

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**“ESTUDIO DE PRE-FACTIBILIDAD TÉCNICA
DE REMOCIÓN Y ELUCIÓN DE COBRE CON
ESFERAS DE ALGINATO”**

César Alfredo Álvarez Valencia

Profesor Guía:
Álvaro Aracena Caipa

2015

RESUMEN

En la actualidad, la industria minera libera efluentes desde sus procesos metalúrgicos, los cuales tienen concentraciones importantes de cobre y en donde estos efluentes van a dar a ríos. Estas aguas normalmente son usadas para regar sembrados e incluso consumida por seres vivos en los sectores rurales de nuestro país. Por lo anterior, en este trabajo de memoria se estudió el uso del proceso de remoción y elución de cobre mediante intercambio iónico con esferas de alginato. Esto es debido a que no se generarían residuos, el material biosorbente se puede regenerar, la remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como biosorbentes no son costosos. Las esferas de alginato, en general, tienen una gran área específica, debido al reticulado, y que al ponerse en contacto con una solución rica de iones de cobre, atrapan químicamente uno o más metales. Con esto se obtiene la esfera cargada con el metal o con un complejo del metal. Luego, se usa una solución de ácido sulfúrico, mediante la cual se descargan los iones de cobre y se regeneran las capacidades extractivas de las esferas. Los objetivos específicos fueron evaluar el efecto del pH, tiempo, capacidad de carga del alginato, temperatura y agitación en la remoción de cobre con esferas de alginato, como también los modelos tanto cinéticos como para la concentración en equilibrio de cobre. Mientras que para la elución de cobre los objetivos específicos fueron evaluar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico, temperatura y utilización de distintos ácidos. Las pruebas estándar de remoción se realizaron en un reactor batch (vaso precipitado de 500 mL), el cual contenía 400 mL de la solución de cobre diluida, se controlaban las variables experimentales (pH, temperatura, agitación, concentración inicial de Cu) y finalmente se agregaban los 80 mg de PDAB (esferas protonadas secas de alginato, en inglés) dando comienzo a la prueba experimental respectiva. Las pruebas estándar de elución se realizaron en un reactor batch (vaso precipitado de 500 mL), el cual contenía 400 mL de solución ácida diluida, a una agitación constante de 300 RPM por 120 minutos, los tiempos de toma de muestras fueron: 0, 7, 15, 30, 45, 60, 75 y 120 minutos, se controlaban las variables a analizar (concentración de ácido, temperatura y ácido a utilizar) y finalmente se agregaba el PDAB cargado con $20.79 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ de Cu dando comienzo a las pruebas de elución respectivas. Se concluyó que la remoción de cobre está influenciada por la basicidad de la solución obteniéndose un valor de remoción de $100.50 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ de alginato para un

pH= 5, como también por el tiempo de la remoción, alcanzando el equilibrio a los 120 minutos y un valor máximo de $95.45 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para una concentración de cobre inicial de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ y un tiempo de 360 minutos. Además se concluye que el modelo cinético de Lagergren se ajustó a los datos experimentales dejando en claro que el mecanismo que rige la remoción es la difusión intraparticular. Respecto a la concentración en equilibrio de cobre, para una concentración inicial de $500 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ con un pH= 5 se obtienen valores de remoción de $260 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, el modelo que se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir concluyendo que las moléculas se intercambian en la superficie del alginato. Se concluyó además que un aumento en la temperatura aumenta la remoción de cobre alcanzándose valores para una temperatura de trabajo de 70°C una remoción de $98.08 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$. El aumento de la remoción a medida que se incrementaba la temperatura fue descrito por Arrhenius entregando valores de energía de activación de $7.30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ concluyendo que predomina la interacción física del proceso y la rapidez del mismo. Para la agitación se alcanza el equilibrio a una agitación de 100 RPM, mientras que los mejores resultados se obtienen para una agitación de 400 RPM con un valor de remoción de $103.95 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, la agitación disminuye la capa de Nernst favoreciendo el intercambio iónico. Con respecto al proceso de elución, se observó que un aumento en la concentración de ácido sulfúrico aumentó la elución de cobre alcanzando valores de 93.75% para una concentración de 0.0153 M. Por otro lado, un incremento de la temperatura, incrementó progresivamente la elución de cobre, alcanzando valores de 98.08% para una temperatura de 60°C . Finalmente respecto al ácido utilizado los mejores resultados se obtuvieron con el ácido perclórico con un valor de elución de 86.84%, mientras que el ácido sulfúrico alcanza un 76.92% de elución para una concentración de 0.0056 M.

