambio iónico. Este modelo se ve representado por la ecuación [7]

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k}{2,303} * t \quad [7]$$

Donde q_1 es la cantidad de soluto presente en el adsorbente en el equilibrio [mg/g], q_t es la cantidad de soluto presente en el adsorbente en cualquier momento [mg/g], k es la constante cinética de la reacción [1/min] y t es tiempo [min].

2. Modelo de pseudo segundo orden

En este modelo se asume que la etapa controlante es el mecanismo de remoción, es decir, la reacción de intercambio y no la transferencia de masa. Este modelo se ve representado por la ecuación [8]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad [8]$$

Donde q_t es la cantidad de soluto presente en el adsorbente en cualquier momento [mg/g], q_e es la cantidad de soluto presente en el adsorbente en el equilibrio [mg/g], k es la constante cinética de la reacción [g/mg*min] y t es tiempo [min]. (Ho, 1998)

Un factor importante que se debe considerar en procesos con reacciones químicas involucradas es el efecto de la temperatura, ya que se ha demostrado que si se produce un cambio en la temperatura se presentara una variación en la velocidad de la reacción. Existe una ecuación matemática, conocida como la ecuación de Arrhenius, que relaciona la temperatura con la constante cinética, en donde se puede apreciar que a una temperatura constante mayor será la energía de activación disminuyendo así la constante de velocidad de la reacción, dicha ecuación se presenta por medio de la ecuación [9] y [10]

$$k = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R * T}\right)} \quad [9]$$

$$\ln(k) = \ln\left(A * \frac{-E_a}{R * T}\right) \quad [10]$$

Donde k es la constante cinética de la reacción [1/min], A es el factor de frecuencia (colisión entre átomos y moléculas), R es la constante de los gases ideales [cal/mol*K], E_a es la energía de activación [cal/mol] y T es la temperatura [K] a la que se realizara el proceso.

Con la ecuación presentada es posible calcular la energía de activación del sistema, este parámetro corresponde a la energía mínima que necesita el sistema para que se produzca

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

una reacción química y permite determinar el tipo de control del proceso. Si la energía de activación esta entre 3-6 kcal/mol se trata de un control difusional en la superficie de la resina, si el valor se encuentra entre 6-10 kcal/mol se trata de un control difusional al interior de la resina y si el valor es mayor a 10 kcal/mol se trataría de un control químico. (F. Parada, 2010)

Para lograr el cálculo de la energía de activación existen dos métodos, los cuales son:

1. Calculo para una temperatura de operación

Se debe elaborar un gráfico de $\ln(k)$ versus $(1/T)$, en donde la pendiente de la recta corresponde al valor de la energía de activación, tal como se muestra en la Figura 2.4

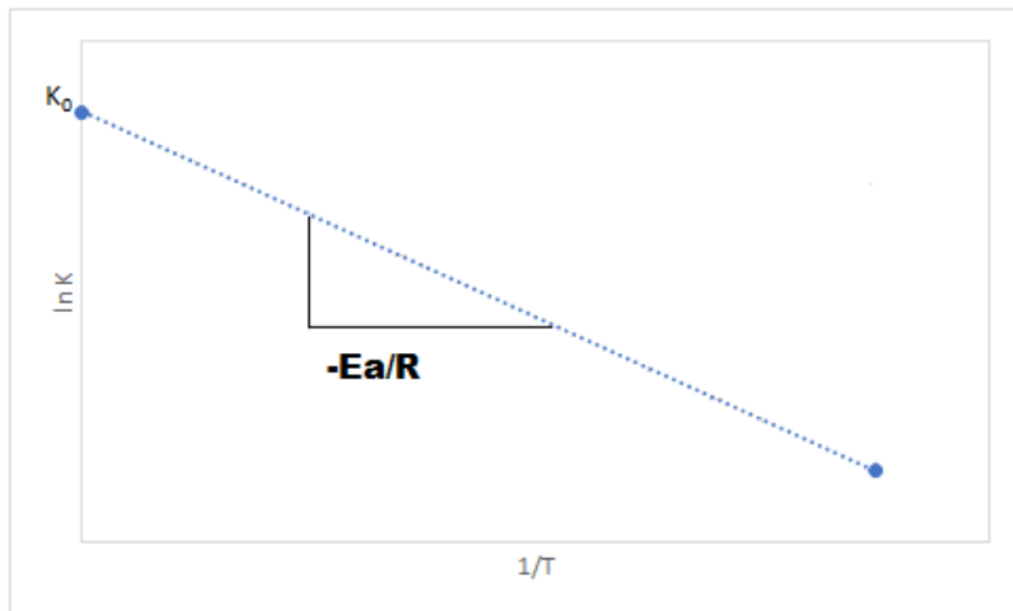


Figura 2.4 Calculo energía de activación, grafico $\ln(k)$ versus $(1/T)$ (F.Oyarzo, 2018)

2. Calculo para dos temperaturas de operación

Para este caso, la energía de activación se deduce de la siguiente ecuación

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad [11]$$

2.3.3. Intercambio iónico columnar

Los procesos de intercambio iónico, la mayoría de las veces se realiza en un sistema columnar; este sistema consiste en columnas verticales que contienen un volumen fijo de resina por el cual fluirá la solución que se desea tratar (Garcia, 2011). Para este tipo de sistema existen conceptos de gran relevancia, los cuales se presentan a continuación.

- **Bed Volume (BV):** Se refiere al volumen de solución que ha pasado a través de un determinado lecho de resina en términos de ese mismo volumen de resina, es decir, un BV corresponde al volumen de solución exactamente equivalente al volumen de resina que está presente en la columna al momento de realizar el proceso. (Domic, 2009)
- **Velocidad lineal:** Corresponde a una razón entre el caudal volumétrico de la solución que ingresa a la columna respecto al área transversal de la misma. Con la obtención de este parámetro es posible comparar caudales volumétricos en columnas que poseen distinta área trasversal.

$$Velocidad\ lineal = \frac{Caudal\ volumétrico\ solución\ de\ alimentación}{Área\ transversal\ de\ la\ columna} \quad [12]$$

2.3.3.1. Etapas del proceso

El proceso de intercambio iónico columnar posee diversas etapas, las cuales se describen de la siguiente manera.

1. ***Empaquetamiento de la columna:*** Se introduce la resina al interior de la columna evitando la formación de zonas de aire para poder obtener un lecho uniforme a lo largo de toda la columna. Esta etapa, en muchas ocasiones se realiza lavando la resina con agua destilada para agrupar la resina y como consecuencia de lo mismo se eliminan las impurezas que pueda traer la resina. (Garcia, 2011)

- 2. Preparación o acondicionamiento de la resina:** Muchas veces la resina no posee el grupo funcional que se desea para realizar el intercambio, por lo que se debe preparar la resina; para ello se cambia el contra ion de la resina poniéndola en contacto con una solución concentrada del contra-ion que se desea tener. Una vez terminado el intercambio, se debe eliminar el exceso de solución mediante un lavado de la resina con agua desionizada. (Garcia, 2011)
- 3. Etapa de extracción o carga de la resina:** En esta etapa la solución que se desea tratar fluye gradualmente a través del lecho de resina de manera descendente. A medida que la resina se comienza a saturar, la concentración de la solución de salida irá aumentando, esto recibe el nombre de punto de ruptura. Cuando se llega al punto en que la concentración de la solución de salida será igual o muy similar a la concentración de la solución de entrada se dice que la resina está completamente saturada y ha agotado su capacidad de intercambio. (Domic, 2009)
- 4. Etapa de lavado:** Terminada la etapa anterior, se procede a realizar un lavado de la resina con agua destilada, con el objetivo de eliminar el excedente de solución a tratar que puede haber quedado entre las resinas de la columna. (Domic, 2009)
- 5. Etapa de descarga y regeneración:** La resina ya cargada y lavada se pone en contacto con una solución de distintas características fisicoquímica que permita descargar la resina, esto es lo que se conoce como elución. Terminada la descarga, la resina se pone en contacto con una solución regenerante para activar nuevamente la resina para su reutilización. (Domic, 2009)
- 6. Etapa de enjuague final:** Una vez regenerada la resina se procede a un último lavado para quitar o eliminar todo el excedente de solución que pudiera haber quedado en la resina.

2.3.3.2. Curva de ruptura o breakthrough capacity

La curva de ruptura se utiliza para expresar la capacidad de captura de una resina en un proceso columnar mediante el análisis de la solución acuosa que sale de la columna al momento de realizar el proceso. Con esta curva, es posible determinar el punto de irrupción de la columna; este punto corresponde al momento en que se detecta el ion que se desea recuperar en la solución de salida de la columna.

A medida que se realiza el proceso de carga de la resina, al interior de la columna se crean 3 zonas tal como se muestra en la Figura 2.5. La primera de ellas corresponde a la zona de saturación y contiene la resina que ya se encuentra cargada con el ion que se desea recuperar; la segunda zona recibe el nombre de zona virgen y posee la resina que aún no se ha puesto en contacto con la solución de trabajo, por lo tanto, contiene la resina que aún no se ha cargado. Entre las dos zonas descritas anteriormente se encuentra la zona de extracción, esta zona es la de menor tamaño, ya que es el lugar en donde se produce el intercambio de iones a medida que la solución que se desea tratar entra en contacto con la resina que aún no se ha cargado. (Garcia, 2011)

A medida que pasa el tiempo, la primera zona irá aumentando su tamaño mientras que la segunda irá disminuyendo consecuencia del aumento de resina cargada, mientras que la zona de extracción mantendrá un tamaño relativamente constante, pero irá trasladando su posición a la base de la columna.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

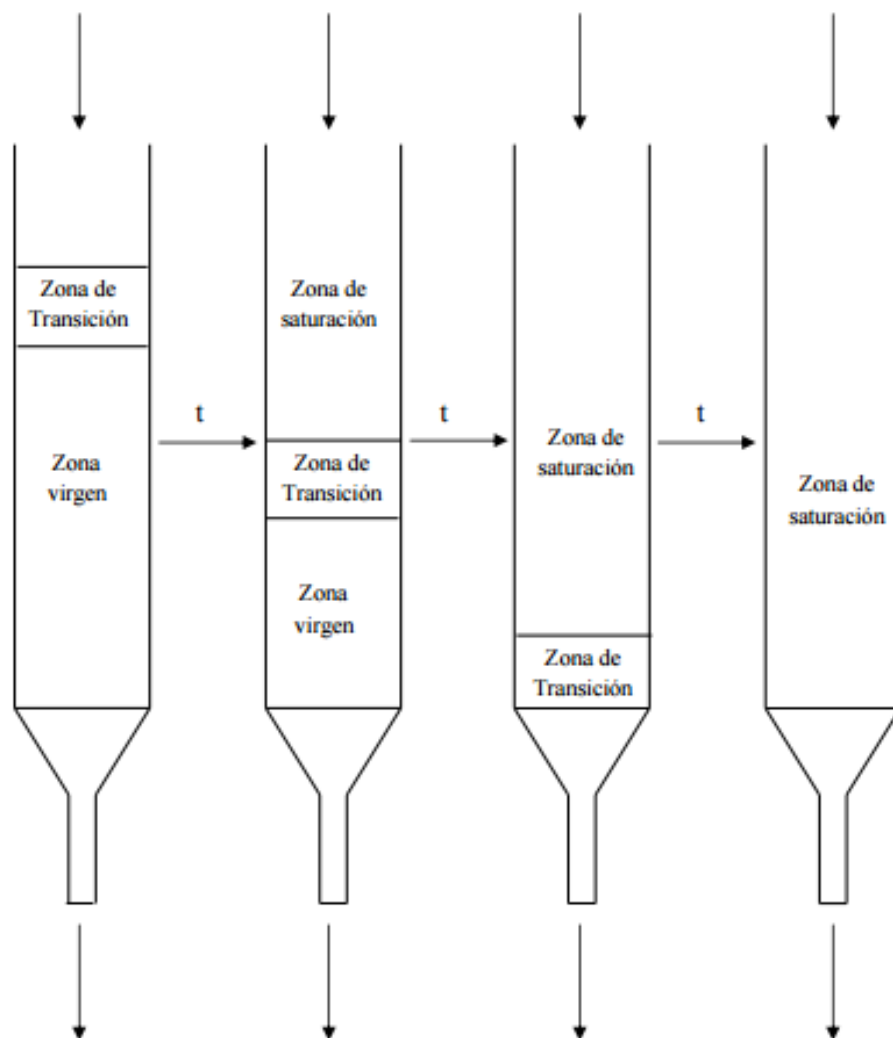


Figura 2.5 Zonas de resinas al interior de una columna (García, 2011)

La Figura 2.6 ilustra un ejemplo de una curva de ruptura de un proceso columnar, a continuación, se explicará la secuencia de la curva.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

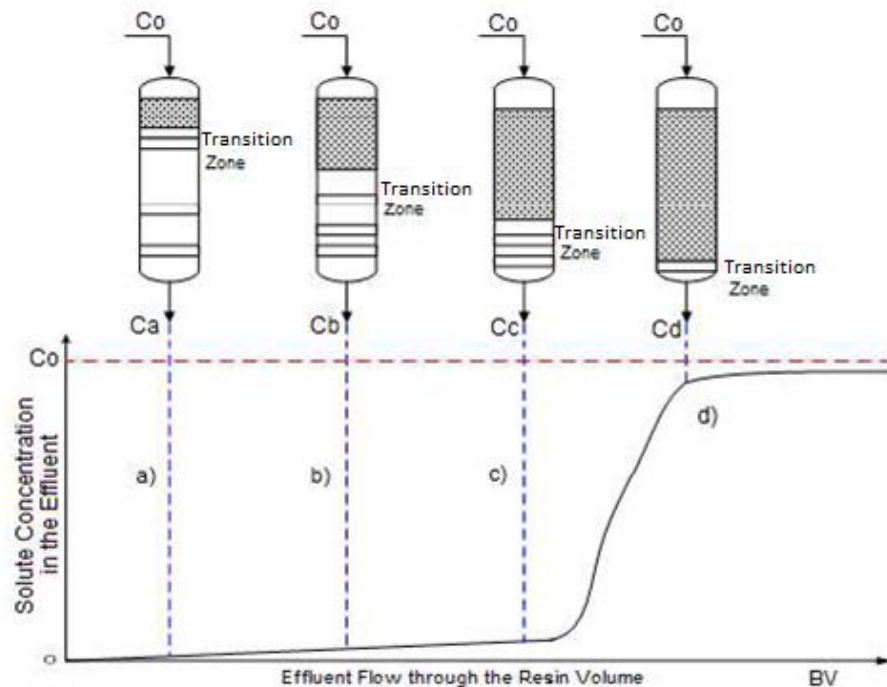


Figura 2.6 Curva de ruptura (Cifuentes, 2013)

1. La solución de trabajo con una concentración inicial de C_0 ingresa por la parte superior de la columna y se pone en contacto con la parte superior del lecho de resina, extrayendo prácticamente la totalidad del ion que se desea recuperar y dejando que la solución que sale de la columna tenga una concentración de C_a , que tal como se ve en la imagen es una concentración de cero. Esta primera parte de la secuencia está representada por a).
2. A medida que la solución sigue fluyendo, la zona de extracción se comienza a desplazar hacia la parte inferior de la columna, tal como se ve en el punto b). En este punto, la mitad del lecho de resina se encuentra saturado y la concentración de la solución de salida es prácticamente cero, es decir C_b .
3. Ahora, en el punto c) la zona de extracción ha alcanzado prácticamente la parte baja de la columna y la concentración de la solución de salida ha aumentado

considerablemente hasta alcanzar un valor de C_c . Es en este punto en donde se puede decir que se ha alcanzado el punto de irrupción, debido al aumento considerable de la concentración.

4. Por último, se observa el punto d) en donde la concentración de la solución de salida es C_d y es prácticamente igual a la concentración inicial C_0 , esto se debe a que en este punto se logra la saturación completa de la resina. (Cifuentes, 2013)

2.4. Estado del arte

El uso de resinas de intercambio iónico se ha implementado en diversas áreas y procesos dentro de la industria minero-metalúrgica para la recuperación de variados elementos, tales como hierro, oro, antimonio, cromo, zinc, entre otros.

Aproximadamente, desde comienzos de los años 90 se ha utilizado esta tecnología para lograr la eliminación de hierro desde soluciones acidas, produciéndose su primera aplicación comercial en la planta de SX-EW de Cananea, México; específicamente se implementó en la etapa de EW para tratar la impureza de hierro desde el electrolito de trabajo, ya que de esta manera se minimizarían los descartes de electrolito que se realizan con la finalidad de controlar el nivel de impurezas pero a la vez producen una gran pérdida de reactivos, especialmente sulfato de cobalto. Tomando este sistema como ejemplo (tratamiento del hierro como impureza, específicamente ion Fe^{+3}), se comenzó un estudio para la implementación del uso de resinas de intercambio iónico en el proceso de Tostación-LIX-SX-EW, específicamente después de la etapa de lixiviación para lograr una solución electrolítica con alto contenido de cobre y bajos niveles de impurezas que puede pasar de manera directa a la etapa de EW, logrando así tener un control total sobre la solución electrolítica tratada evitando las pérdidas de cobre y ácido. (F. Parada, 2010)

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron dos tipos de resinas: resina monophosonic y resina diphonix, en donde la primera de ellas se caracteriza por tener un alto contenido de fosforo, lo que significa una mayor concentración de ácido fosfónico lo

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

que produce una mayor capacidad de carga respecto al ion de hierro en cuestión, mientras que la segunda resina se caracteriza por contener un mayor contenido de azufre producto de un mayor contenido de grupos ácido sulfónico lo cual acelera la cinética del proceso. Tras la realización de diversos experimentos bajo condiciones operacionales específicas, tales como:

1. Concentraciones iniciales de la solución de trabajo: 35 g/L cobre, 180 g/L ácido sulfúrico, 1000 / 1500 / 2000 ppm de Fe^{+3}
2. Temperatura de operación: 20, 35, 45 y 55 °C
3. Tiempo de operación: 24 horas

Fue posible determinar que las resinas utilizadas eran capaces de extraer de forma eficiente el ion Fe^{+3} presente en la solución de trabajo, ya que para ambas resinas se alcanzó un 95% de extracción de hierro, presentado algunas diferencias en la capacidad de carga y velocidad de extracción consecuencia de las composiciones de las resinas. (F. Parada, 2010)

Continuando con la aplicación de este proceso a la industria del cobre, en el año 2008 se realizó una investigación para aplicar el uso de resinas de intercambio iónico en la planta de electro refinación de la división de Chuquicamata de Codelco Chile con el objetivo de controlar el nivel de impurezas presentes en el electrolito de trabajo, específicamente mantener el nivel de arsénico y antimonio bajo los 12 g/L y 0,3 g/L, respectivamente; con la finalidad de asegurar la calidad de los cátodos dentro de la norma interna de Codelco ($\text{As} < 2\text{ppm}$ y $\text{Sb} < 1\text{ppm}$). (Conama, 2008)

Las pruebas se llevaron a cabo bajo las siguientes características:

1. Se realizaron experimentos de tipo columnar, bajo las siguientes condiciones de operación para cada una de las etapas:
 - a. Etapa de carga: se utilizó un volumen de 4 litros de electrolito a una velocidad de 1L/h a una temperatura de 60 [°C] por un periodo de 4 horas.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

- b. Lavado: Se utilizan 0,4 Litros de agua destilada a una velocidad de 300 mL/h, por un periodo de 80 minutos.
- c. Elución: Se utiliza un volumen de 0,3 Litros de una solución HCl 6N a una velocidad de 300 mL/h, por un periodo de 1 hora.
- d. Lavado 2 o enjuague: Se utilizan 0,4 Litros de agua destilada a una velocidad de 300 mL/h, por un periodo de 80 minutos.

- 2. Se manejaron tres resinas de prueba: MX-2, UR-3300S y Duolite C-467
- 3. El electrolito utilizado poseía las siguientes concentraciones iniciales: Sb 0,2167 [kg/m³], Cu 39,4 [kg/m³], Fe 0,174 [kg/m³], As 9,76 [kg/m³] y H⁺ 220 [kg/m³].
- 4. Terminada las pruebas experimentales, los resultados se compararán con un modelo matemático con la finalidad de analizar el porcentaje de error presente en la propuesta realizada. (Cifuentes, 2013)

Tras la realización de la investigación se obtuvieron resultados positivos, demostrando que la resina que presento un mejor control de las impurezas fue la UR3300S. Con los resultados obtenidos, se logró la implementación de una planta de intercambio iónico (IX) en la refinería de Chuquicamata, la cual finaliza su instalación en el año 2014 y ya en el año 2015 se logra su funcionamiento continuo. Gracias a la instalación de la planta de intercambio iónico, para finales del año 2015 Codelco Chuquicamata logro el rechazo catódico más bajo de su historia alrededor de un 3% en comparación al 20% alcanzado en los años 2013 y 2014. (Mineros, 2018)

Como se dijo con anterioridad, otra industria que se encuentra estudiando los beneficios del uso de resinas de intercambio iónico es la industria del oro, en donde se busca la posibilidad de reemplazar el uso de carbón activado por resinas de IX para la recuperación de oro desde las soluciones cianuradas obtenidas durante el proceso de lixiviación. La realización de este estudio se fundamenta en las variadas desventajas que presenta el proceso actual, entre las cuales destacan:

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

1. Largo tiempo de contacto entre la solución cianurada y las partículas de carbón activado, ya que para que se produzca la transferencia de iones se debe esperar un tiempo de entre 48 y 72 horas
2. Para realizar la recuperación de los iones de oro desde las partículas de carbón activado es necesario utilizar una solución caustica de cianuro a punto de ebullición por un periodo de 24 horas, lo que conlleva un largo tiempo de operación además de gastos operacionales por el aumento de temperatura de la solución
3. Terminado el proceso de adsorción y recuperación es necesario reactivar el carbón utilizado, para lo cual se debe realizar un tratamiento térmico en un horno rotatorio a una temperatura entre los 600 y 800 °C, lo que lleva a un gran gasto económico.
4. Terminado todo el proceso es necesario trasladar nuevamente el carbón activado al área de adsorción. (Arica, 2009)

Mientras que al utilizar resinas de intercambio iónico para efectuar el trabajo de concentración y purificación no es necesario realizar una reactivación térmica de las resinas ya que solo necesitarían una reactivación química, la recuperación de oro se ejecutaría con mayor facilidad ya que se requieren tiempos menores de operación y no es necesario el uso de temperatura, además las resinas no deben transportarse de un lugar a otro para realizar los procesos de carga y descarga ya que solo necesitan el traspaso de soluciones para su utilización. (W.I Harris, 1992)

Tras la realización de variados experimentos utilizando la resina Aurix 100, se pudo determinar que efectivamente la resina solo necesita de un lavado con una solución diluida de HCL para su regeneración ya que no es necesario realizar una reactivación térmica. Por otra parte, se demostró que la velocidad de extracción es sumamente rápida, alcanzando el equilibrio a los 30 segundos de operación al trabajar con una solución que solo contiene iones de aurocianuro, en caso de encontrarse con cianoaniones de plata o cobre, ese equilibrio se alcanza aproximadamente a los 2 minutos, logrando aun así un tiempo de operación mucho menor que en el caso del carbón activado. En cuanto a temas de recuperación, se presentan valores cercanos al 98% con el uso de resinas mientras que para el caso original solo se bordea un valor de 94%. (Arica, 2009)

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico, no solo se utilizan para la recuperación de metales dentro de un proceso minero, sino que también se pueden utilizar para la recuperación de metales pesados desde aguas de desechos industriales. Es importante lograr la recuperación de estos metales debido a que son altamente tóxicos, no son biodegradables y si se llegan a consumir pueden quedar adheridos a los organismos, presentado así un gran daño a todo ser vivo. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó un estudio para la recuperación de zinc desde las soluciones de desechos industriales, ya que este elemento se utiliza como materia prima para la elaboración de aleaciones resistentes a la corrosión, latón y además tiene una gran utilidad en la galvanización del acero.