Con el estudio de esta memoria sobre remoción y elución, fue posible concluir la alternativa de realizar a futuro pruebas en columnas de intercambio iónico, llevando a cabo las pruebas de remoción y elución de forma continua. Para cumplir con este objetivo se recomienda a la empresa minera realizar una ingeniería conceptual, que cuente con los siguientes propósitos: Reutilizar el ácido sulfúrico ocupado en las columnas de IX, la cual provenga directamente desde la planta de ácido de una fundición, para que así se puedan disminuir los costos en la compra del reactivo. En segundo lugar se debe detallar que el ácido sulfúrico y las esferas de

alginate que se proporcionen en las pruebas en columna de IX, se pueden reutilizar cíclicamente debido a las capacidades regenerativas. Por último, se debe destacar que con esta alternativa de tratamiento de cobre en columnas, se podrán tratar las aguas residuales promoviendo la razón social de las empresas mineras como también su compromiso con el medio ambiente tanto en el mercado nacional como internacional.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.1.1 OBJETIVO GENERAL | 3 |
| 1.1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS | 3 |
| CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE | 4 |
| CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO | 9 |
| 3.1 INTERCAMBIO IÓNICO | 9 |
| 3.1.1 INTERCAMBIADORES IÓNICOS | 11 |
| 3.1.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO | 11 |
| 3.1.3 REACCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO ENTRE COBRE Y PDAB..... | 15 |
| 3.2 ISOTERMAS DE EQUILIBRIO | 16 |
| 3.2.1 TERMODINÁMICA DE INTERCAMBIO IÓNICO | 17 |
| 3.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE UN SISTEMA DE INTERCAMBIO IÓNICO | 19 |
| 3.3 MECANISMO DE INTERCAMBIO IÓNICO | 24 |
| 3.3.1 ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD DEL PROCESO | 26 |
| 3.3.2 ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH Y TEMKIN..... | 27 |
| 3.3.3 MODELOS CINÉTICOS..... | 28 |
| 3.4 ESTUDIO CINÉTICO-ECUACIÓN DE ARRHENIUS..... | 30 |
| 3.5 ESTUDIO TERMODINÁMICO-DIAGRAMA DE POURBAIX | 31 |
| 3.6 CARACTERIZACIÓN DE ALGINATO | 32 |
| 3.6.1 ESTRUCTURA..... | 32 |
| 3.6.2 PROPIEDADES DEL ALGINATO | 33 |
| 3.6.3 OTRAS PROPIEDADES DEL ALGINATO | 34 |
| CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL | 35 |
| 4.1 REACTIVOS | 35 |
| 4.1.1 PROCESO DE REMOCIÓN DE COBRE..... | 35 |
| 4.1.2 PROCESO DE ELUCIÓN DE COBRE | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2 EQUIPO EXPERIMENTAL | 36 |
| 4.3 PREPARACIÓN EXPERIMENTAL | 37 |
| 4.3.1 PREPARACIÓN DE ESFERAS DE ALGINATO PDAB | 37 |
| 4.3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DILUIDAS DE COBRE | 38 |
| 4.3.3 PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE CARGADO CON COBRE | 38 |
| 4.3.4 PREPARACIÓN DE LOS DIFERENTES ÁCIDOS PARA LA ELUCIÓN..... | 38 |
| CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 39 |
| 5.1 DIAGRAMA DE POURBIAX | 39 |
| 5.2 ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE COBRE | 41 |
| 5.2.1 EFECTO DEL pH EN LA REMOCIÓN DE COBRE..... | 41 |
| 5.2.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA REMOCIÓN DE COBRE..... | 43 |
| 5.2.3 CAPACIDAD DE CARGA DEL PDAB | 49 |
| 5.2.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REMOCIÓN DE COBRE | 53 |
| 5.2.5 EFECTO DE LA AGITACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COBRE | 57 |