Para la realización de este experimento se hizo uso de la resina C-100 MH a temperaturas entre 20 y 50 [°C], con una agitación de entre 100 y 400 rpm y una variación en la concentración de zinc entre 300 y 1000 mg/L. Con los experimentos realizados, fue posible determinar que la presencia de agitación en el sistema elimina la etapa de difusión de los iones en el seno de la solución por lo que el proceso de intercambio iónico sería controlado por la difusión al interior de la resina, conclusión que se ha obtenido de otros trabajos investigativos (O.Abdelwahab, 2012). Además, se concluyó que el uso de esta resina en particular para la recuperación de Zinc tiene un gran potencial, sin embargo, no fue posible reutilizarla en variadas ocasiones, por lo que se recomienda pruebas similares con otro tipo de resina como lo es la resina Amberlite IR-120 ya que presenta mayores niveles de recuperación.

Con los estudios presentados, es posible concluir que para lograr una aplicación eficiente de las resinas de intercambio iónico a cualquiera área de estudio es importante conocer las características técnicas de la resina que se desea utilizar y en qué condiciones de operación se va a trabajar. Por otra parte, es importante destacar la importancia del proceso de intercambio iónico por medio de resinas para diversas industrias y procesos, por lo que vale la pena estudiar la aplicación de este tipo de proceso en la industria minero-metalúrgica del cobre.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1. Resinas

Para el desarrollo del trabajo experimental se hará uso de dos resinas sintéticas XUS 43605 y XUS 43578, cuyas fichas técnicas se presentan por medio de las Tabla 3.1 (DOW, Ficha tecnica resinas) y Tabla 3.2 (DOW, Dow, water y process solutions) (DOW, Ficha tecnica resinas) , respectivamente.

Tabla 3.1 Características resina XUS 43605

Características	Valor
Manufactura	DOW Compañía química
Matriz	Macroporosa Styrene-DVB
Grupo funcional	Hidroxypropyl-picolylamine
Forma iónica	Ácido sulfúrico, Sal
Tipo de resina	Quelante
Mínima capacidad volumétrica [eq/L]	35 [g/l] de Cu
Contenido de humedad [%]	40-60
Tamaño de partícula [mm]	0,32
Densidad [lbs. /ft ³]	42
Vida útil [años]	8-10
Iones metálicos para remoción y recuperación	Cu y Ni
pH máximo de trabajo	4
Temperatura máxima de operación [°C]	75

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 3.2 Características Resinas XUS 43578

Características	Valor
Manufactura	DOW Compañía química
Matriz	Macroporosa Styrene-DVB,
Grupo funcional	Bis-Picolylamine
Forma iónica	Ácido sulfúrico, Sal
Tipo de resina	Quelante
Mínima capacidad volumétrica [eq/L]	35 [g/l] de Cu
Contenido de humedad [%]	40-60
Tamaño de partícula [mm]	0,41
Densidad [lbs. /ft ³]	42
Vida útil [años]	8-10
Iones metálicos para remoción y recuperación	Cu, Ni, Co y Zn
pH máximo de trabajo	4
Temperatura máxima de operación [°C]	75

Como se puede apreciar en la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2, las resinas que se utilizaran a lo largo de esta investigación poseen características similares, presentándose su principal diferencia en los grupos funcionales que ellas poseen. Consecuencia de ello, es posible que las resinas presenten comportamientos distintos para las etapas de carga y descarga de las mismas.

La resina XUS 43605 tiene como grupo funcional la molécula Hidroxypropyl-picolylamine ($C_9H_{14}N_2O$), mientras que la resina XUS 43578 posee una molécula Bis-Picolylamine ($C_{12}H_{13}N_3$); la estructura química de cada una de ellas se puede observar mediante la Figura 3.1.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

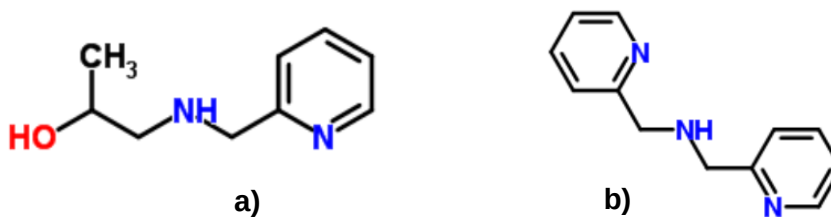


Figura 3.1 Estructura química de los grupos funcionales presentes en las resinas
a) Grupo funcional Hidroxypicolyl-picolylamine Resina XUS 43605 b) Grupo funcional Bis-Picolylamine Resina XUS 43578 (Chemistry, 2018)

3.1.2.Reactivos

Para el desarrollo del trabajo experimental y análisis de las muestras, se hizo uso de los reactivos señalados en la Tabla 3.3. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y reactivos de grado analítico.

Tabla 3.3 Especificación de reactivos

Reactivo	Fórmula	Concentración, pureza
Sulfato de Cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	> 98%
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	> 98%
Cloruro de sodio	NaCl	98%
Ácido Clorhídrico	HCl	37%, 1:1 v/v
Ácido Nítrico	HNO_3	12%; 1:1 v/v
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95-98%; 2M y 1M
Nitrato de plata	AgNO_3	0,1 N
Nitrato de potasio	KNO_3	1M
Hidróxido de sodio	NaOH	1M

3.2. Equipamiento y técnicas instrumentales

3.2.1. Equipamiento

Se realizarán dos tipos de experimentos: experimentos batch para la determinación de las mejores condiciones de operación y experimentos de tipo columnar para evaluar el comportamiento del proceso bajo dichas condiciones.

3.2.1.1. Equipos experimentos batch

1. **Reactor batch:** Es un reactor de volumen conocido en donde se mezclará un volumen determinado de solución acuosa de una concentración establecida con una cantidad específica de resina. El reactor cuenta con un agitador mecánico capaz de entregar energía al sistema para producir la mezcla de las dos fases presentes.
2. **Baño termostático:** Equipo que funciona por medio de energía eléctrica y agua destilada en su interior; con el cual es posible aumentar o mantener constante la temperatura de una solución durante un tiempo determinado.
3. **Medidor de pH:** Dispositivo electrónico que se utiliza para medir la acidez o alcalinidad de una solución acuosa.

El equipamiento utilizado en las pruebas Batch se esquematiza en la Figura 3.2

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico



Figura 3.2 Sistema experimentos Batch

3.2.1.2. Equipos experimentos columnares

1. **Columnas de intercambio iónico:** Columnas de vidrio de dimensiones determinadas, capaces de contener un volumen específico de resina en su interior.
2. **Colector fraccional de muestras líquidas:** Equipo acondicionado con un cronómetro y tubos de ensayo para la recolección de muestras líquidas en periodos de tiempo determinados.
3. **Bomba peristáltica:** Bomba tipo hidráulica que permite desplazar y bombear fluidos de diversos tipos, para ello hace uso de mangueras y energía eléctrica.
4. **Medidor de pH:** Dispositivo electrónico que se utiliza para medir la acidez o alcalinidad de una solución acuosa.

El equipamiento utilizado en las pruebas columnares se esquematiza en la Figura 3.3

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

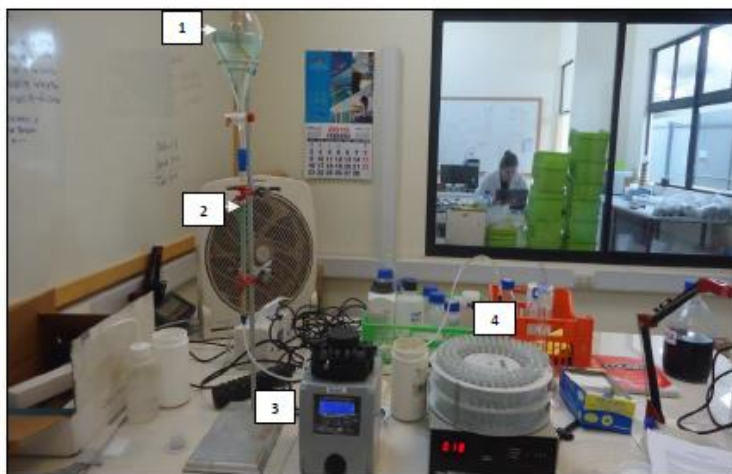


Figura 3.3 Sistema experimentos Columnar

1 embudo con solución de trabajo, 2 Columna con resina en etapa de carga, 3 Bomba peristáltica y 4 Colector fraccional continuo de muestra.

3.2.2. Técnicas instrumentales

3.2.2.1. Análisis potenciométrico para la determinación de cloruros

El método de medición potenciométrico se utiliza para obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos en función del volumen de un valorante. Uno de los electrodos debe tener un potencial constante y no debe sufrir cambios entre uno y otro experimento, dicho electrodo se conoce como electrodo de referencia (en este caso, se utilizó un electrodo de calomelano). Debido a la estabilidad que posee el electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador.

En una valoración potenciométrica se debe valorar una muestra con una solución de concentración conocida de un agente valorante, para el caso de determinación de cloruros se hace uso del nitrato de plata (AgNO_3). Se debe realizar un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia en función del volumen agregado del agente valorante. La valoración se termina cuando se observa un cambio brusco en el valor del potencial entre dos volúmenes de agente valorante continuos.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

El sistema utilizado para la determinación potenciométrica de cloruros se presenta en la Figura 3.4.

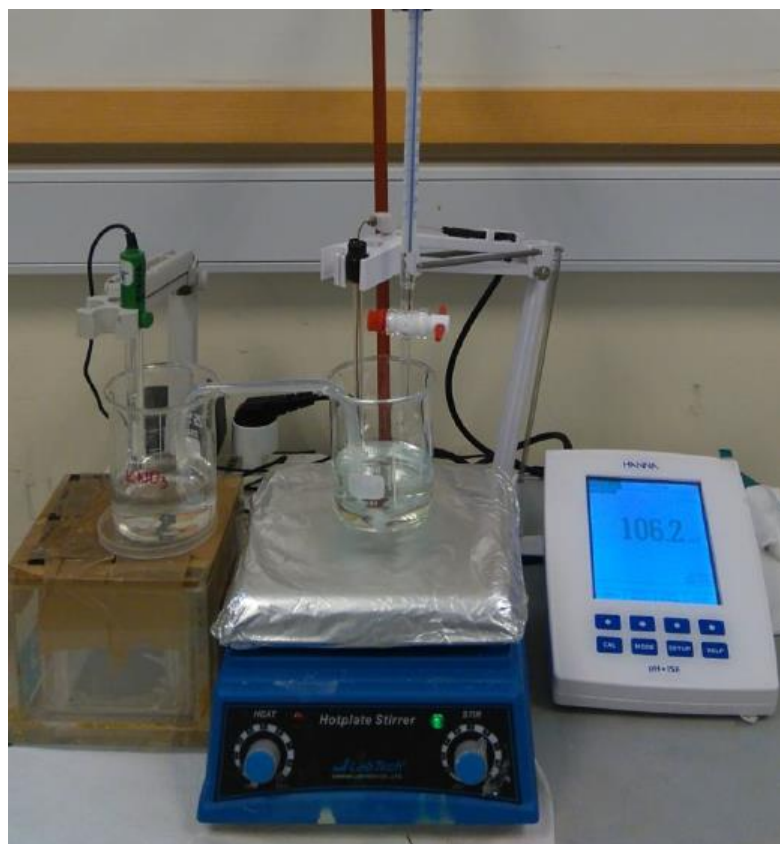


Figura 3.4 Sistema para la determinación potenciométrica de cloruros

3.2.2.2. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

La EAA o técnica de espectroscopia de absorción atómica es básicamente, el proceso que ocurre cuando átomos en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica.

Para el uso de esta técnica, la muestra a analizar debe estar en forma líquida ya que debe ser aspirada por un tubo capilar y conducida hacia un nebulizador en donde se produce su desintegración formando un rocío o pequeñas gotas de líquido. Dichas gotas son conducidas a una llama de flujo laminar, la cual tiene con función generar átomos en su estado fundamental de los elementos presentes en la muestra. Estos átomos, absorben cualitativamente la radiación emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La llama de flujo laminar más utilizada es la de aire/acetileno, ya que brinda un ambiente y temperatura suficiente para la atomización de variados elementos. Se utilizan temperaturas entre los 1500-300 °C para producir la atomización de una gran cantidad de elementos, los que absorberán una fracción de la radiación proveniente de la fuente luminosa.

Para poder determinar la concentración de un elemento en una muestra, es necesario comparar la absorbancia de la solución de la muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentraciones conocidas. Se debe tener en consideración que si algún constituyente de la muestra altera la formación de los átomos en su estado fundamental se presentará un error en la medición de la muestra.

Para determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra, es necesario graficar la absorbancia de las soluciones estándar versus su concentración conocida para obtener una curva de calibración. Esta curva generalmente es lineal a concentraciones bajas y mediante la interpolación de la absorbancia de la muestra en la curva de calibración es posible obtener la concentración de esta.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

El equipo utilizado en este caso corresponde a la marca PerkinElmer modelo PinAAcle 900F, ver Figura 3.5. Los límites de lecturas que posee el equipo se presentan en la Tabla 3.4



Figura 3.5 Espectroscopia de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F

Tabla 3.4 Valores límites de lectura, equipo de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F

Elemento	Concentración	
	Mínima, mg/L	Máxima, mg/L
Cobre	0,2	20,0
Hierro	0,2	20,0

3.2.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es un instrumento capaz de entregar diversa información procedente de la superficie de una muestra. Esta técnica se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir de un barrido que se realiza a la misma con un haz de electrones. Es importante que la superficie de la muestra sea conductora por lo que generalmente se encuentra recubierta por una pequeña película de oro o carbono, este proceso de preparación de la muestra se denomina pulverización catódica. Por otra parte, antes de comenzar con el análisis de las muestras se requieren condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio ya que los electrones utilizados para la lectura pueden ser dispersados por las moléculas de aire en el interior.

El SEM está compuesto de varios elementos básicos, los cuales son:

- Cañón de electrones con un filamento emisor de electrones. El número de electrones del haz incidente en la muestra depende de la composición química promedio del mineral excitado; por lo que, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, mayor será el número de electrones dispersados.
- Lentes magnéticas capaces de dirigir y focalizar el haz de electrones sobre la muestra
- Sistema de barrido
- Porta muestras móvil y con giro universal
- Sistema de obtención de imágenes y de los documentos del posterior análisis

El equipo utilizado en este caso corresponde a la marca Carl Zeiss modelo EVO MA 10, ver Figura 3.6. Las especificaciones del equipo se presentan por medio de la Tabla 3.5.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico



Figura 3.6 Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo EVO MA 10

Tabla 3.5 Especificaciones equipo SEM Carl Zeiss modelo EVO MA 10

Parámetro	Valor
Campo de visión	6 mm
Magnificación	< 7-1000000 x
Voltaje de aceleración	0,2 - 30,0 kV
Resolución	2nm - 30 kV

3.3. Metodología experimental

3.3.1. Experimentos batch

Para la realización de los experimentos batch, se procede a mezclar 5 [gr] de resina con 500 [ml] de PLS sintético en la composición y condiciones que se presentan en la Tabla 3.6 para cada una de las resinas utilizadas, según corresponda.

Periódicamente se retirarán 4[ml] de muestra utilizando una pipeta graduada de 5 [ml]. Dichas muestras se almacenarán en tubos de ensayo de vidrio de 8 [ml] para su posterior dilución y análisis químico. A lo largo de los experimentos se produce el registro de pH, el cual se ajusta con una solución de NaOH 1M.

Tabla 3.6 Condiciones operacionales pruebas batch

Parámetros	Valor
Composición PLS sintético	Concentración de Cu^{+2} : 0,5 – 1 – 5 – 10 – 25 - 50 [g/L]
	Concentración de Fe^{+2} : 0,5 - 1 - 2 [g/l]
	Concentración de Cl^- : 20 – 50 - 90 [g/L]
pH de la solución	1 – 1,5 - 2 - 2,5.
Temperatura de la solución	25 - 35 - 45 [°C]
Velocidad agitación	0 - 100 - 200 – 300 - 400 - 500 rpm

Cada experimento se llevará a cabo en forma isotérmica para lo cual se utilizará un baño termostátizado. En cuanto a la velocidad de agitación, esta será controlada por medio de un agitador mecánico programable.

Se realizará un total de 7 campañas experimentales batch y de cada una de ellas se obtendrá la mejor condición de operación para la ejecución de los experimentos columnares. La Tabla 3.8 resume la cantidad de experimentos con sus variables de estudio en conjunto con el parámetro a determinar para cada uno de ellos.

3.3.2.Experimentos columnares

Una vez determinados los mejores parámetros de operación, se procede a la realización de los experimentos columnares. Para su realización, se utilizan columnas de vidrio que poseen una altura de 300 [mm] y un diámetro de 12 [mm], además se hace uso de un PLS sintético cuyas características se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Características PLS sintético utilizado en experimentos columnares

Parámetro	Valor
Concentración de Cu^{+2}	1 [g/L]
Concentración de Fe^{+2}	0,5 [g/L]
Concentración de Cl^-	50 [g/L]
pH solución	2
Temperatura	25 +/- 3 [°C]

Los experimentos columnares constan de 4 etapas, las cuales se describen a continuación:

1. Etapa de extracción o carga: Para llevar a cabo esta etapa se utilizan 12 g de resina, con lo cual se obtiene un volumen de lecho fijo de 17,8 mL. Se utilizan 2500 mL de PLS sintético con un flujo de alimentación a la columna de 0,5 L/h por un periodo de 5 horas
2. Etapa de lavado: Se utiliza 63 mL de agua desionizada con un flujo de 100 mL/h por un periodo de 0,625 horas
3. Etapa de elución: Se utiliza 63 mL de una solución de H_2SO_4 180 g/L con un flujo de 100 mL/h por un periodo de 0,625 horas
4. Etapa de enjuague: Se utiliza 50 mL de agua desionizada con un flujo de 100 mL/h por un periodo de 0,5 horas.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Periódicamente se retirarán 5 mL de muestra, las cuales serán depositadas en tubos de ensayo de vidrio de 8 mL con la ayuda del colector fraccional de muestras líquidas, para su posterior análisis químico de Cu_T y Fe_T .

3.3.3. Análisis de muestras líquidas

Las alícuotas de solución adquiridas durante el desarrollo de los experimentos, fueron analizadas mediante Espectroscopia de absorción atómica (EAA) para obtener su concentración de cobre y hierro. Además, se les realizó un análisis potenciométrico para determinar la concentración de cloruro.

3.3.4. Análisis muestras sólidas

Algunas de las resinas sin cargar y cargadas, fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar la distribución que poseen los elementos de interés en su estructura (interna y externa).

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

**Tabla 3.8 Condiciones operacionales de campañas experimentales batch para
determinación de parámetros óptimos.**

Experimento	Nº	Concentración Cu ⁺² [g/L]	Concentración Fe ⁺² [g/L]	Concentración Cl ⁻ [g/L]	pH	Temperatura [°C]	Velocidad agitación rpm	Tiempo agitación [hora]
Tiempo de trabajo	1	1	0,5	50	1,5	25	300	4
Transferencia de masa	1	1	0,5	50	1,5	25	0	3
	2						100	
	3						200	
	4						300	
	5						400	
	6						500	
Coeficiente de Selectividad	1	1	0,5	50	1,5	25	300	3
	2		1					
	3		2					
pH optimo y cinética del proceso	1	1	0,5	50	1	25	300	3
	2				1,5			
	3				2			
	4				2,5			
Efecto de la temperatura	1	1	0,5	50	1,5 - 2	25	300	3
	2				1,5 - 2	35		
	3				1,5 - 2	45		
Capacidad máxima de carga	1	0,5	0,5	50	1 - 2	25	300	3
	2	1			1 - 2			
	3	5			1 - 2			
	4	10			1 - 2			
	5	25			1 - 2			
	6	50			1 - 2			
Comportamiento en soluciones cloruradas	1	1	0,5	20	1 - 2	25	300	3
	2			50	1 - 2			
	3			90	1 - 2			

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Tiempo de trabajo

Es necesario obtener el tiempo de trabajo para cada una de las resinas a utilizar en el desarrollo de esta memoria, ya que de esta manera es posible determinar el tiempo de duración de los experimentos posteriores a realizar. El tiempo de trabajo indica el tiempo en que la concentración del elemento de interés en la solución, en este caso cobre, se vuelve constante; es decir, determina el tiempo en que la resina no es capaz de seguir capturando iones del elemento de interés.

El tiempo de trabajo se alcanza cuando la resina con la que se está trabajando ya no cuenta con contraiones para realizar el intercambio con el ion que se desea recuperar desde la solución de trabajo, por lo tanto, la concentración de cobre en la solución de trabajo se mantendrá constante desde ese tiempo en adelante. La Figura 4.1 resume los datos obtenidos.