| 5.3 ESTUDIO DE LA ELUCIÓN DE COBRE..... | 59 |
| 5.3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO | 59 |
| 5.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO EN LA ELUCIÓN DE COBRE | 60 |
| 5.3.4 COMPARACIÓN DE DIFERENTES ÁCIDOS EN LA ELUCIÓN | 62 |
| CONCLUSIONES | 64 |
| BIBLIOGRAFÍA | 67 |
| ANEXOS..... | 70 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Reactivos utilizados con su respectiva pureza y procedencia | 35 |
| Tabla 2. Resultado cálculo modelos cinéticos para diferentes concentraciones inicial de Cu .. | 48 |
| Tabla 3. Parámetros calculados al ajustar los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin | 52 |
| Tabla 4. Resultado cálculos para modelo cinético Lagergren para diferentes temperaturas | 55 |
| Tabla 5. Parámetros termodinámicos del proceso de intercambio iónico | 57 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Modelo de la esponja para representar un intercambiador iónico, a la izquierda se tiene el caso de un intercambiador catiónico y a la derecha el de uno aniónico | 10 |
| Figura 2. Descripción esquemática de los procesos de; (a) absorción, (b) adsorción y (c) intercambiador iónico | 11 |
| Figura 3. Modelos estructurales de resinas; (a) tipo gel, (b) macroporosas, (c) isoporosas y (d) peliculares..... | 14 |
| Figura 4. Isotermas de intercambio iónico | 16 |
| Figura 5. Etapas del mecanismo de difusión en el proceso de intercambio iónico..... | 25 |
| Figura 6. <i>Macrocystis pyrifera</i> , XII región, Chile | 32 |
| Figura 7. Los cartones superior e inferior representan las cadenas de polisacárido, mientras que los huevos representan a los átomos de calcio | 34 |
| Figura 8. Equipo experimental para las pruebas de remoción y elución. (1) Agitador magnético, (2) Barra magnética, (3) Vaso precipitado 500 mL, (4) Electrodo, (5) pH-metro, (6) Termocupla..... | 36 |
| Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-S-H ₂ O a 25°C. [Cu] = 23 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | 39 |
| Figura 10. Concentración de Cu en función del pH..... | 41 |
| Figura 11. Remoción de cobre por gramo de alginato en función del pH..... | 42 |
| Figura 12. (A) remoción de Cu en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales. (B) consumo de NaOH en función del tiempo | 44 |
| Figura 13. (A) Pseudo segundo orden. (B) Modelo cinético Lagergren Pseudo primer orden para la remoción de cobre, representado linealmente a 17°C, con una concentración inicial de 23, 30 y 40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | 47 |
| Figura 14. Capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu | 49 |
| Figura 15. Modelo Langmuir para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5 | 50 |
| Figura 16. Modelo Freundlich para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5 | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. Modelo Temkin para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5 | 51 |
| Figura 18. Remoción de Cu en función de la temperatura..... | 54 |
| Figura 19. Modelo Lagergren a diferentes temperaturas: 10, 17, 50 y 70°C | 55 |
| Figura 20. $\ln k$ en función de $1000/T$ (K) | 56 |
| Figura 21. Remoción de Cu en función de la agitación..... | 58 |
| Figura 22. Elución de Cu en función de la concentración del ácido sulfúrico | 59 |
| Figura 23. Elución de Cu en función de la temperatura | 61 |
| Figura 24. Elución de Cu en función de diferentes ácidos | 62 |