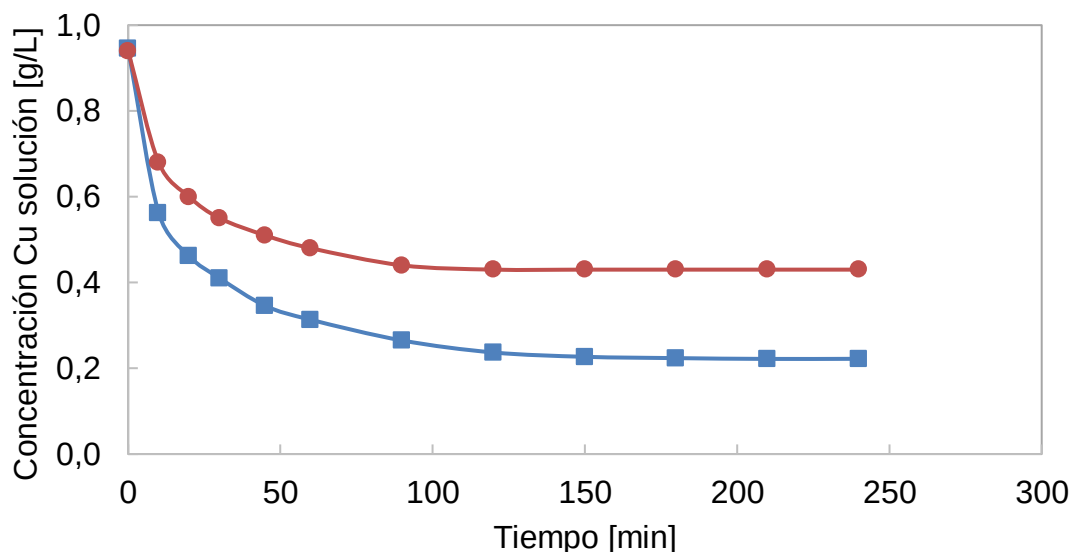


Figura 4.1. Determinación tiempo de trabajo para ■ XUS 43605 y ● XUS 43578.

Condiciones de operación: solución con 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1,5; temperatura de 25[°C]; una velocidad de agitación de 300 rpm y un tiempo de trabajo de 4 [hr]

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, el tiempo de trabajo obtenido para ambas resinas fue aproximadamente de 150 minutos. Considerando 30 minutos adicionales, se establece un tiempo de trabajo de 180 minutos.

4.2. Intensidad de agitación

Se realizan pruebas para analizar la dependencia del proceso de intercambio iónico con respecto a la transferencia de masa. Para ello, se realizan diversos experimentos en donde se evalúa el efecto de la intensidad de agitación. Los resultados se presentan en la Figura 4.2 para las dos resinas en estudio, para ello se trabajó con una solución de 1[g/L] Cu, 0,5 [g/L] Fe, 50 [g/L] Cl a un pH de 1,5 a 25[°C].

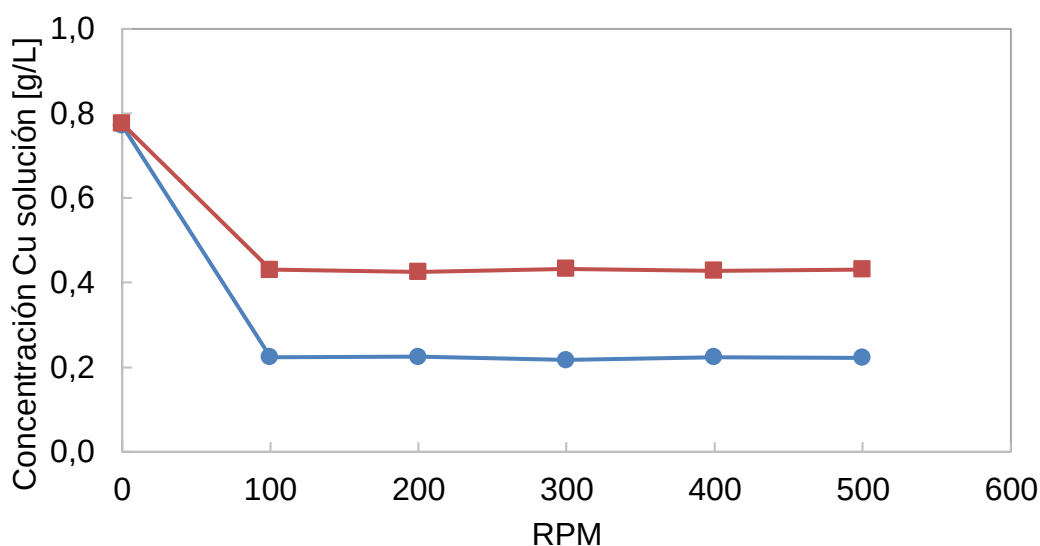


Figura 4.2 Efecto de la agitación en el proceso de IX para ■ XUS 43605 y ● XUS 43578.

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1,5; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 0, 100, 200, 300, 400 y 500 rpm.

En la Figura 4.2, se puede observar que tanto para la resina XUS 43605 como para la resina XUS 43578, el proceso de intercambio iónico alcanza una condición de estabilidad en la concentración de cobre en torno a una agitación de 100 rpm, indicando que el

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

proceso observado es independiente de la transferencia de masa en el seno de la solución. Esto se debe, a que al haber presencia de agitación, se asegura la eliminación de un gradiente de concentración en el seno de la solución descartando la difusión del ion a través de la capa de Nernst (ver Figura 2.3) dentro del proceso de intercambio.

4.3. Selectividad

La selectividad mide el grado de afinidad que tiene una resina con respecto a un ion en particular en la presencia de otros iones. Para el caso de esta investigación, se analizó la selectividad del cobre con respecto al hierro. Para ello, se hicieron variados experimentos en donde se modificó la concentración de hierro (0,5[g/L], 1[g/L] y 1,8[g/L]) presente en la solución de trabajo, la cual posee las siguientes condiciones de operación: 1[g/L] Cu, 50 [g/L] Cl, pH 1,5, 25[°C] y velocidad de agitación de 300 rpm. Los resultados experimentales se resumen en la Figura 4.3.

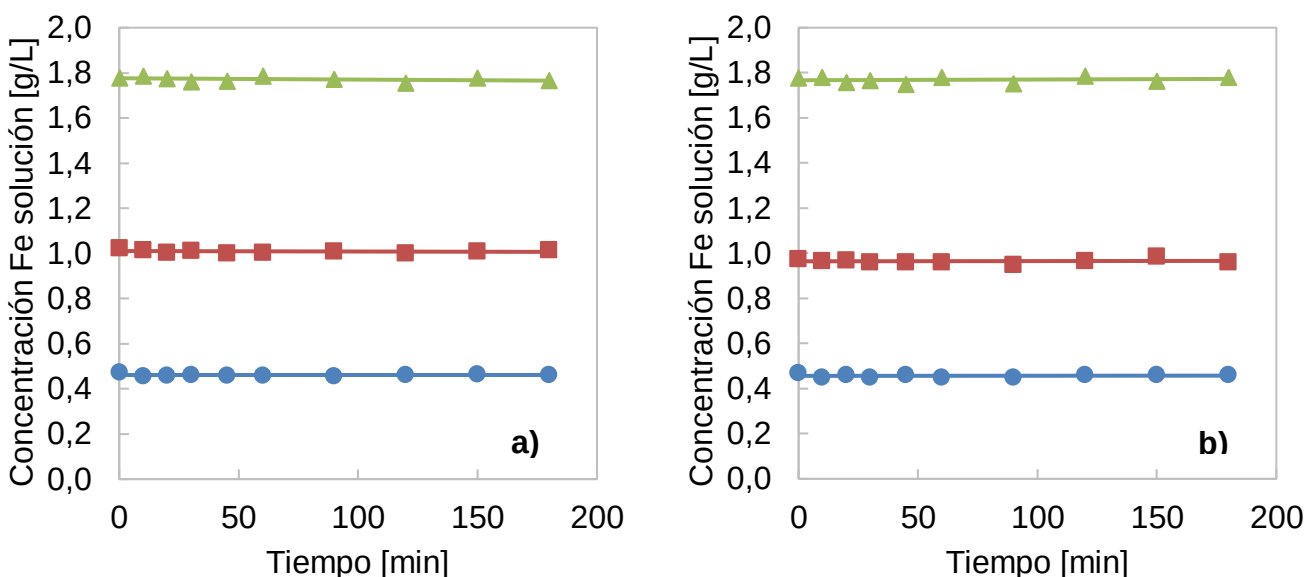


Figura 4.3 Análisis de solución de trabajo con una concentración de ● 0,5; ■ 1 y ▲ 1,8 g/L de hierro de a) Resina XUS 43605 b) Resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5, 1 y 1,8 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1,5; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

La Figura 4.3 enseña el comportamiento de las dos resinas en estudio y muestra que la concentración de hierro se mantiene constante en el tiempo para cada uno de los casos realizados: 0,5; 1 y 1,8 g/L de hierro. Lo anterior indica que las resinas utilizadas en esta investigación poseen una alta selectividad respecto al ion de cobre cuando existe presencia de iones de hierro en la solución de trabajo, debido a que este último no varía su concentración en el tiempo.

Otra manera de analizar la selectividad es por medio de la ecuación [3], en donde se consideran las concentraciones de los elementos que se desean analizar, en este caso cobre y hierro, tanto para la solución de trabajo como la captación de la resina. La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos para ambas resinas.

Tabla 4.1 Selectividad de cobre sobre el hierro para ambas resinas

Resina	Concentraciones de hierro		
	0,5 g/L	1 g/L	1,8 g/L
Resina XUS 43605	38	100	105
Resina XUS 43578	25	41	69

Como se puede apreciar en la Tabla 4.1 los valores de selectividad obtenidos para cada una de las resinas fueron mayores a uno, indicando que poseen una mayor afinidad por el ion de cobre. Por otra parte, se puede apreciar que al aumentar la concentración de hierro en la solución el factor de selectividad va en aumento, indicando que la concentración de hierro presente en el sistema no tiene influencia sobre la captación de cobre, ya que la resina siempre tendrá como preferencia el ion de cobre por sobre el de hierro presentando así una mayor capacidad de captación.

La selectividad de una resina depende de la valencia y del radio del ion hidratado a extraer, sin embargo, para el caso en cuestión, las valencias de los iones de Cu y Fe presentes en la solución de trabajo es la misma ($+2$), por lo que la selectividad se verá directamente

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

afectada por el radio del ion hidratado de los elementos, específicamente por el nivel de solvatación, ya que entre menor sea el nivel de solvatación más pequeño será el volumen del ion facilitando su extracción.

La solvatación consiste en la atracción que existe entre las moléculas de un disolvente con las moléculas o iones de un soluto, de tal manera que las moléculas de soluto quedan rodeadas por las moléculas de disolvente. Por lo que, a mayor radio iónico del elemento, mayor será el número de moléculas de soluto capaz de rodearlo y mayor será su nivel de solvatación. Para este caso, el radio iónico del cobre es de 0,69 [Å] y el ion de hierro es de 0,64 [Å], por lo que el ion de hierro presentaría un menor volumen facilitando su extracción, sin embargo y de acuerdo a las características técnicas de ambas resinas en estudio (ver Tabla 3.1 y Tabla 3.2), éstas no consideran al ion de hierro dentro de los iones metálicos a tratar por lo que no se presentaría ningún grado de extracción, pudiendo lograr la alta selectividad respecto al ion de cobre anteriormente señalada.

Ahora bien, si ya se obtuvo el valor del coeficiente de selectividad para ambas resinas en estudio, ahora se realizará el cálculo de selectividad por medio de las actividades de los iones presentes en solución (iones de cobre, hierro y cloruro) con el objetivo de analizar si se produce alguna variación en el valor de dicho coeficiente. La actividad de un ion permite conocer la fracción de iones que efectivamente se encuentran disponibles para participar de un proceso o reacción, en este caso se trataría del proceso de intercambio iónico.

Para el cálculo de las actividades se considera la fórmula de Debye-Huckel (Sanchez, 2018), de acuerdo a ella es necesario determinar los siguientes parámetros:

1. Fuerza iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i * z_i^2 \quad [13]$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución de trabajo, m corresponde a la concentración del elemento i [moles/L] y z es la carga del elemento i. La fuerza iónica de una solución

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

mide el nivel de interacción que existen entre los iones presentes en dicha solución o compuesto. Por medio de la Tabla 4.2, se presentan las concentraciones iniciales de los iones en solución para luego realizar la comparación respecto al número efectivo de iones dispuestos para el intercambio.

Tabla 4.2 Concentraciones iniciales de iones en solución para ambas resinas en estudio

Iones en solución		Cu^{+2}		Fe^{+2}		Cl^-	
Resina	Concentración de Hierro	Concen. [mol/L]	Concen. [g/L]	Concen. [mol/L]	Concen. [g/L]	Concen. [mol/L]	Concen. [g/L]
XUS 43605	0,5 [g/L]	0,0149	0,945	0,0084	0,472	1,408	50,0
	1 [g/L]	0,0162	1,029	0,0183	1,02	1,411	50,1
	1,8 [g/L]	0,0161	1,026	0,0318	1,78	1,041	49,9
XUS 43578	0,5 [g/L]	0,0147	0,936	0,008	0,470	1,406	49,9
	1 [g/L]	0,0141	0,896	0,0174	0,973	1,378	48,9
	1,8 [g/L]	0,0141	0,897	0,0318	1,78	1,411	50,1

2. Coeficiente de actividad

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad [14]$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad del ion i, z es la carga del ion i, I es la fuerza iónica de la solución, A y B son constantes que dependen de la temperatura, a es una constante propia de cada ion que depende de su radio hidratado y carga, los valores de las constantes se presentan en la Tabla 4.3.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Tabla 4.3 Valor de constantes A, B y a para cálculo de coeficiente de actividad

Temperatura [°C]	A	B	ion	a
10	0,4975	0,3262	Ca ⁺²	5,0
12	0,4989	0,3265	Mg ⁺²	5,5
14	0,5004	0,3268	Na ⁺	4,0
16	0,5019	0,3272	Cl ⁻ , K ⁺	3,5
18	0,5034	0,3275	HCO ₃ ⁻	5,4
20	0,5050	0,3279	SO ₄ ⁻	5,0
22	0,5066	0,3283	Sr ⁺² , Ba ⁺²	5,0
24	0,5083	0,3287	Fe ⁺² , Mn ⁺²	6,0
26	0,5100	0,3291	H ⁺ , Al ⁺³ , Fe ⁺³	9,0

3. Actividad

$$Actividad_i = \gamma_i * m_i$$

[15]

Donde $Actividad_i$ es la actividad del elemento i, γ_i es el coeficiente de actividad del elemento i y m es la concentración [moles/L] del elemento i. (Sanchez, 2018)

Con las ecuaciones presentadas, se procede al cálculo de las variables necesarias para determinar la actividad de cada uno de los iones involucrados. Los resultados se observan en la Tabla 4.4 y Tabla 4.5

Al comparar las Tabla 4.2 y Tabla 4.5, se puede observar que para ambas resinas en estudio, aproximadamente el 25% de los iones de cobre están realmente disponibles para realizar el intercambio. Tomando todos estos parámetros en cuenta se procede al cálculo de las actividades para cada uno de los iones en cuestión, con ello es posible calcular la selectividad para ambas resinas en estudio. Los resultados de selectividad se presentan en la Tabla 4.6.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Tabla 4.4 Fuerza iónica [mol/L] para resina XUS 43605 y XUS 43578

Resina	Concentraciones de hierro		
	0,5 g/L	1 g/L	1,8 g/L
XUS 43605	0,751	0,773	0,800
XUS 43578	0,75	0,767	0,796

Tabla 4.5 Valores de actividad para iones en solución para ambas resinas en estudio

Iones en solución		Cu ⁺²		Fe ⁺²		Cl ⁻	
Resina	Concentración de Hierro	Actividad [mol/L]	Actividad [g/L]	Actividad [mol/L]	Actividad [g/L]	Actividad [mol/L]	Actividad [g/L]
XUS 43605	0,5 [g/L]	0,0033	0,2111	0,0019	0,1055	0,8470	30,067
	1 [g/L]	0,0036	0,2280	0,0041	0,2266	0,8438	29,956
	1,8 [g/L]	0,0035	0,2252	0,0070	0,3903	0,8402	29,826
XUS 43578	0,5 [g/L]	0,0033	0,2095	0,0019	0,1053	0,8477	30,094
	1 [g/L]	0,0031	0,1994	0,0039	0,2166	0,8453	30,009
	1,8 [g/L]	0,0031	0,1976	0,0070	0,3918	0,8414	29,869

Tabla 4.6 Selectividad de cobre sobre hierro mediante el uso de actividades para ambas resinas

Resina	Concentraciones de hierro		
	0,5 g/L	1 g/L	1,8 g/L
Resina XUS 43605	38	99	105
Resina XUS 43578	25	40	69

Como se puede observar al comparar los resultados de la Tabla 4.1 y Tabla 4.6, los valores de selectividad obtenidos para ambas resinas no varían en más de 1% y se mantiene la misma tendencia de que al aumentar la concentración de hierro el coeficiente de selectividad aumenta, logrando corroborar la alta selectividad que tienen las resinas en estudio sobre el ion de cobre con respecto al ion de hierro.

4.4. Mejor condición de pH

Un parámetro de vital importancia que se debe determinar para obtener las mejores condiciones de operación de las resinas es el pH, ya que su capacidad de captación se puede ver afectada bajo distintas condiciones de acidez de la solución de trabajo. Los resultados obtenidos para la resina XUS 43605 se presenta por medio de la Figura 4.4, mientras que para la resina XUS 43578 se muestran a través de la Figura 4.6. Para las dos resinas utilizadas se efectuaron experimentos a pH 1, 1,5, 2 y 2,5; por otra parte, la solución utilizada contiene 1[g/L] Cu, 0,5[g/L] Fe y 50 [g/L] Cl; se trabajó a una temperatura de 25[°C] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Para poder realizar el análisis de los datos es necesario calcular el índice q_{Cu} , el cual indica los miligramos de cobre capturados por gramo de resina utilizada. Como se puede observar en la Figura 4.4 a) al trabajar con un pH de 2,5 en la solución de trabajo, se obtienen los mejores resultados, aproximadamente 80 mg de cobre por gramo de resina lo que también se refleja en la Figura 4.4 b) ya que se presentan los mayores porcentajes de extracción de cobre. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, el trabajar a este pH queda descartado, ya que considerando las condiciones en que se realizaron estos experimentos, la solución de trabajo posee un potencial de 0,7 [V] aproximadamente y al trabajar a un pH de 2,5 se forma el compuesto Fe_2O_3 , tal como se puede observar en el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 4.5 (Zona de trabajo indicada por punto anaranjado en el diagrama). Si bien este compuesto no es de cobre, podría llegar a presentar algunos problemas para la extracción del elemento de interés, razón por la cual se descarta trabajar a dicho pH.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

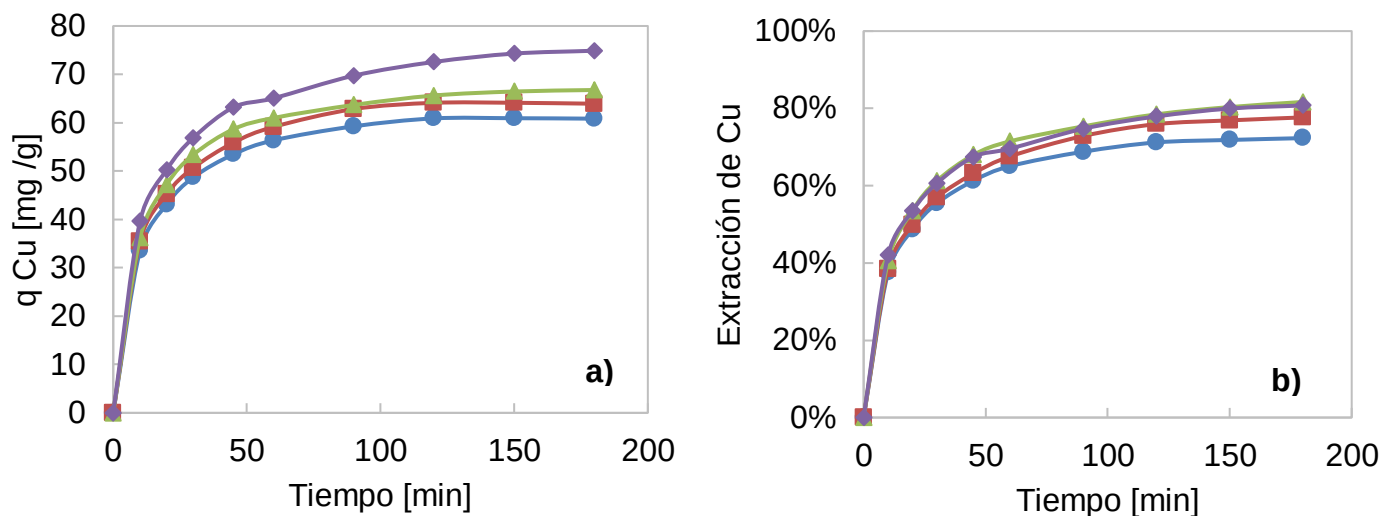


Figura 4.4 Determinación mejor condición de pH para resina XUS 43605 a pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 a) q_{Cu} : miligramos de cobre capturados / gramos de resina utilizados b) porcentaje extracción de cobre desde solución de trabajo

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl^- ; pH de 1, 1,5, 2 y 2,5; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

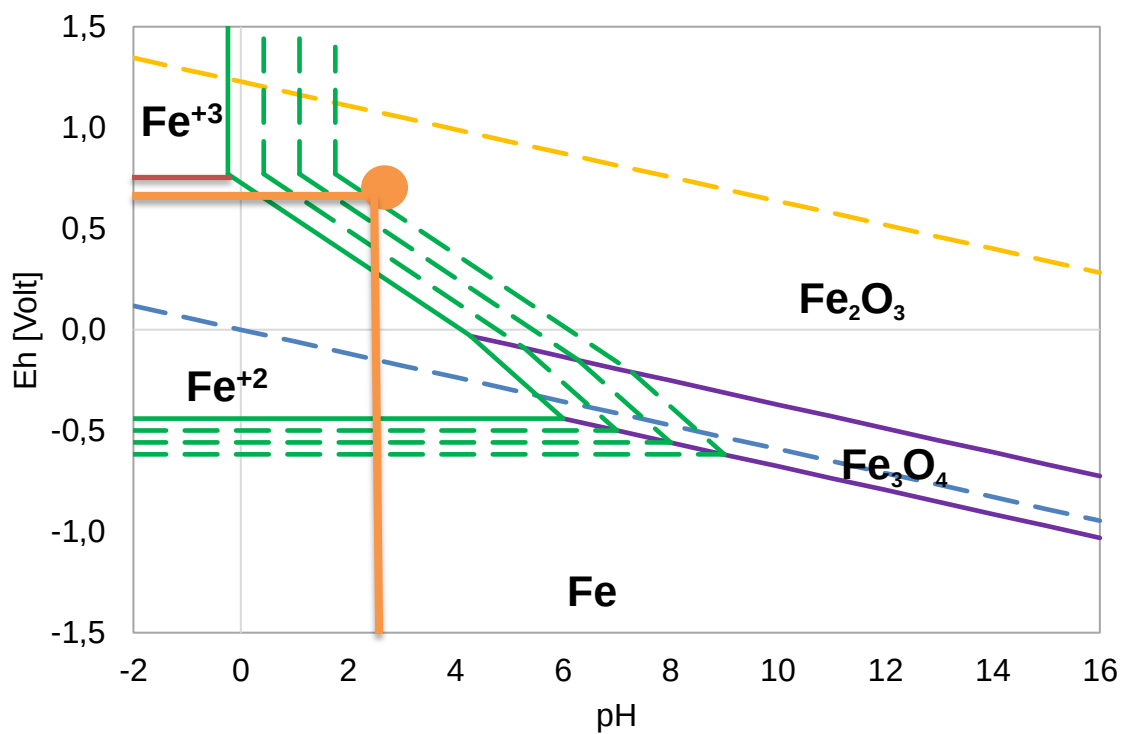


Figura 4.5 Diagrama de Pourbaix sistema Fe- H₂O

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Consecuencia de lo anteriormente explicado y observando los resultados presentados para la resina XUS 43605, se selecciona el pH 2 como la mejor condición de trabajo.

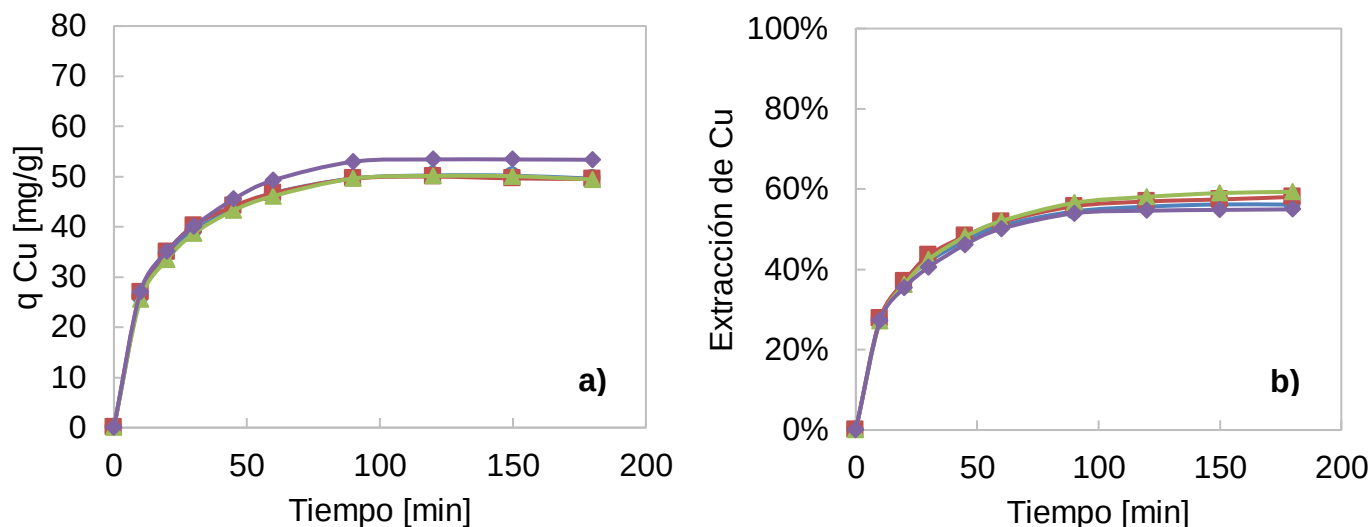


Figura 4.6 Determinación mejor condición de pH para resina XUS 43578 a pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 a) q_{Cu} : miligramos de cobre capturados / gramos de resina utilizados b) porcentaje extracción de cobre desde solución de trabajo

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl^- ; pH de 1, 1,5, 2 y 2,5; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Respecto a la resina XUS 43578, se puede apreciar en la Figura 4.6 a) que no se presenta una diferencia significativa en el valor de q_{Cu} para los pH trabajados, aproximadamente se alcanza un valor de 50 mg de cobre por gramo de resina. Por otra parte, se puede observar en la Figura 4.6 b) que los porcentajes de remoción son bastante similares entre sí, reafirmando el hecho de que los distintitos pH utilizados no tienen gran influencia en la recuperación de cobre.

Debido a la precipitación de hierro que se produce cuando se trabaja con un pH sobre 2 y para poder comparar resultados entre las dos resinas estudiadas, se determina que la mejor condición de pH para la resina XUS 43578 es trabajar con un pH 2, al igual que la resina XUS 43605.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Un factor importante que se debe tener en consideración es el consumo de NaOH para mantener la acidez de la solución de trabajo controlada. En la Figura 4.7 se presentan los moles de NaOH consumidos acumulados en el tiempo para las dos resinas trabajadas.

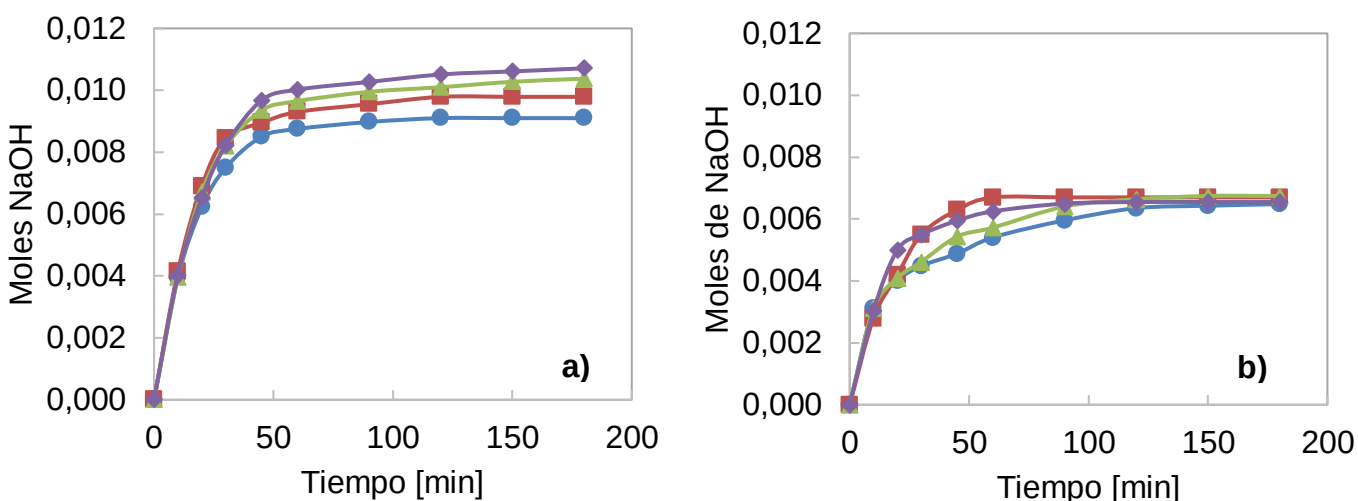


Figura 4.7 Consumo de NaOH para controlar pH ● 1, ■ 1,5, ▲ 2 y ◆ 2,5 en a) resina XUS 43605 b) resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1, 1,5, 2 y 2,5; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Como se puede apreciar en la Figura 4.7, el consumo de NaOH presenta un comportamiento similar al de la extracción de cobre en el tiempo, ver Figura 4.4 b) y Figura 4.6 b). Al inicio del proceso, es posible observar una alta velocidad de extracción de cobre y consecuencia de ello se presenta una alta rapidez en el consumo de NaOH. Lo anterior se debe, a que cuando comienza el proceso de intercambio la resina cuenta con el 100% de sus contraiones para realizar la operación y a medida que va avanzando el tiempo esos contraiones van disminuyendo hasta que se alcanza el punto de equilibrio logrando una extracción constante. En la Figura 4.7 a) se puede observar que para la resina XUS 43605 el consumo de NaOH bordea los 0,011 moles, mientras que para la resina XUS 43578 (Figura 4.7 b)) este valor es cercano a 0,007 moles.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

El consumo de NaOH durante el proceso de intercambio, es consecuencia de la liberación de protones desde la resina producto de la extracción de ion cúprico desde la solución de trabajo. Dicho comportamiento es representado por medio de la reacción de intercambio iónico presente en la ecuación [16].



Si bien la ecuación [16] representa una reacción de intercambio iónico, es necesario establecer si este mecanismo es efectivamente el representativo del proceso en estudio, para lo cual se debe analizar la razón molar entre los iones de cobre removidos y los protones liberados al momento del equilibrio. Es importante indicar que los moles de protones liberados, se obtienen a través del consumo de NaOH a lo largo de los experimentos, ya que los moles de OH^- ingresados al sistema corresponden a la misma cantidad de moles de H^+ neutralizados. Los resultados de las razones molares obtenidas se presentan en la Figura 4.8.

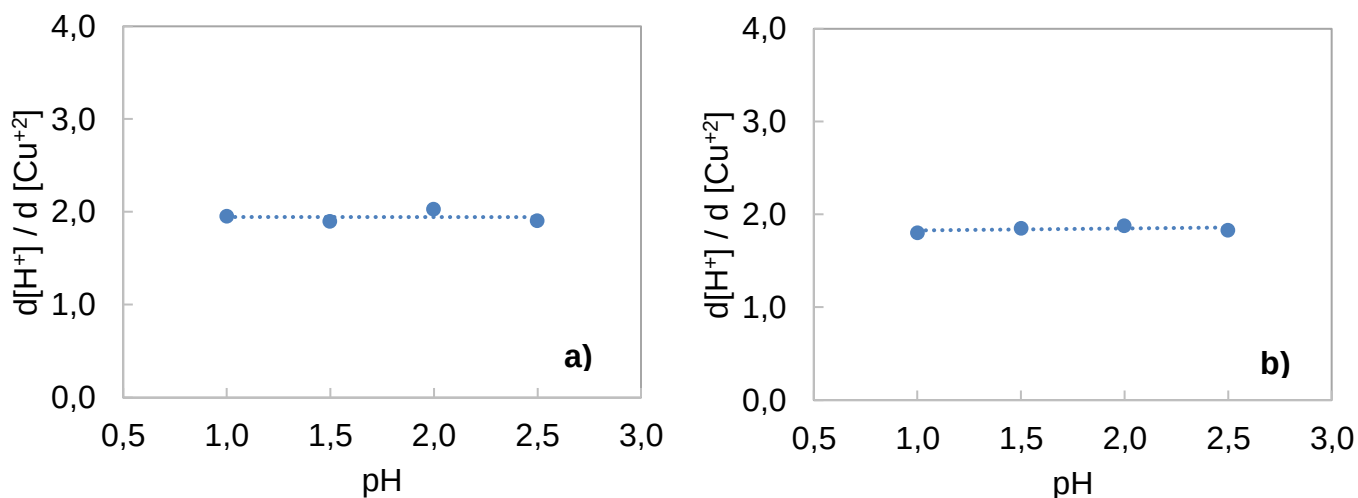


Figura 4.8 Variación de la razón molar entre los protones neutralizados y los iones de cobre removidos para a) Resina XUS 43605 y b) Resina XUS 43578

Como se puede apreciar en la Figura 4.8, la razón molar para ambas resinas en estudio es de dos y analizando la reacción de intercambio iónico en donde se indica que por cada ion cúprico que la resina capte se liberaran dos protones, se logra validar que esta es la reacción representativa de un sistema de intercambio iónico.

4.5. Análisis de modelos cinéticos

Como se ha dicho con anterioridad, en los procesos de intercambio iónico por medio de resinas, existen variados modelos capaces de representar el comportamiento de este tipo de procesos, destacándose dos ellos: el modelo de pseudo primer orden de Lagergren y el modelo de pseudo segundo orden, cuyas representaciones matemáticas se presentan por medio de las ecuaciones [7] y [8], respectivamente.

Para poder determinar la constante cinética de la reacción, es necesario establecer el tiempo en que la extracción de cobre se comienza a mantener constante, ya que desde ese tiempo en adelante los datos no presentan información relevante. Como se puede observar en la Figura 4.9, tanto para la resina XUS 43605 como para la resina XUS 43578 el tiempo en cuestión se da a los 90 minutos de experimentación.

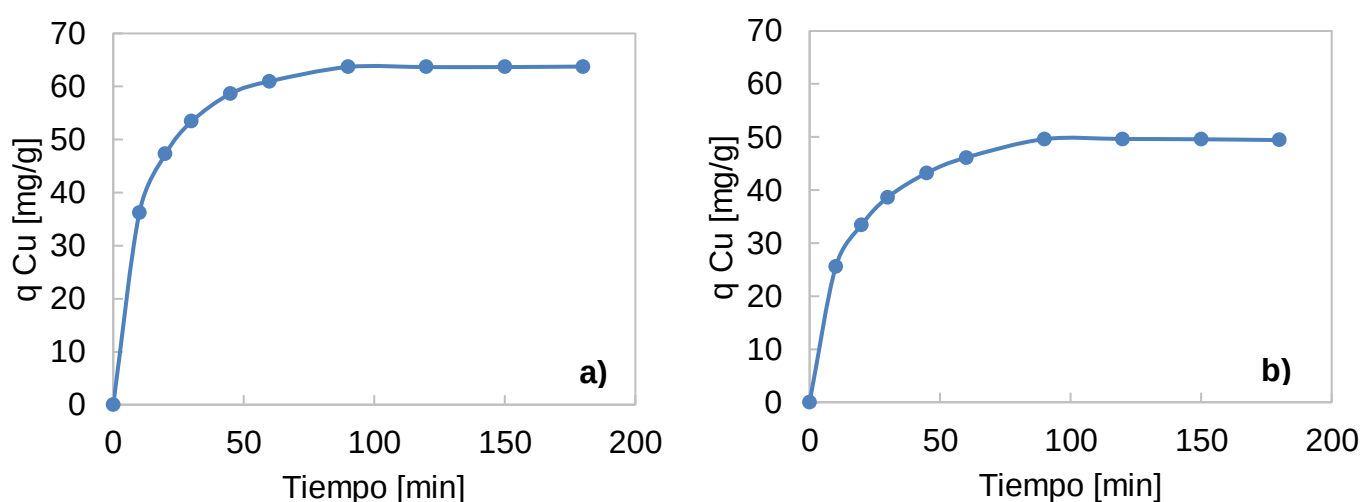


Figura 4.9 Comportamiento en la remoción de Cu para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Natalia Andrea Zamora Rojas

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Por otra parte, es necesario realizar la representación gráfica de los modelos estipulados para ambas resinas, tal como se muestra en la Figura 4.10 y Figura 4.11. Con estos gráficos es posible obtener los valores de constante cinética y su correlación correspondiente, los que se presentan en la Tabla 4.7.

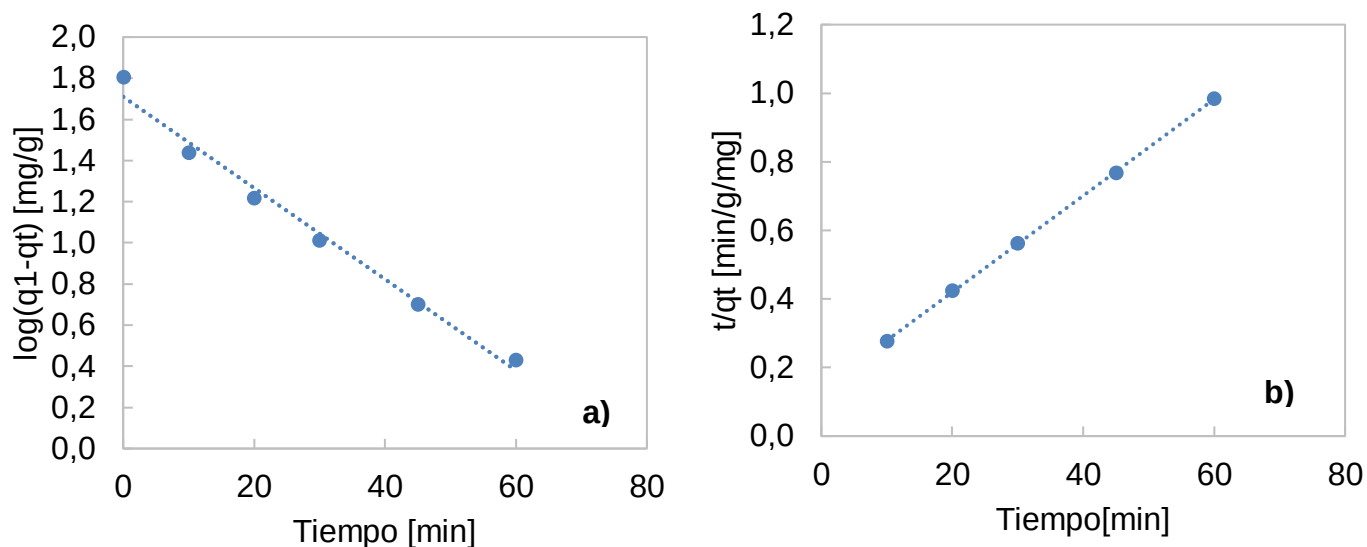


Figura 4.10 Modelos cinéticos para resina XUS 43605 a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden

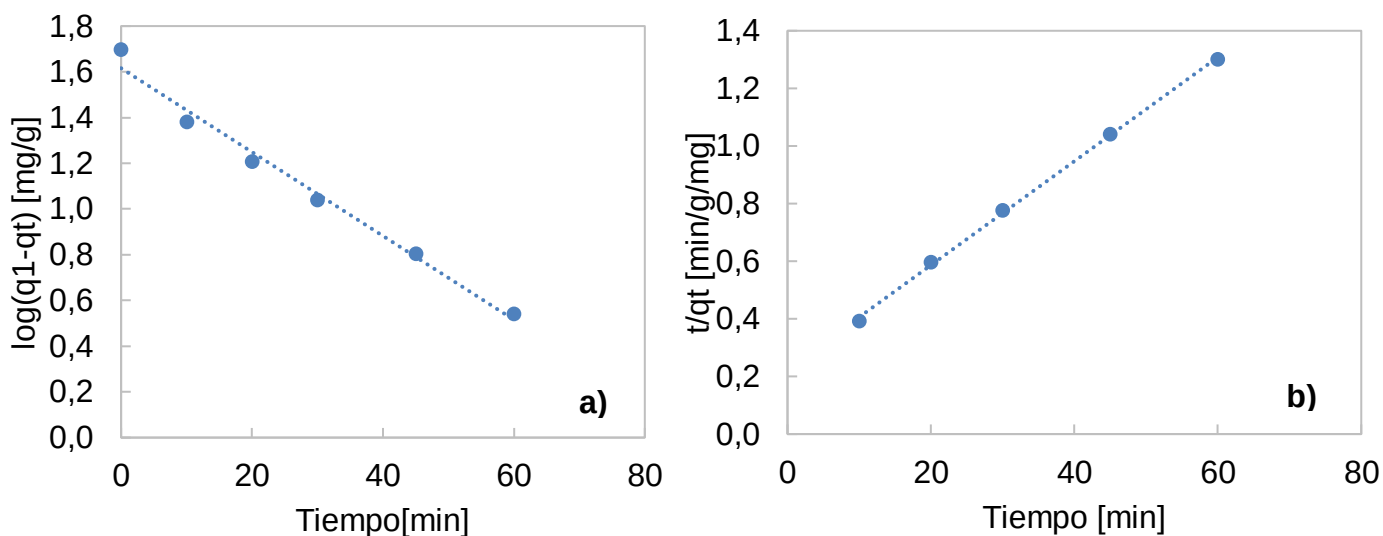


Figura 4.11 Modelos cinéticos para resina XUS 43578 a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.7 Resultados constante cinética para modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren y pseudo segundo orden para resina XUS 43605 y XUS 43578

Modelo Cinético	Resina	Parámetros	Valores
Pseudo primer orden de Lagergren	XUS 43605	K [1/min]	0,0511
		R ²	1,0
	XUS 43578	K [1/min]	0,0042
		R ²	1,0
Pseudo segundo orden	XUS 43605	K [g/mg*min]	0,0175
		R ²	1,0
	XUS 43578	K [g/mg*min]	0,0022
		R ²	1,0

Como se puede observar en la Tabla 4.7, los valores de correlación que se obtienen para ambos modelos son iguales entre sí, por lo que aún no es posible determinar qué modelo representa de mejor manera el proceso en estudio, siendo necesario observar el comportamiento de ambos modelos planteados con respecto a los valores obtenidos experimentalmente, dichas comparaciones se presentan por medio de la Figura 4.13, Figura 4.12 y Tabla 4.8.

Para el caso del modelo cinético de pseudo primer orden, se puede observar que para ambas resinas en estudio (Figura 4.13 a) y Figura 4.12 a)), los datos experimentales se ajustan bien al modelo presentando un bajo porcentaje de error. Ahora, para el caso del modelo de pseudo segundo orden ((Figura 4.13 b) y Figura 4.12 b)), se observa que en los primeros tiempos los datos experimentales se comportan de manera diferente a lo presentado por el modelo, esto conlleva a que se presente un mayor porcentaje de error, no así en los tiempos finales del proceso.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

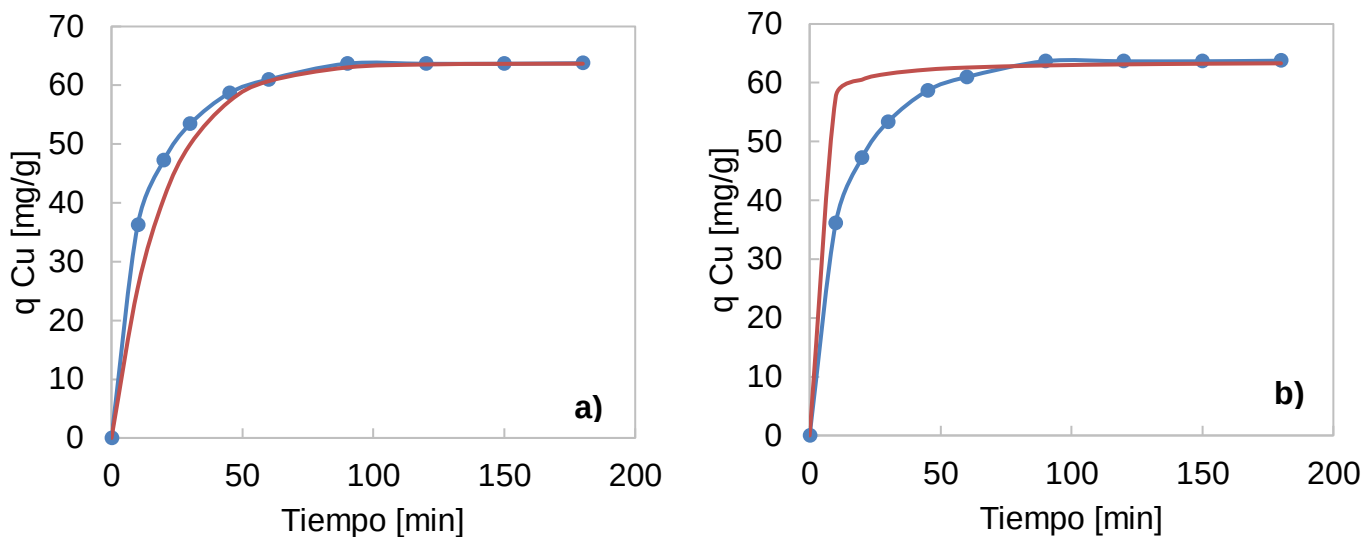


Figura 4.13 Comparación de ● datos experimentales con — modelos cinéticos a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden para resina XUS 43605

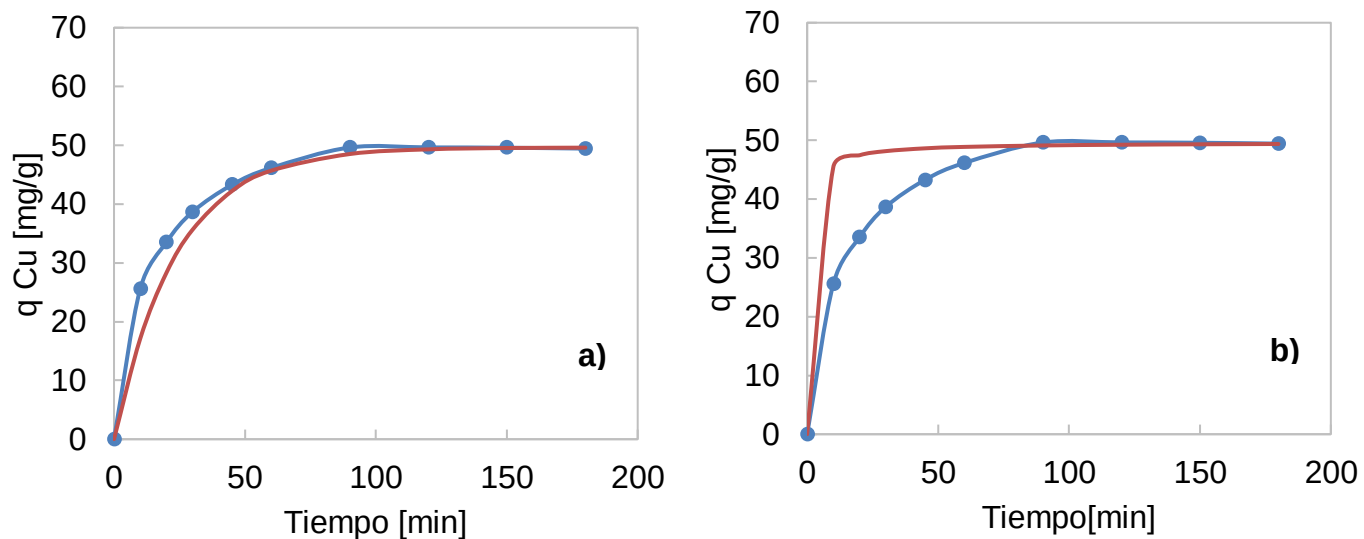


Figura 4.12 Comparación de ● datos experimentales con — modelos cinéticos a) pseudo primer orden de Lagergren b) pseudo segundo orden para resina XUS 43578

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.8 Porcentaje de error entre modelos cinéticos y datos experimentales obtenidos para resina XUS 43605 y XUS 43578

Tiempo [min]	Resina XUS 43605		Resina XUS 43578	
	% error modelo pseudo primer orden de Largergren	% error modelo pseudo segundo orden	% error modelo pseudo primer orden de Largergren	% error modelo pseudo segundo orden
0	0%	0%	0%	0%
10	42,2%	37,2%	49,5%	43,8%
20	15,9%	22,0%	18,4%	29,4%
30	7,0%	13,2%	8,5%	19,7%
45	2,4%	5,7%	2,5%	11,0%
60	0,5%	2,6%	1,0%	5,6%
90	1,0%	1,2%	2,3%	1,0%
120	0,2%	0,8%	0,7%	0,8%
150	0%	0,7%	0,1%	0,5%
180	0,1%	0,7%	0,3%	0,1%

Con toda la información presentada, se concluye que el modelo que mejor se adapta al proceso de intercambio iónico en estudio es el modelo de pseudo primer orden de Largergren.

4.6. Efecto de la temperatura

Se analizará el efecto de la temperatura sobre la capacidad y velocidad de extracción de las resinas estudiadas, para ello se realizaron experimentos a 25°C, 35°C y 45°C, con una velocidad de agitación de 300 rpm, un pH de 2 y una solución de trabajo de las siguientes características: 1[g/L] Cu, 0,5[g/L] Fe y 50 [g/L] Cl. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.14.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

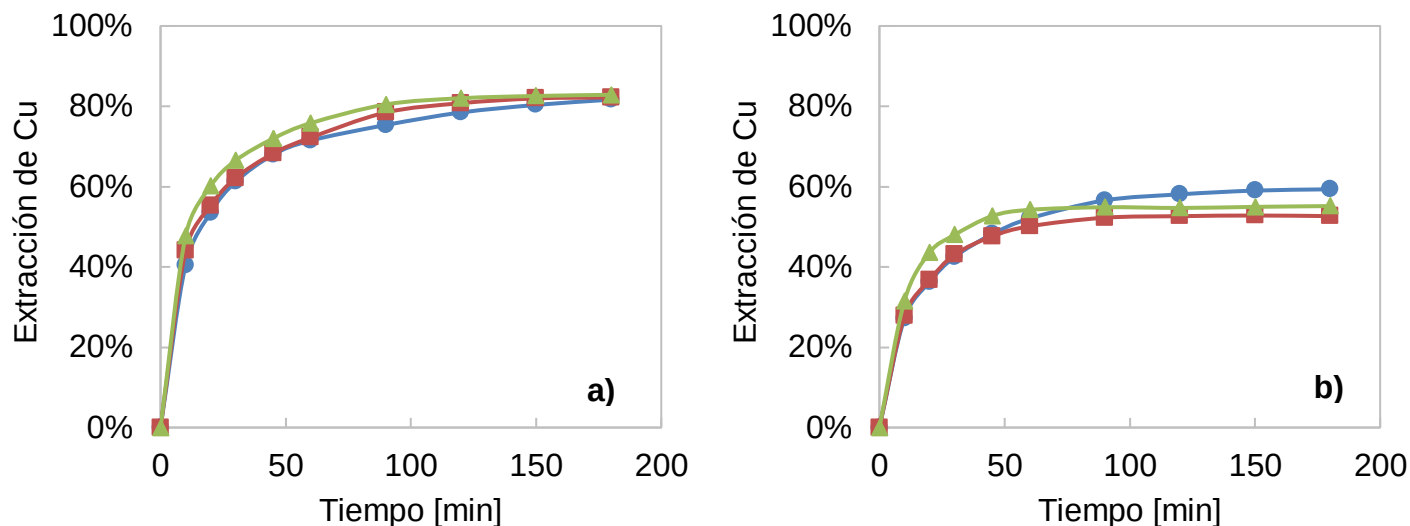


Figura 4.14 Resultados gráficos de los experimentos realizados a ● 25[°C], ■ 35[°C] y ▲ 45[°C] para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25, 35 y 45[°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Como se puede apreciar en la Figura 4.14 a) para la resina XUS 43605, el hecho de trabajar a distintas temperaturas no afecta la velocidad de intercambio, ya que se alcanza un porcentaje de extracción constante cercano al 80 % para un mismo tiempo de proceso, aproximadamente a los 120 minutos de experimentación. Por otra parte, la resina XUS 43578 (ver Figura 4.14 b)) presenta un comportamiento similar, pudiendo observar una extracción constante del 60% a los 90 minutos aproximadamente para todas las temperatura analizadas, por lo que al igual que en el caso anterior, el efecto de la temperatura sobre la extracción de cobre sería prácticamente nulo. Lo anterior, sugiere la ausencia de un mecanismo de control químico en este proceso.

Otro punto que se debe analizar es el efecto que presenta la temperatura sobre la energía de activación del sistema, para ello se analizaran los datos obtenidos a temperaturas de 25 y 45 [°C]. Para determinar la energía de activación del sistema (ver ecuación [11]), es necesario calcular las constantes cinéticas de ambas temperaturas basándose en el modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren, los resultados de ambos parámetros se presentan en la Tabla 4.9 y Tabla 4.10.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.9 Valor de constante cinética para modelo de pseudo primer orden de Largergren para experimentos de 25 y 45 [°C]

Resina	K (T=25 [°C]) [1/min]	K (T=45 [°C]) [1/min]
XUS 43605	0,051	0,054
XUS 43578	0,042	0,069

Tabla 4.10 Energía de activación del sistema para ambas resinas en estudio

Resina	Energía de activación [Kcal/mol]
XUS 43605	1
XUS 43578	5

De acuerdo con los valores de energía de activación obtenidos para cada una de las resinas en estudio y considerando que este tipo de proceso se adapta al modelo cinético de pseudo primer orden de Largergren, se puede decir que el proceso de intercambio iónico por medio de resinas se encuentra controlado por la difusión de iones, específicamente, para la resina XUS 43605 se trataría de un control difusional en el seno de la solución, mientras que para la resina XSU 43578 se trataría de un control difusional al interior de la resina. Sin embargo y tal como se estableció en el punto 4.2 para ambas resinas en estudio, el control difusional en la solución queda descartado, ya que al existir agitación se elimina el gradiente de concentración en el seno de la solución. Además, quedo establecido que la temperatura no afecta el proceso de intercambio, descartando la presencia de un control químico. Por lo que, se concluye que el tipo de difusión que controlaría el proceso de intercambio iónico en estudio sería la difusión de iones al interior de la resina.

Al existir un control difusional, queda establecido que la temperatura no juega un papel principal como sería el caso de un control químico, ya que en el primer caso solo existe una relación lineal con el coeficiente de difusión mientras que en el segundo se trabaja con una relación exponencial, por lo que la temperatura no afectaría de gran manera a

este proceso en particular. Considerando lo dicho con anterioridad y tomando en cuenta que el aumentar la temperatura en un procedimiento metalúrgico conlleva un incremento de costos, se recomienda trabajar a una temperatura de 25[°C].

4.7. Capacidad máxima de carga

La capacidad máxima de carga de una resina se ve limitada por el número de iones disponibles para realizar el intercambio y la facilidad que poseen estos iones para vincularse con los sitios activos de las resinas. Para determinar este parámetro, es necesario variar las concentraciones de cobre de la solución de trabajo manteniendo constantes todos los otros parámetros, por lo que para este caso en particular la concentración de cobre fluctuó entre 1 y 50 [g/L], con un pH de 1 y 2 utilizando 5 [gr] de resina. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.15.

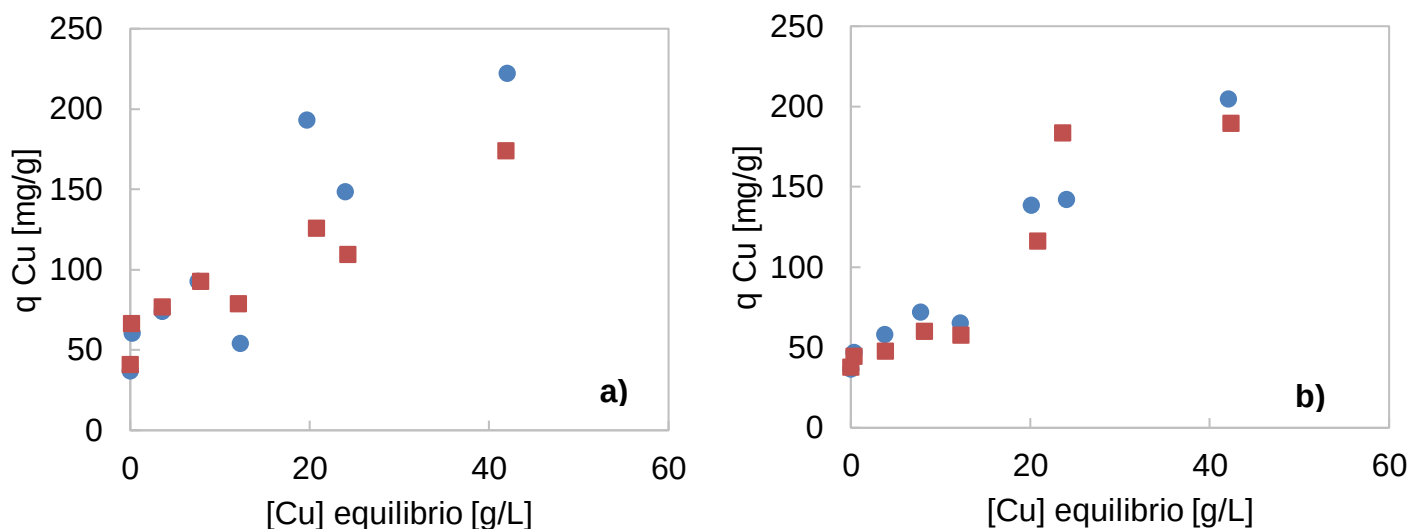


Figura 4.15 Capacidad máxima de carga bajo ● pH 1 y ■ pH 2 para a) resina XUS 43605 y b) resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución de 1[g/L]-50[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1 y 2; temperatura de 25 [°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Como se puede observar en la Figura 4.15, tanto para la resina XUS 43605 como para la resina XUS 43578 existe una relación prácticamente lineal entre la concentración de equilibrio y la extracción de cobre sin alcanzar un nivel de extracción constante, indicando que las resinas aun no alcanzan su punto de saturación, por lo que se deberían realizar evaluaciones a mayores concentraciones de cobre.

4.8. Comportamiento en soluciones cloruradas

Uno de los objetivos de este trabajo, es analizar el efecto de las distintas concentraciones de cloruro sobre la extracción de cobre para ambas resinas en estudio. Para ello, se realizaron experimentos a una temperatura de 25[°C] con una velocidad de agitación de 300 rpm, un pH de 1 y 2, con una solución de trabajo de las siguientes características: 1[g/L] Cu, 0,5[g/L] Fe y una concentración de cloruro variable de 20, 50 y 90 [g/L]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.16.

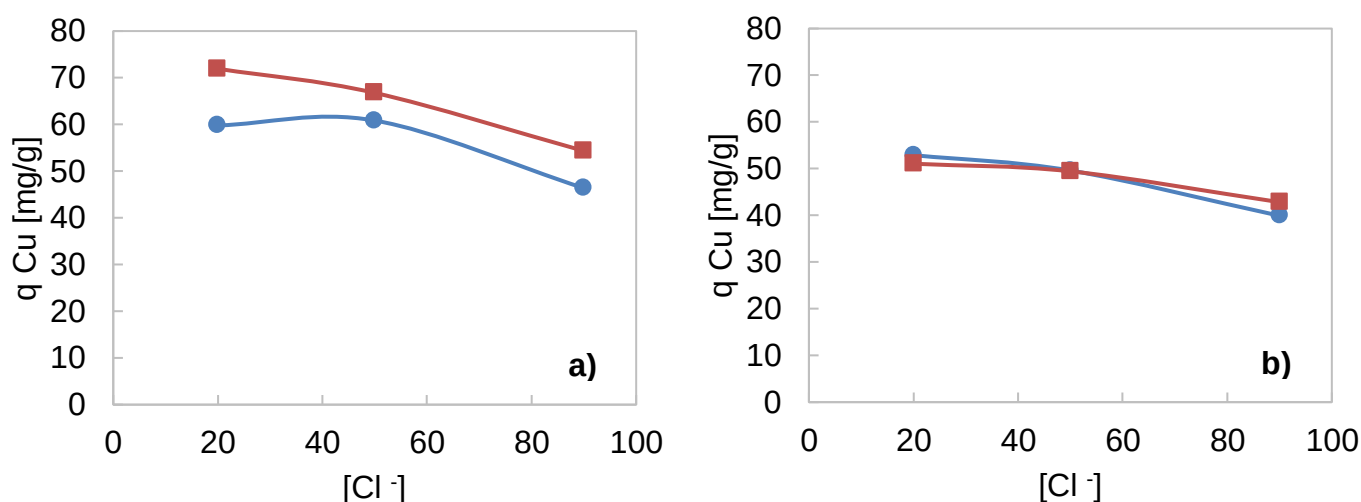


Figura 4.16 Comportamiento de las resinas a) XUS 43605 y b) 43578 a ● pH1 y ■ pH 2 ante distintas concentraciones de cloruro (20, 50 y 90 [g/L])

Condiciones de operación: solución de 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe; 20, 50 y 90 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25 [°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

Como se puede observar en la Figura 4.16, si analizamos el efecto del pH, es posible observar resultados concordantes con las conclusiones presentadas en los puntos analizados con anterioridad, en donde se estableció que para la resina XUS 43605 la mejor condición de pH es a un pH de 2, mientras que la resina XUS 43578 no presentaba gran diferencia entre los pH utilizados.

Otro punto que se debe analizar en la Figura 4.16, es que al aumentar la concentración de cloruro en solución se produce una disminución en la extracción de cobre, suceso que ocurre para ambas resinas en estudio. Lo anterior, se puede explicar mediante el diagrama de especiación de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cl}^-$ presentado en la Figura 4.17, ya que a medida que se produce un aumento en la concentración de cloruro la cantidad de ion cúprico en solución disminuye mientras que la cantidad del complejo CuCl^+ va en aumento, lo que conlleva a una reducción en la extracción de cobre.

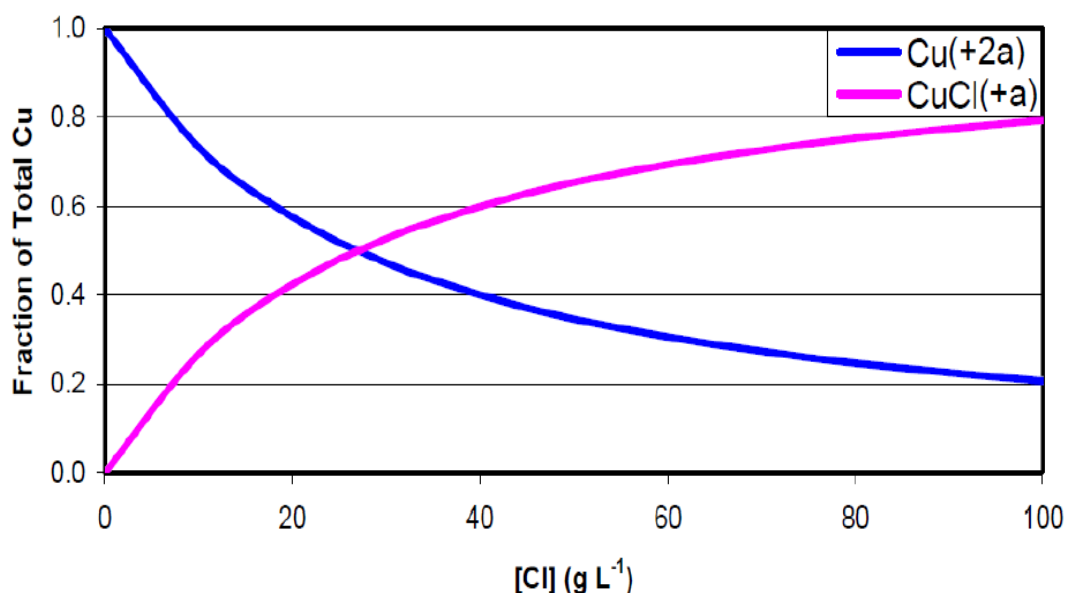


Figura 4.17 Diagrama especiación del sistema $\text{Cu}^{+2}/\text{Cl}^-$ a 25°C , $[\text{Cu}^{+2}] = 6,68 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Velásquez, 2009)

Ahora, al analizar en mayor profundidad los datos presentados en la Figura 4.16 para un pH de 2, es posible indicar que al aumentar la concentración de cloruro desde los 20 $[\text{g/L}]$

a los 90 [g/L], es decir casi quintuplicar la concentración de cloruro en solución, solo se produce una reducción en la extracción de cobre de un 25% para la resina XUS 43605, mientras que para la resina XUS 43578 es de un 16%, siendo un impacto menor para la extracción de cobre considerando el gran aumento de cloruro. Esta situación no se ve reflejada en la Figura 4.17, ya que al existir una concentración de 90 [g/L] de cloruro solo se presenta un 20% de ion cúprico en solución disponible para el intercambio, pudiéndose presentar dos posibles razones por las cuales las resinas extraen mayor cantidad de ion cúprico que la indicada en el diagrama de especiación.

Lo anterior, se puede deber a dos posibles razones:

1. La primera de ellas, es que cuando se extrae todo el ion cúprico disponible para el intercambio, es decir cuando se alcanza el punto de equilibrio, la reacción de formación del compuesto CuCl^+ (ecuación [17]) desplaza su equilibrio hacia la izquierda, descomponiendo dicho compuesto, aumentando la presencia de ion cúprico en la solución, logrando su extracción sin variar la concentración de ion cloruro en solución.



2. La segunda de ellas, es que las resinas capturen el compuesto de CuCl^+ que se presenta al aumentar la presencia de cloruro en el sistema, y debido a que esta es una molécula de mayor tamaño que el ion cúprico el proceso de extracción se producirá en un mayor tiempo, disminuyendo el porcentaje de extracción de cobre en el tiempo de experimentación determinado y variando la concentración de cloruro en solución.

Ahora, si bien se presentan estas dos posibles razones como explicación de lo sucedido al aumentar la presencia de cloruro en solución, es necesario realizar otro tipo de análisis para determinar la real causa de este comportamiento.

4.9. Análisis de cloruros

Un análisis importante que se debe realizar, es verificar si se produce alguna variación en la concentración de cloruro respecto al inicio y final de los diversos experimentos batch elaborados. Los resultados de las lecturas de cloruro se presentan por medio de las Tabla 4.11, Tabla 4.12, Tabla 4.13 y Tabla 4.14.

Tabla 4.11 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de intensidad de agitación

Resina	Tiempo [min]	RPM utilizados					
		0 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm
XUS 43605	0	51,1	51,1	51,1	51,3	51,1	51,5
	180	49,7	50,2	49,7	49,9	51,1	51,1
XUS 43578	0	51,1	51,5	51,5	51,1	51,1	51,1
	180	50,8	50,1	49,9	50,5	50,2	51,0

Tabla 4.12 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de Selectividad

Resina	Tiempo [min]	Concentraciones de hierro		
		0,5 gpl	1 gpl	1,8 gpl
XUS 43605	0	50,6	50,0	50,7
	180	50,5	49,7	50,7
XUS 43578	0	50,8	50,8	50,1
	180	50,8	50,4	50,0

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.13 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de mejor condición de pH

Resina	Tiempo [min]	pH utilizados			
		pH 1	pH 1,5	pH 2	pH 2,5
XUS 43605	0	50,7	50,9	50,7	51,1
	180	49,8	50,3	49,9	49,1
XUS 43578	0	51,1	50,8	51,1	51,1
	180	50,3	49,9	49,8	50,0

Tabla 4.14 Lecturas de cloruro [g/L] desde experimentos de comportamiento en soluciones cloruradas

Resina	Tiempo [min]	Concentraciones de Cloruro a pH 1			Concentraciones de Cloruro a pH 2		
		20 gpl	50 gpl	90 gpl	20 gpl	50 gpl	90 gpl
XUS 43605	0	20,7	50,7	89,4	20,7	50,7	89,4
	180	19,1	49,8	89,4	19,8	49,9	88,7
XUS 43578	0	20,7	51,1	89,4	20,7	51,1	89,4
	180	19,1	50,1	88,7	20,1	49,8	89,4

Como se puede observar en las tablas presentadas, la variación de cloruro en la solución comparando los tiempos iniciales y finales de los experimentos realizados es pequeña, presentando una variación máxima de 2,5%. Esta variación, se puede asociar a errores experimentales durante las lecturas de cloruro y debido a que se trata de un valor menor al 5%, este error sería aceptable dentro del proceso, o bien, la variación de cloruro puede asociarse a lo explicado en el punto anterior, en donde se propone que la resina realiza la extracción del compuesto CuCl^+ afectando en cierto grado la concentración de cloruro en solución, sin embargo y tal como se dijo con anterioridad, es necesario realizar mayores estudios para determinar si ocurre dicha situación.

Ahora, considerando que la variación de cloruro es mínima dentro del proceso de extracción se concluye que el cloruro presente en la solución de trabajo no influye en la extracción de cobre. Considerando esto y tomando en cuenta que ninguna de las resinas en estudio extrae hierro desde la solución, es posible indicar que es viable obtener una solución de alta pureza durante la etapa de descarga.

4.10. Isotermas de intercambio iónico

Cuando se alcanza el equilibrio en el proceso de intercambio iónico, es posible relacionar los valores de q con la concentración de cobre en solución mediante ecuaciones de isotermas estándares, de tal forma que dicha relación puede ser expresada a través de ecuaciones matemáticas. Existen variados modelos de isotermas, siendo los que se presentan a continuación los utilizados para el análisis de datos en este trabajo de investigación.

1. Modelo lineal

Este tipo de isoterma plantea que la extracción de la resina es directamente proporcional a la concentración de soluto en la solución durante el equilibrio. Lo anterior se representa por medio de la ecuación [18], mientras que su linealización se observa en la ecuación [19].

$$q = k * C_e \quad [18]$$

$$\log q = \log k + \log C_e \quad [19]$$

En donde q corresponde a la cantidad de cobre extraída por cantidad de resina, C_e es la concentración de cobre en el equilibrio y k corresponde a una constante que se determina de manera experimental mediante la representación gráfica de la ecuación [19].

Para este modelo se tienen las siguientes consideraciones:

- Temperatura constante

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

- El adsorbente posee una superficie lisa y homogénea, además de no tener límites en su capacidad de captación. (Ibañez, Juan Patricio, 2011)

2. Modelo de Langmuir

Este modelo se representa por medio de la ecuación [20], en donde: q_0 es una constante empírica que representa la máxima extracción de cobre, k es una constante empírica que posee unidades de concentración.

$$q = \frac{q_0 * C_e}{k + C_e} \quad [20]$$

La linealización de la ecuación [19] se expresa en la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{q} = \frac{k}{q_0} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_0} \quad [21]$$

Al representar gráficamente $1/q$ versus $1/C_e$, se puede obtener el valor de k de la pendiente y el valor de q_0 del intercepto de la recta.

Este modelo tiene una base teórica que asume lo siguiente:

- Existe un número fijo de sitios activos disponibles para la extracción.
- Cada sitio puede unir un ion.
- No hay fuerza de interacción entre los iones adyacentes extraídas.
- La energía de extracción es la misma en cada uno de los sitios de la resina. (Ibañez, Juan Patricio, 2011) (Chamorro & Sánchez, 2012)

3. Modelo de Freundlich

Este modelo se representa por medio de la ecuación [22], en donde k es la constante de equilibrio de adsorción y n es una constante exponencial para este modelo.

$$q = k * C_e^{1/n} \quad [22]$$

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad [23]$$

Mediante la linealización de la ecuación [22] (ecuación [23]), al representar gráficamente $\log q$ versus $\log C_e$ se obtendrá el valor de k mediante el intercepto y n por medio de la pendiente de la recta.

Este modelo estipula lo siguiente:

- Existe una distribución exponencial de la energía de los sitios activos para la extracción.
- La resina posee una superficie rugosa.
- La temperatura del proceso debe ser constante.
- Modelo útil para líquidos. (Escuela Nacional, 2018) (Ibañez, Juan Patricio, 2011)

4. Modelo de Temkin

Este modelo se representa por medio de la ecuación [24], en donde: R corresponde a la constante universal de los gases (8,314 J/mol K), T es la temperatura a 298 K, A_T es la constante de equilibrio de la isoterma de Temkin [L/g], b es la constante de la isoterma de Temkin y B corresponde a la constante relacionada con el calor de extracción (J/mol).

$$q = \frac{R * T}{b} * \ln(A_T * C_e) \quad [24]$$

Su linealización se presenta en la ecuación [25] y [26], y tras la representación gráfica de q versus $\ln C_e$ es posible obtener el valor de b y B por medio de la pendiente y A_T por el intercepto de la recta.

$$q = \frac{R * T}{b} * \ln A_T + \frac{R * T}{b} * \ln C_e \quad [25]$$

$$q = B * \ln A_T + B * \ln C_e ; B = \frac{R * T}{b} \quad [26]$$

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Este modelo asume que:

- El calor de extracción disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones entre soluto y sorbente.
- Existe una energía de extracción uniforme.
- La temperatura es constante. (Dada A.O, 2012) (Chamorro & Sánchez, 2012)

Al utilizar los modelos planteados con anterioridad para el análisis de los datos experimentales, es posible determinar cuál de todos los modelos representa de mejor manera a los datos existentes a pH 1 y pH 2. Los resultados obtenidos para la resina XUS 43605 se presentan en la Tabla 4.15, mientras que para la resina XUS 43578 se encuentran en la Tabla 4.16. A la vez, a través de la Figura 4.18 y Figura 4.19 se presenta la comparación grafica de los modelos en estudio respecto a los datos experimentales obtenidos para ambas resinas en estudio.

Tabla 4.15 Resultado de modelos de extracción para resina XUS 43605

Modelo	Parámetro	Unidades	Valor a pH1	Valor a pH 2
Lineal	k	L/g	53,42	60,95
	R ²	-	0,98	0,95
Langmuir	k	g/L	0,09	0,04
	q ₀	mg/g	104,95	100,61
	R ²	-	0,81	0,82
Freundlich	k	L/g	0,07	0,07
	n	-	0,23	0,13
	R ²	-	0,90	0,90
Temkin	B	J/mol	21,93	14,57
	b	-	112,98	170,06
	A _t	L/g	46,58	324,69
	R ²	-	0,73	0,78

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.16 Resultado de modelos de extracción para resina XUS 43578

Modelo	Parámetro	Unidades	Valor a pH1	Valor a pH 2
Lineal	k	L/g	42,94	32,99
	R ²	-	0,99	0,97
Langmuir	k	g/L	0,07	0,06
	q ₀	mg/g	81,61	70,33
	R ²	-	0,58	0,42
Freundlich	k	L/g	0,06	0,05
	n	-	0,24	0,22
	R ²	-	0,83	0,72
Temkin	B	J/mol	21,20	18,31
	b	-	116,84	135,32
	A _t	L/g	26,78	29,48
	R ²	-	0,67	0,59

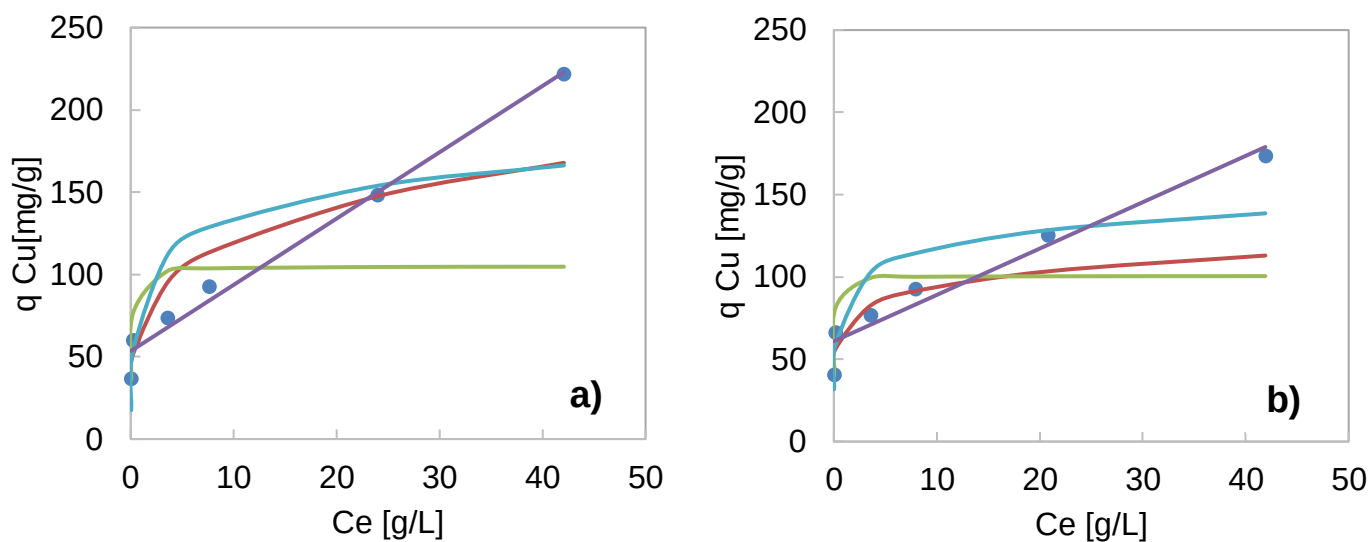


Figura 4.18 Comparación grafica de — modelo de Langmuir, — modelo de Fraundlich, — modelo de Temkin, — Modelo lineal y ● datos experimentales para resina XUS 43605 a un a) pH 1 y b) pH 2

Condiciones de operación: solución de 1[g/L]-50[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1 y 2; temperatura de 25 [°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

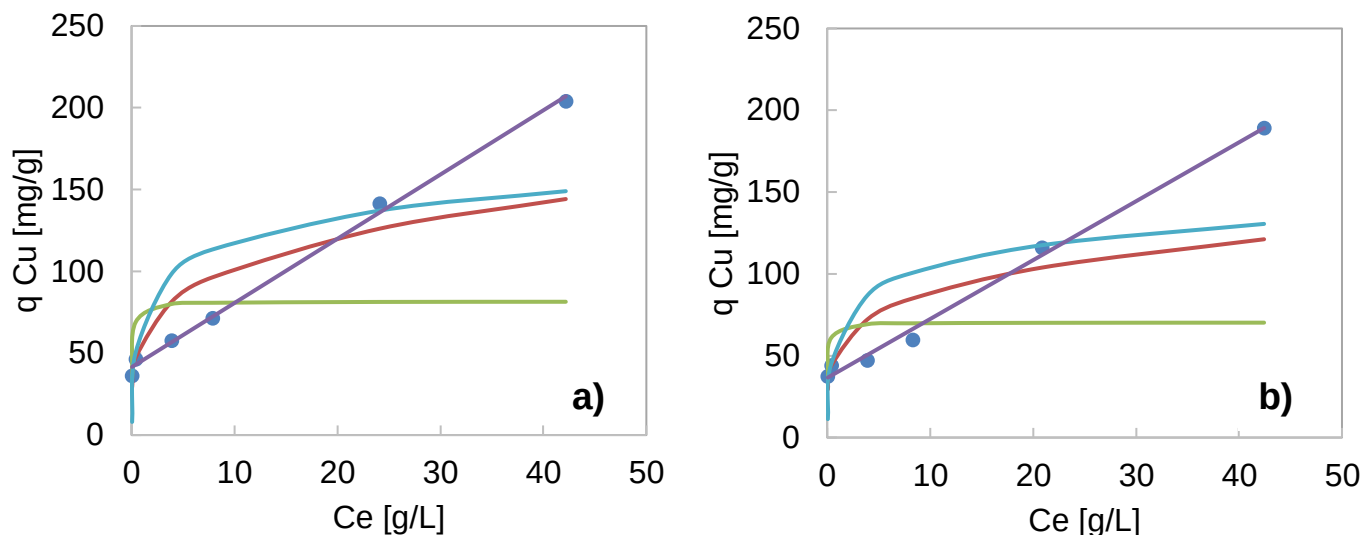


Figura 4.19 Comparación grafica de — modelo de Langmuir, — modelo de Fraundlich, — modelo de Temkin, — Modelo lineal y ● datos experimentales para resina XUS 43578 a un a) pH 1 y b) pH 2

Condiciones de operación: solución de 1[g/L]-50[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 1 y 2; temperatura de 25 [°C]; tiempo de trabajo de 3 [hr] y una velocidad de agitación de 300 rpm.

Como se puede apreciar en los resultados presentados para ambas resinas, 3 de los 4 modelos analizados no representan el proceso de intercambio iónico en estudio, siendo el modelo lineal el que lo representa de buena manera en el rango de concentraciones estudiadas. Es importante destacar, que para la realización de estas isothermas se utilizaron los datos obtenidos en el punto 4.7 (Capacidad máxima de carga), en donde se determinó que era necesario trabajar con concentraciones mayores de cobre para que las resinas llegaran a su punto de saturación, por lo que al obtener estos nuevos datos experimentales, se deberá realizar una nueva comparación entre los modelos de isothermas para apreciar si se presenta alguna variación en su comportamiento, o si el modelo lineal es el que mejor seguirá representando este tipo de intercambio iónico.

Uno de los objetivos específicos de este trabajo de investigación, es elaborar isothermas de extracción bajo distintas concentraciones de cloruro en solución, y debido a que se estableció que la isoterma que mejor representa el comportamiento de este proceso es la isoterma lineal, se puede concluir que si se produce un aumento en la concentración de cloruro en solución, la isoterma se desplazara hacia abajo ya que se ocasiona una

disminución en la extracción de cobre, tal como se indicó en la sección 4.8, ocurriendo lo contrario cuando la concentración de cloruro disminuye.

4.11. Experimentos columnares

Culminados los experimentos batch para cada una de las resinas, se procede a utilizar los mejores resultados para realizar los experimentos columnares. Se pueden observar fotografías de dichos experimentos en el Anexo 7.2.2.

4.11.1. Resina XUS 43605

Desde los experimentos columnares para la resina XUS 43605, se obtienen los resultados del proceso de extracción o carga, lavado, elución y enjuague, los cuales se presentan por medio de la Figura 4.20.

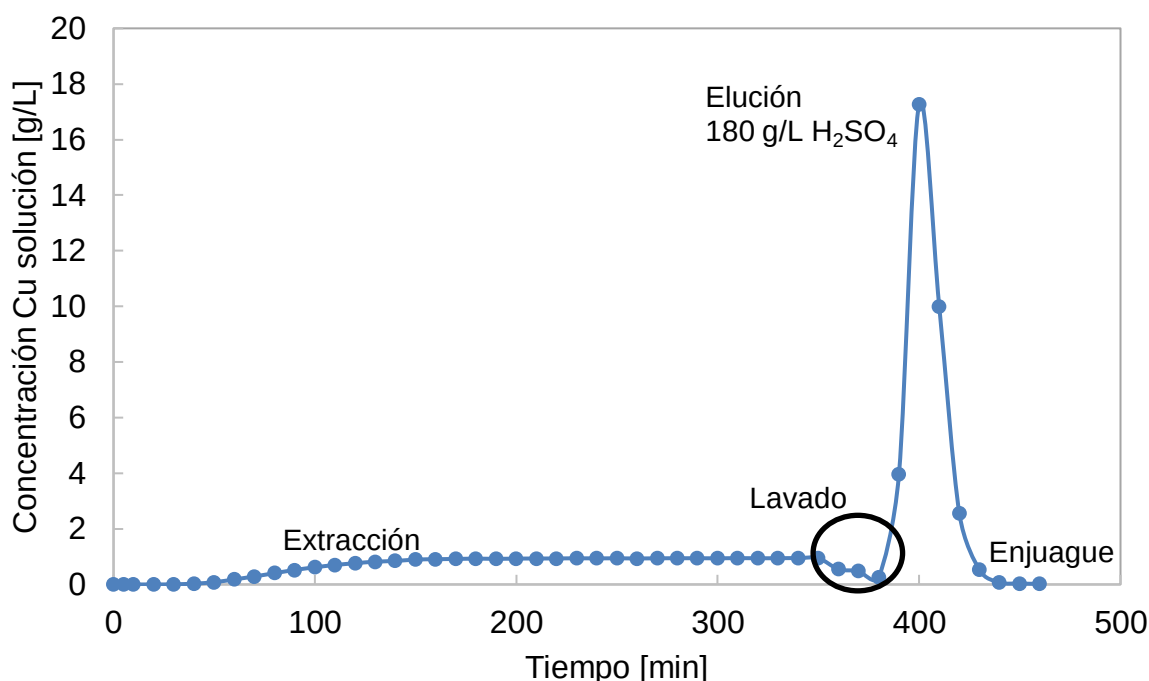


Figura 4.20 Resultados de experimentos columnares. Etapa de extracción, lavado, elución y enjuague para la resina XUS 43605

Condiciones de operación: solución de carga: 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl^- ; pH de 2; temperatura de 25 $\pm$ 3[°C]. Solución lavado y enjuague: Agua desionizada. Solución de elución: 180 [g/L] H_2SO_4

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Como se puede observar en la Figura 4.20, durante la etapa de extracción, aproximadamente a los 150 minutos se alcanza una concentración de cobre constante, indicando que para ese tiempo la resina ya alcanza su saturación y no seguirá extrayendo iones cúpricos desde la solución de trabajo. Etapa siguiente, se encuentra la etapa de lavado en donde se agrega agua desionizada al sistema, produciendo así una disminución en la concentración de cobre, tal como se observa en la gráfica. Cargada y lavada la resina se procede a la etapa de elución, en donde se produce la descarga de la resina utilizando una solución de H_2SO_4 180[g/L]. Como se puede apreciar, se logra obtener una solución con una concentración aproximada de 18 [g/L] de cobre; demostrando que es posible pasar de un gran volumen de solución con una baja concentración de cobre del orden de 1 [g/L], a un volumen pequeño de solución ácida con una alta concentración de cobre. Por último, se presenta la etapa de enjuague, en donde la concentración de cobre en la solución de salida llega a los 0 [g/L], debido a que solo se presenta agua desionizada.

Mediante la Figura 4.21 se puede observar la curva de ruptura de la resina XUS 43605, esta grafica corresponde a la razón entre la concentración de cobre en la solución de salida de la columna para un tiempo cualquiera respecto a la concentración de cobre en el tiempo cero, versus el bed volume o volumen de cama que se obtiene durante el tiempo de la etapa de extracción. El volumen de cama, mide el volumen de solución de trabajo que ha pasado a través de la columna con respecto al volumen de resina que se encuentra dentro de la misma. La grafica en cuestión, muestra que cuando se alcanza aproximadamente un bed volumen de 20 se presencia ion cúprico en la solución de salida de la columna, esto ocurre cercano a los 40 minutos de experimentación con una concentración en solución de 0,03 [g/L], tal como se puede observar en la Figura 4.22.

A medida que transcurre el tiempo, es posible ver que la concentración de cobre en la solución de salida va en aumento (Figura 4.22) consecuencia de la saturación de la resina ya que la capacidad de extracción de ésta va disminuyendo. Esto se refleja en la Figura 4.21, al ver que la razón $[\text{Cu}]_i / [\text{Cu}]_0$ va aumentando a medida que aumenta el bed volumen, esto se debe a que al aumentar el volumen de solución que pasa a través de la columna la resina ira disminuyendo su capacidad de extracción. Esto produce, que la

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

concentración de cobre en la solución de salida sea cada vez más cercana a la concentración de la solución de entrada, logrando así que la razón antes descrita vaya en aumento hasta lograr un nivel de estabilidad cercano o igual al 100%.

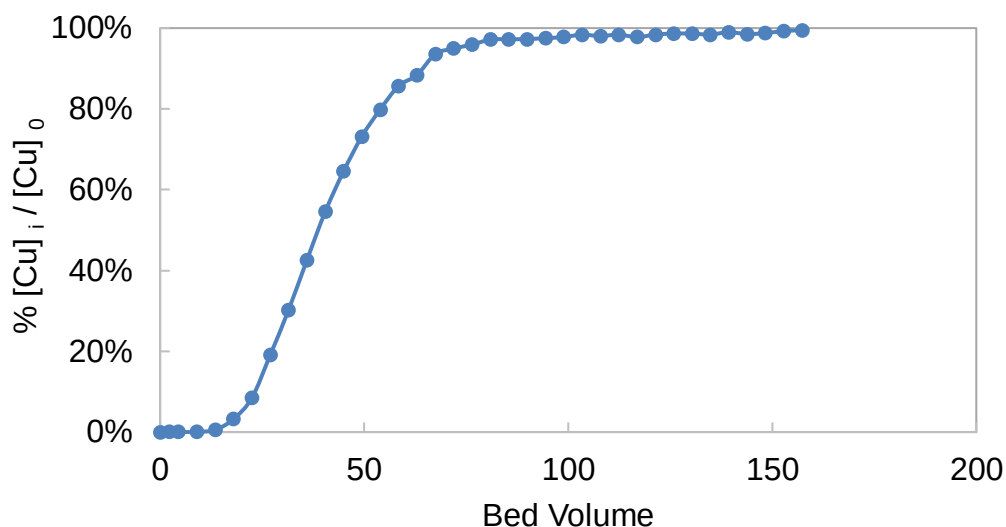


Figura 4.21 Curva de ruptura para resina XUS 43605

Condiciones de operación: solución con 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25 +/- 3[°C]

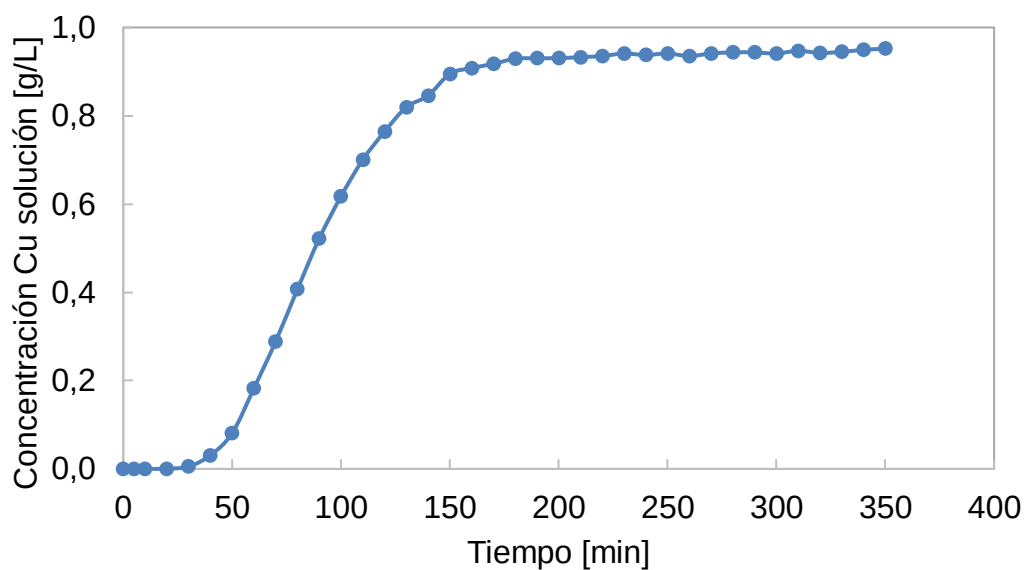


Figura 4.22 [Cu] versus tiempo de etapa de extracción para resina XUS 436905

Condiciones de operación: solución con 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25 +/- 3[°C]

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Se realizó el balance de masa del sistema respecto al ion de cobre, con el cual se determinó que durante la etapa de elución la resina es capaz de liberar el 95% del cobre extraído en la etapa de carga, indicando que las características de la solución utilizada para la descarga de la resina son las correctas.

4.11.2. Resina XUS 43578

Los resultados obtenidos de los experimentos columnares de la resina XUS 43578 se presentan en la Figura 4.23 y Figura 4.24, es importante informar que los resultados presentados solo corresponden a los datos de la etapa de carga, ya que bajo las condiciones investigadas no se logró la elución de la resina.

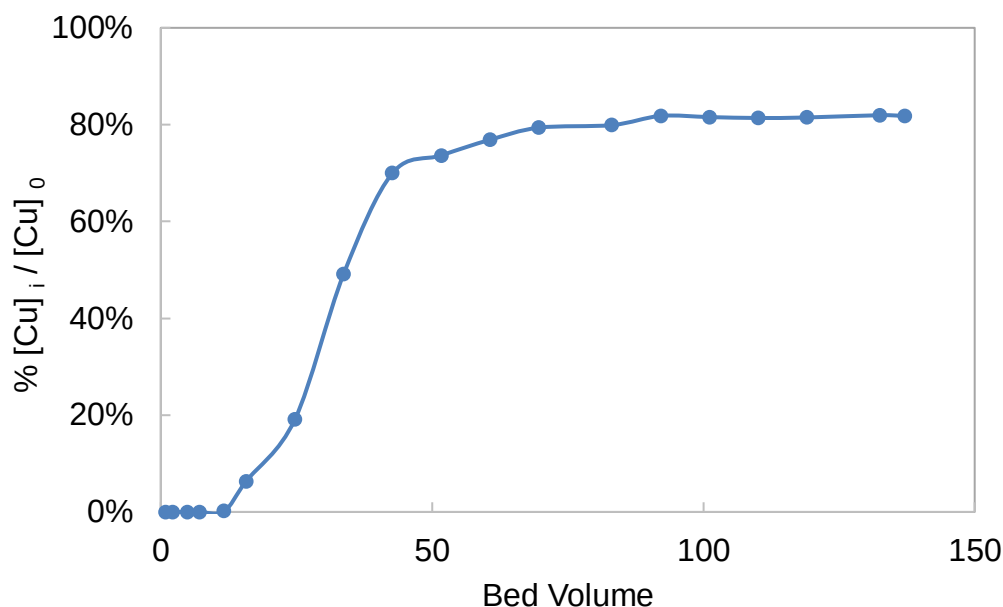


Figura 4.23 Curva de ruptura para resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución con 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl^- ; pH de 2; temperatura de 25 +/- 3[°C]

Como se puede observar en la Figura 4.23, la curva de ruptura indica que para esta resina en particular, se comienza a presenciar ion cúprico en la solución de salida de la columna cuando se alcanza un bed volumen de 15 aproximadamente, lo cual sucede alrededor de

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

los 35 minutos de experimentación con una concentración de 0,06 [g/L], tal como se puede apreciar en la Figura 4.24.

Por otra parte, se debe destacar que la solución de salida de la columna alcanzó una concentración máxima de 0,8 [g/L] durante la etapa de carga, tal como se muestra en la Figura 4.24, y se corrobora en la Figura 4.23 al presentarse una razón de $[Cu]_i / [Cu]_0$ cercana al 80%. Esto se puede deber, a que la cinética de extracción se vuelve demasiado lenta desde este punto, por lo cual se necesitaría un tiempo mayor para que la concentración en la solución de salida iguale la concentración de la solución de entrada.

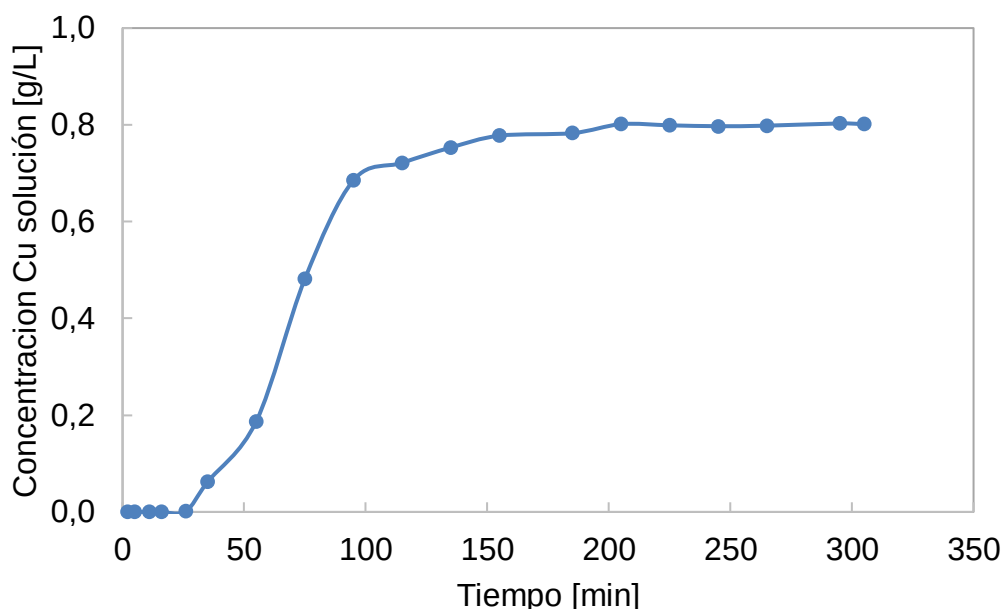


Figura 4.24 Concentración de Cu [g/L] versus tiempo de etapa de extracción para resina XUS 43578

Condiciones de operación: solución con 1[g/L] Cu; 0,5 [g/L] Fe y 50 [g/L] Cl⁻; pH de 2; temperatura de 25 +/- 3[°C]

Tras la realización de la etapa de carga, se pasó a la etapa de lavado, elución y enjuague; sin embargo, no fue posible realizar la etapa de elución bajo las condiciones operacionales indicadas con anterioridad, utilizar una solución de H₂SO₄ 180 [g/L]. Consecuencia de ello, se intentó realizar la descarga con otras soluciones tales como: HCl 180 [g/L], HNO₃ 180[g/L], NaOH 2,5 N y H₂SO₄ 10 N, no encontrando resultados con ninguna de ellas.

4.12. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Culminado los experimentos, a ambas resinas en estudio se les realizó un análisis SEM bajo dos condiciones: cuando se encuentran sin uso y provienen directamente del envase de almacenamiento y cuando se encuentran cargadas con el ion cúprico. Los resultados para la primera condición se presentan en la Figura 4.25 y Figura 4.26, además de la Tabla 4.17 y la Tabla 4.18, mientras que para la segunda condición los resultados se presentan en la Figura 4.27 y Figura 4.28, Tabla 4.19 y Tabla 4.20.

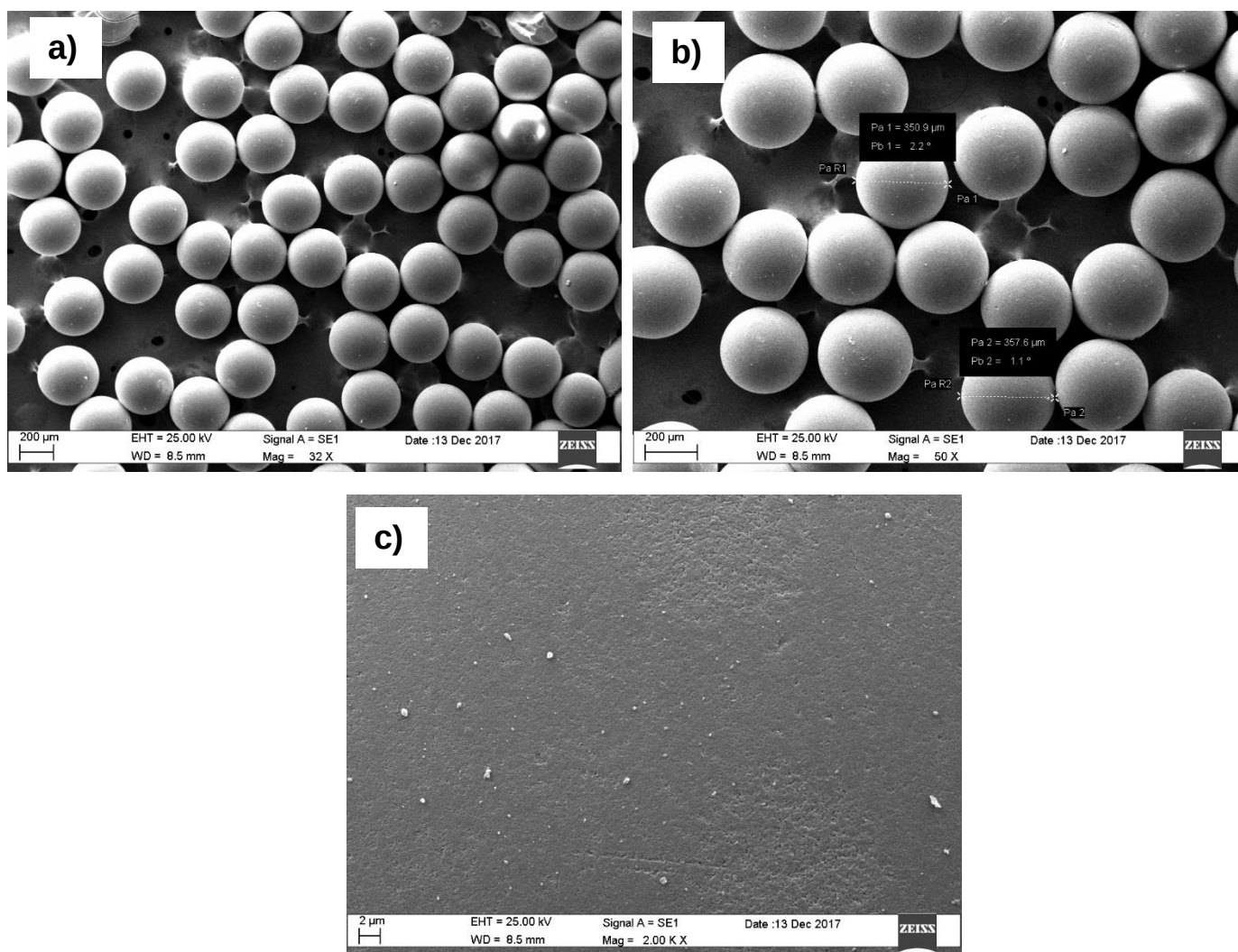


Figura 4.25 Análisis SEM para resina XUS 43605 sin uso a) Imagen de resina analizada b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 354,25 μm) c) Superficie de la resina

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.17 Elementos presentes en la superficie de la resina XUS 43605 sin uso

Elemento	% en peso	% atómico
C	83,36	89,47
O	9,95	8,02
S	1,97	0,79
Cl	4,72	1,72

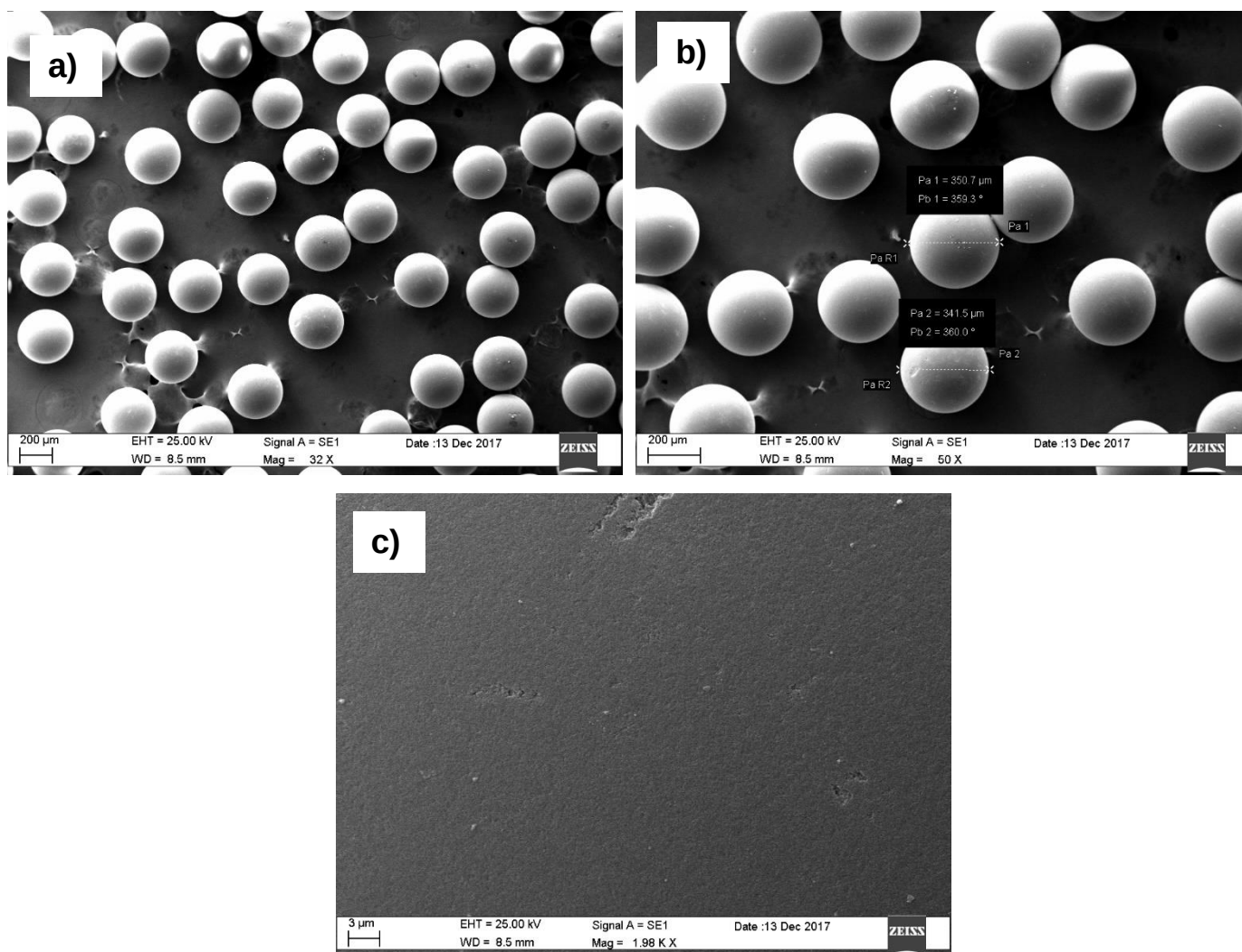


Figura 4.26 Análisis SEM para resina XUS 43578 sin uso a) Imagen de resina analizada b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 346,1 μm) c) Superficie de la resina

Natalia Andrea Zamora Rojas

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.18 Elementos presentes en la superficie de la resina XUS 43578 sin uso

Elemento	% en peso	% atómico
C	86,31	91,57
O	7,78	6,19
S	2,79	1,11
Cl	3,13	1,13

La Figura 4.25 a) y la Figura 4.26 a) muestran la forma totalmente esférica que poseen las resinas, logrando tener una gran área de contacto con la solución de trabajo desde la cual se desea recuperar el ion cúprico. Por otra parte, como se puede apreciar en la Figura 4.25 b) y en la Figura 4.26 b), las resinas en estudio poseen un diámetro bastante similar; 354,25 μm y 346,1 μm , para la resina XUS 43605 y XUS 43578, respectivamente. Finalmente, en la Figura 4.25 c) y Figura 4.26 c), se puede observar la superficie de las resinas, en donde es posible ver la presencia de algunas partículas pequeñas, de las cuales no fue posible determinar su composición.

Tras el análisis de las figuras recientemente presentadas y las fichas técnicas de ambas resinas, es posible concluir que las resinas en estudio son bastante similares siendo el grupo funcional de cada una el gran punto de diferencia.

Ahora, mediante la Tabla 4.17 y la Tabla 4.18 se puede apreciar que en la superficie de ambas resinas se presentan los mismos elementos (Carbono, Oxígeno, Azufre y Cloro) y en cantidades similares, destacando que desde de un inicio existe presencia de cloro en la superficie de las resinas, por lo cual, el hecho de trabajar con soluciones cloruradas no debería de afectar las características o propiedades de las mismas.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

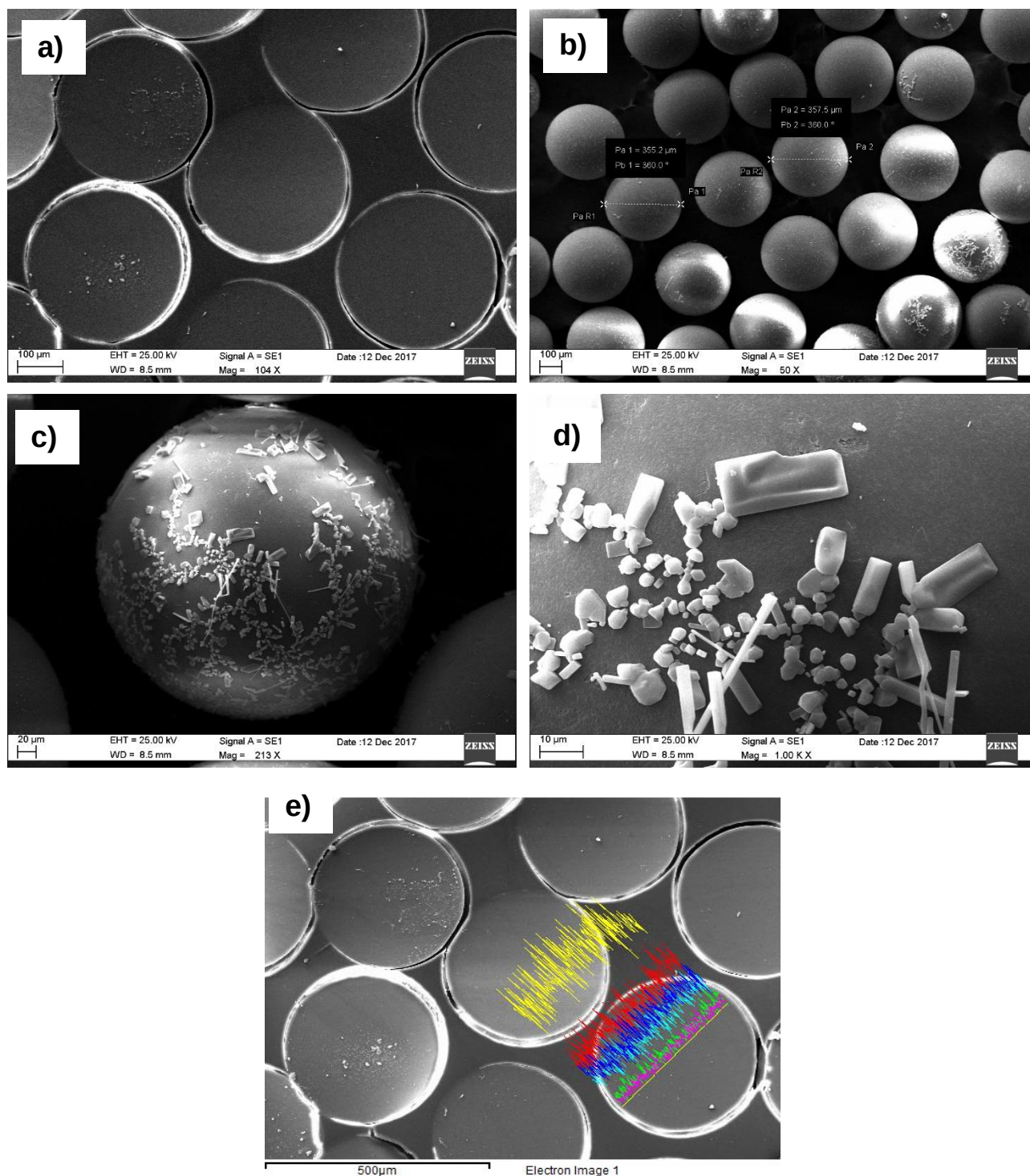


Figura 4.27 Análisis SEM para resina XUS 43605 cargada con ion cúprico a) Resina en probeta con corte transversal b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 356,35 μm) c) Imagen superficial de la resina d) Zoom 1,23 KX sobre la superficie de la resina, presencia de cristales e) Presencia de elementos en el interior de la resina ● Cloro ● Carbono ● Azufre ● Cobre ● Oxígeno ● Hierro

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.19 Análisis de cristales sobre la superficie de la resina XUS 43605 cargada con ion cúprico (Análisis a Figura 4.27 d))

Elemento	% en peso máximo	% en peso mínimo
C	53,04	41,96
O	2,82	2,82
Na	43,03	19,86
Cl	59,42	21,89
Cu	6,64	3,07

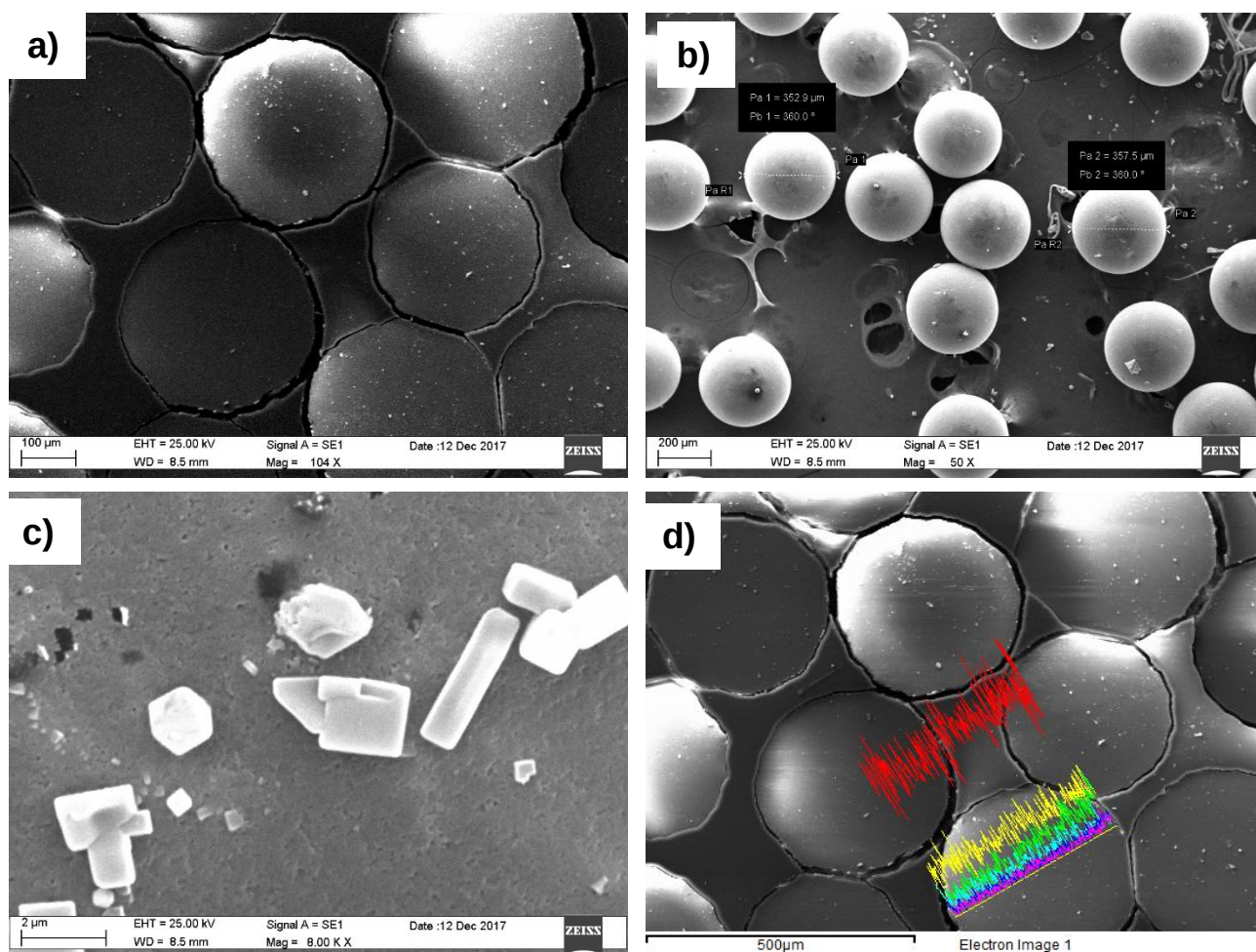


Figura 4.28 Análisis SEM para resina XUS 43578 cargada con ion cúprico a) Resina en probeta con corte transversal b) Diámetro de resina (Diámetro promedio 355,2 μm) c) Imagen superficial de la resina, presencia de cristales d) Presencia de elementos en el interior de la resina ● Cloro ● Cobre ● Carbono ● Aluminio ● Hierro ● Oxígeno

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Tabla 4.20 Análisis de cristales sobre la superficie de la resina XUS 43578 cargada con ion cúprico (Análisis a Figura 4.28 c))

Elemento	% en peso máximo	% en peso mínimo
C	45,05	37,54
O	5,20	2,14
Na	36,48	14,22
Cl	55,34	26,62
Cu	17,16	7,29

Para la realización del análisis SEM a las resinas cargadas con ion cúprico, fue necesario elaborar probetas de las resinas en caliente ya que se debía contar con una perspectiva clara de su interior, tal como se muestra en la Figura 4.27 a) y Figura 4.28 a). Junto a ello, se realizaron observaciones a las superficies de las resinas en estudio, comenzando con la medición del diámetro de cada una de ellas con el objetivo de analizar si es que se produce un aumento de éste cuando las resinas se encuentran cargadas con el ion cúprico, los resultados se presentan en la Figura 4.27 b) y Figura 4.28 b) para la resina XUS 43605 y XUS 43578, respectivamente. Como se puede apreciar, para la primera resina se obtiene un diámetro promedio de 356,35 μm , mientras que para la segunda es de 355,2 μm y comparando con los valores obtenidos cuando la resina se encontraba libre de cobre, se puede decir que el diámetro de las perlas sigue constante; sin embargo, es importante recordar que para la realización del análisis SEM, las resinas deben encontrarse totalmente libres de agua por lo que el diámetro de la perla al momento del análisis no debería verse afectado.

Por otra parte, fue posible detectar la presencia de cristales en la superficie de ambas resinas, tal como se observa en la Figura 4.27 c) y Figura 4.27 d) para la resina XUS 43605 y en la Figura 4.28 c) para la resina XUS 43578. Dichos cristales fueron analizados y los resultados se presentan en la Tabla 4.19 y Tabla 4.20, en donde es posible ver que los elementos que se encuentran en mayor proporción son sodio y cloro, por lo que se podría concluir que los cristales presentes corresponden principalmente a NaCl.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

A partir de las probetas elaboradas, se realizó una lectura de los elementos que se encuentran al interior de las resinas, tal como se muestra en la Figura 4.27 e) y Figura 4.28 d). Para el caso de la resina XUS 43605 (Figura 4.27 e)), se puede apreciar que el elemento que se encuentra en mayor cantidad es el cloro a pesar de que en los análisis químico a las muestras líquidas no se presentó variación en la concentración de este elemento, lo anterior se debe a que se detectó presencia de ion cloruro en las resinas bajo su condición “virgen”, es decir, que este elemento se encuentra presente en la estructura de las resinas desde su fabricación. También se observa la presencia de carbono, sulfuro, oxígeno, hierro y cobre al interior de la resina, una situación similar se presenta para la resina XUS 43578 (Figura 4.28 d).

Es importante destacar que los elementos presentes al interior de ambas resinas, específicamente el ion de cobre se encuentra distribuido de manera uniforme a lo largo del diámetro de las resinas, por lo que no sería posible asociar el proceso de intercambio iónico en estudio al modelo del núcleo recesivo sin reaccionar.

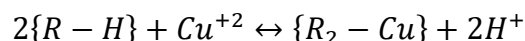
Es necesario enfatizar que la presencia de carbono se debe a que este elemento es parte fundamental de la matriz polimérica de las resinas en estudio.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se estableció que para ambas resinas en estudio, resina XUS 43605 y resina XUS 43578, las mejores condiciones de operación son: un tiempo de trabajo de 3 horas, una velocidad de agitación de 300 rpm, una temperatura de operación de 25[°C] y un pH en solución de 2.

Las resinas analizadas presentan una alta selectividad para el ion de cobre por sobre el ion de hierro, aumentando su selectividad a medida que aumenta la concentración de hierro en solución, esto se debe principalmente a las características técnicas de las resinas en estudio.

Mediante el consumo de NaOH en los diversos pH analizados, fue posible validar la reacción de intercambio iónico, la cual se presenta a continuación:



Se estudio la comparación entre los datos experimentales y dos modelos cinéticos de amplio uso: modelo de pseudo primer orden de Lagergren y modelo de pseudo segundo orden, determinando que el proceso de intercambio iónico en estudio se encuentra representado por el modelo de pseudo primer orden de Lagergren.

Se observó que el variar la intensidad de agitación dentro del sistema no afecta la extracción de cobre, por lo que fue posible determinar que este tipo de proceso es independiente de la transferencia de masa en el seno de la solución, por lo que el control difusional en el seno de la solución queda descartado. Se analizó el efecto de la temperatura sobre el proceso, determinando que un cambio en las temperaturas de operación no afecta la extracción de cobre, sugiriendo la ausencia de un mecanismo de control químico. Además, se obtuvo que la energía de activación para la resina XUS 43605 es de 1 [Kcal/mol], mientras que para la resina XUS 43578 es de 5 [Kcal/mol]. Con toda esta información adquirida, fue posible determinar que la etapa controlante para el proceso de intercambio iónico en estudio es la difusión de iones al interior de la resina.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Se elaboraron isotermas de extracción para cada una de las resinas; comparando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Lineal, estableciendo que el tipo de isoterma que representa de mejor manera los datos experimentales sería el modelo lineal presentado una correlación de 0,95 para la resina XUS 43605 y de 0,97 para la resina XUS 43578.

En cuanto al comportamiento de las resinas bajo diferentes concentraciones de cloruro, fue posible concluir que al aumentar la concentración de cloruro en solución se produce un aumento del complejo CuCl^+ y una disminución del ion cúprico, afectando la extracción de cobre. Se postula que este comportamiento puede afectar a las isotermas de extracción establecidas, debido a que si se produce un aumento en la concentración de cloruro en solución, la recta se desplazara hacia abajo ya que se ocasiona una disminución en la extracción del elemento de interés.

Para las pruebas columnares, se concluye que para la resina XUS 43605 el punto de ruptura se alcanza cuando se tiene un bed volume de 20 lo cual ocurre aproximadamente a los 40 minutos de experimentación con una concentración de cobre en solución de 0,03 [g/L]. Durante la etapa de elución, la descarga de la resina alcanza una concentración máxima de cobre de 18 [g/L] aproximadamente, demostrando que se puede obtener una alta concentración de cobre en un volumen pequeño desde una solución de gran volumen y baja concentración. Con respecto a la resina XUS 43578, se determina que el punto de ruptura se alcanza con un bed volume de 15 lo que ocurre aproximadamente a los 35 minutos de experimentación con una concentración en solución de 0,06 [g/L]. Debido a que no fue posible realizar la etapa de elución, no se presentan mayores resultados. Considerando toda la información adquirida, se concluye que la resina XUS 43605 es la más adecuada para la extracción y reextracción de cobre.

Se analizo el comportamiento de cloruro en solución durante la etapa de carga, encontrándose que no existe una variación considerable de dicho elemento, por lo que se puede concluir que el ion cloruro no presenta interferencia en los procesos de extracción. Un detalle importante que se presenta en las fotografías del análisis SEM, es que existe presencia de cloruro en la superficie de las resinas cuando éstas aún no han sido

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

utilizadas, razón por la cual se cree que el cloruro no produce daños en la estructura de las resinas.

Mediante el análisis SEM, fue posible concluir que el proceso de intercambio iónico en estudio no es representado por el modelo de núcleo recesivo sin reaccionar, debido a que el ion de cobre se encuentra distribuido de manera uniforme a lo largo del diámetro de la resina.

Finalmente, tras el trabajo y análisis realizado es posible comprobar la hipótesis de este trabajo de titulación, ya que podría ser posible el reemplazo del proceso de extracción por solvente por el uso de resinas de intercambio iónico para tratar un PLS proveniente de una lixiviación clorurada. Respecto a los cristales de NaCl presente en la superficie de las resinas cargadas, es necesario realizar un lavado de mayor flujo o por un mayor tiempo para lograr disolver dichos cristales, logrando evitar la presencia de cloruro en la solución de descarga producto de la elución.

Recomendaciones:

- Estudiar mayores concentraciones de cobre para determinar su capacidad máxima de carga e isothermas de extracción.
- Estudiar el efecto del lavado de la resina antes de la etapa de elución

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adrem. (2014). *Adrem, Soluciones de Ingenieria en tratamientos de agua*. Recuperado el 14 de Julio de 2016, de <http://www.adremcorp.com/servicios/sistemas-de-intercambio-ionico/>
- Arica, K. O. (2009). *Cyber tesis*. Obtenido de Tesis: Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico en la compañía minero aurífera Santa Rosa S.A: http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/801/1/ortega_ak.pdf
- Arístides Urdaneta, I. A. (1998). Ion exchange of the Na⁺ -Ag⁺ -Cl-system in a fixed bed of Dowex 50W resin. 10.
- Cano, J. c. (1997). *Biblioteca digital*. Recuperado el 25 de Junio de 2016, de Tesis: Adsorción de plata en resinas de intercambio iónico a partir de soluciones de bromuro: <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=8883>
- Chamorro, A., & Sánchez, R. (2012). Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de buenos aires en el departamento del Cauca en Colombia. *Revista de ciencias*. Obtenido de http://revistaciencias.univalle.edu.co/volumenes/vol_16/RSanchez.pdf
- Chemistry, R. S. (Enero de 2018). *Chem spider*. Obtenido de <http://www.chemspider.com>
- Cifuentes, M. (2013). A comparative study of ion exchange process for the extraction of antimony. *Proceedings of copper*, 453.
- Conama, G. d. (20 de Agosto de 2008). *Biblioteca digital*. Obtenido de Tratamiento de Impurezas en ánodos y cátodos de división Codelco Norte: http://bibliotecadigital.ciren.cl/bitstream/handle/123456789/6808/CONAMA-HUM0859_v1.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- CONAMA, G. d. (2011). *SINIA*. Obtenido de TECNOLOGÍAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA ACONDICIONAMIENTO Y TRATAMIENTO DE AGUAS: http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_18.pdf

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

- Dada A.O, O. A. (2012). *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{+2} unto phosphoric acid modified rice husk*. Obtenido de <https://pdfs.semanticscholar.org/9da4/648925199ce9659969c7d3a5fb4e895426a9.pdf>
- Domic. (2009). Capítulo 1: Hidrometalurgia. En E. Domic, *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones* (Vol. 1, págs. 3 -10).
- Domic. (2009). Capítulo 13: Intercambio ionico con resinas solidas -IX. En E. Domic, *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones* (Vol. 1, págs. 384-443).
- Dorfner, K. (1991). Ion Exchangers. New York: Walter de Gruyter Berlin.
- DOW. (s.f.). *Dow, water y process solutions*. Recuperado el Junio de 2016, de http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0050/0901b8038005017e.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02051.pdf&fromPage=GetDoc
- DOW. (s.f.). *Dow, Water y process solutions*. Recuperado el Junio de 2016, de http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_07c8/0901b803807c8488.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02437.pdf&fromPage=GetDoc
- Erol Pehlivan, T. A. (Octubre de 2005). The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} y Pb^{+2} from aqueous solution on.
- Escuela Nacional, d. C. (Julio de 2018). *Apuntes científicos*. Obtenido de <http://apuntescientificos.org/adsorcion-qbp.html>
- F. Parada, D. D. (2010). Evaluación de resinas de intercambio ionico para el control del hierro en soluciones de electroobtención de cobre. *Revista de Metalurgia*.
- F.Oyarzo. (2018). Remoción de iones metálicos divalentes desde soluciones acuosas diluidas, mediante esferas de alginatos. Tesis de Título. Valparaíso, Chile.

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

- Fragoza, O. O. (1999). *Biblioteca digital*. Recuperado el 20 de Junio de 2016, de Adsorción del complejo tiourea-plata en la resina de intercambio iónico diphonix: <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=1738>
- Garcia, R. I. (2011). *Biblioteca digital*. Recuperado el 22 de Junio de 2016, de Reducción de cloruros y dureza mediante intercambio iónico, en agua del pozo : <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=22193>
- Ho, Y. (Octubre de 1998). Pseudo-second order model for sorption processes. *ELSEVIER*.
- Ibañez, Juan Patricio. (2011). Material de apoyo audiovisual: Cinetica de intercambio ionico. Valparaiso, Chile.
- Ibañez, Juan Patricio. (2017). Apoyo audiovisual clases hidrometalurgia: Intercambio ionico. Valparaiso, Chile.
- Mineros, R. T. (2018). Chuquicamata: Refinería cierra el año con el más bajo rechazo catódico de su historia. *Revista Tecnicos mineros*, <http://www.revistatecnicosmineros.com/2016/01/chuquicamata-refineria-cierra-el-ano-con-el-mas-bajo-rechazo-catodico-de-su-historia/>.
- O.Abdelwahab. (2012). Removal of zinc ions from aqueous solutions using a cation exchange resin. *Elsevier*.
- Rando, J. M. (2010). *Universidad Politecnica de Catalunya. Barcelona Tech*. Obtenido de Estudio de la efectividad de una resina magnética de intercambio iónico para la reduccion de aniones y materia organica de las aguas del rio Llobregat: <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/10689>
- Sanchez, J. (2018). *Equilibrios quimicos*. Obtenido de Facultad de ciencias naturales y museo: http://www.fcnym.unlp.edu.ar/catedras/geoquimica/TP2012/Equilibrios_quimicos.pdf

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

Velásquez, L. (Marzo de 2009). The Kinetics of the dissolution of chalcopryrite in chloride media, Ph Tesis. Australia.

W.I Harris, J. S. (1992). The extraction of gold from cyanide solutions using moderate base polyamine ion exchange resins. *Science Direct*.

CAPÍTULO 7. ANEXOS

7.1. Protocolos experimentales

7.1.1. Determinación potenciométrica de cloruros

- En un vaso precipitado agregar alícuota de la muestra problema, según la concentración de cloruro a determinar. Esto se debe realizar en duplicado.
- En otro vaso de precipitado, colocar una solución de KNO_3 1M e instalar el puente de Agar-Agar conectándolo con el vaso que posee la muestra problema.
- Ubicar el electrodo de plata en el vaso de la muestra problema y el electrodo de referencia de calomelano en el vaso que contiene la solución de KNO_3
- Titular la solución problema con una solución de nitrato de plata, hasta que se produzca el mayor salto de voltaje.
- La concentración de cloruro se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{mg \text{ Cl}^-}{L_{\text{muestra}}} = \frac{A * N * 35,35 * 1000}{mL_{\text{muestra}}}$$

Donde, A corresponde a los mL de nitrato de plata consumidos durante la titulación y N se trata de la normalidad del nitrato de plata AgNO_3 .

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico

7.2. Imágenes de procedimientos experimentales

7.2.1. Experimentos batch



Figura 7.1 Experimentos Batch para ambas resinas en estudio (Resina XUS 43605, Resina azul; Resina XUS 43578: Resina verde)

7.2.2. Experimentos columnares



Figura 7.2 Sistema columnar utilizado en los experimentos columnares

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

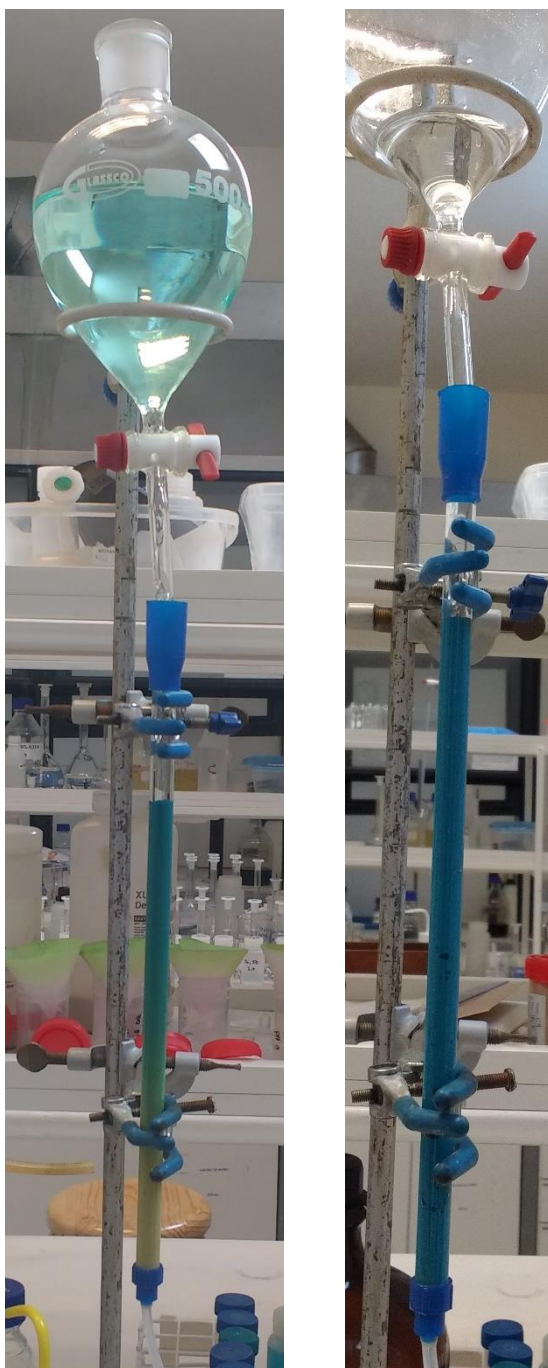


Figura 7.3 Etapa de carga para resina XUS 43605 en experimentos columnares

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico

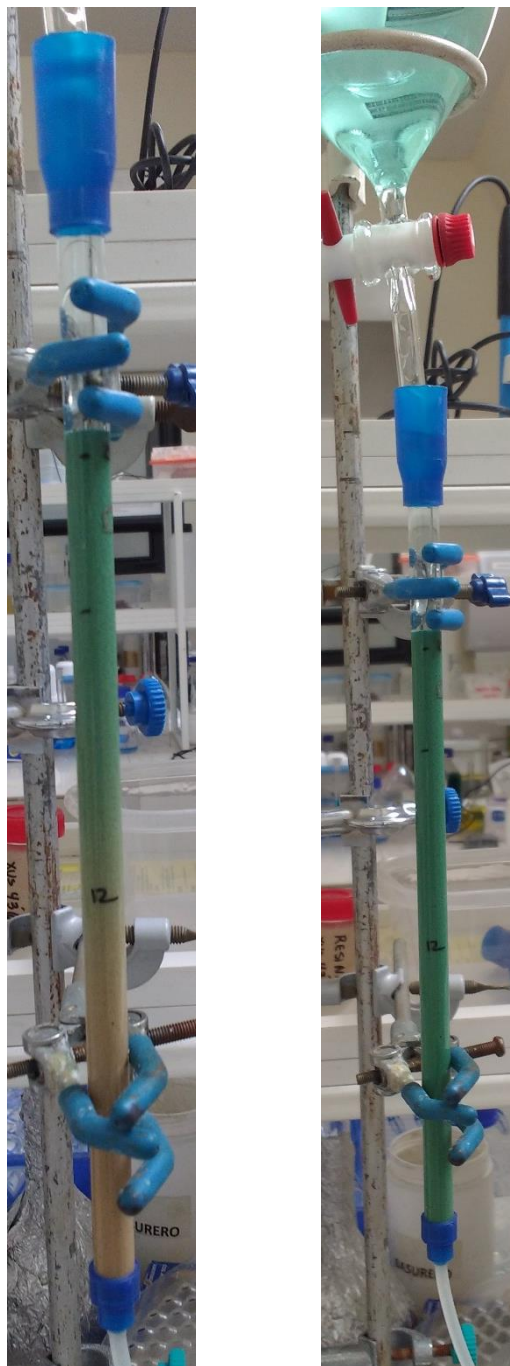


Figura 7.4 Etapa de carga para resina XUS 43605 en experimentos columnares

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante
resinas de intercambio iónico



Figura 7.5 Etapa de descarga para resina XUS 43605 en experimentos columnares

Concentración y purificación de iones cúpricos desde un PLS clorurado mediante resinas de intercambio iónico