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

El cobre es el principal producto dentro del proceso de obtención y producción de cobre de la minería chilena. Dentro del procesamiento de este metal, una parte de este es liberado en las aguas residuales de los procesos metalúrgicos las cuales van a dar a ríos. Estas aguas normalmente son usadas para regar sembrados e incluso consumida por seres vivos en los sectores rurales de nuestro país. Las exposiciones de largo período al cobre como también el consumo de estas aguas contaminadas es peligroso debido a la acumulación progresiva de este metal en nuestro organismo, ya que pueden: irritar la nariz, la boca, los ojos, causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos, indigestión, daños al hígado, a los riñones, incidencia en enfermedades coronarias e incluso provocar la muerte^[1-2,7].

Existen varias alternativas para el tratamiento del agua proveniente de efluentes industriales con el fin de disminuir la concentración de Cu (II), entre ellas: La precipitación química, la cual se realiza por medio de óxido de magnesio, fosfato ácido de sodio, carbonato de sodio o con cal, si bien estos reactivos son baratos y generan grandes volúmenes de lodos los cuales son aplicables a la recuperación de suelos, estos reactivos son perjudicial para la salud de los seres humanos^[8-9]. Otra alternativa de tratamiento es la dilución, pero el gasto de agua como el costo de esta son muy elevados para la implementación de esta metodología. También existe la recuperación de cobre por sustitución de metales, los metales que se utilizan son el zinc, hierro o el aluminio, es económicamente viable, pero a pesar que las reacciones de sustitución de metales recuperan el cobre que se deposita, dejan residuos líquidos de los otros metales que no están permitidos en la legislación chilena y que es necesario tratar o gestionar correctamente. Otro método es la inertización, que consiste en añadir cemento, silicato de sodio, o una mezcla de ambos, a la disolución que contiene cobre, esta mezcla solidifica y en algunos casos se vuelve inerte, el mayor inconveniente es el costo involucrado como también el volumen del sólido producido y la necesidad de encontrarle un uso adecuado^[9]. Otra forma de remover iones de Cu (II) es el proceso denominado intercambio iónico, los iones de cobre son removidos debido al intercambio con los iones de la resina que son menos peligrosos, pero el capital necesario es muy elevado al igual que el costo de operación. La extracción por solvente remueve iones de cobre desde soluciones acuosas con agentes quelantes en solventes no polares^[12], pero tampoco es una opción económicamente viable. Por último está la

biosorción de Cu (II), por medio de microorganismos, la cual es un proceso que utiliza biomasa viva o muerta, para retirar o inmovilizar estos iones metálicos de un medio líquido o sólido, este proceso se realiza a través de mecanismos físico-químicos como la adsorción o el intercambio iónico. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas y enlazadas por diferentes mecanismos^[10-11].

La preocupación por disminuir las emisiones de contaminantes producida por la industria minera ha ido en ascenso en los últimos años, así como también la rigurosidad de las medidas medioambientalistas, tanto como de gases como también a las de material particulado presente en las aguas. Es por esto la importancia de encontrar un método económico, efectivo, rápido y que no afecte el proceso minero-metalúrgico para la recuperación de Cu (II). Sin embargo, las concentraciones de este ión presentes en las aguas residuales son muy bajas, por lo que los procesos anteriormente nombrados se comportan en su mayoría ineficientes, a excepción del proceso de biosorción, ya que no genera residuos, el material biosorbente se puede regenerar, la remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como biosorbentes no son costosos^[10-11].

Es por esto, que este trabajo de memoria está enfocado a establecer los parámetros necesarios para realizar la remoción de iones cúpricos en bajas concentraciones con un biosorbente llamado esferas protonadas secas de alginato (PDAB en inglés), como también la elución de Cu (II) desde PDAB para comprobar la regeneración de este biosorbente para una posterior reutilización.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar las variables que afectan en la remoción y elución del ión Cu (II) utilizando esferas protonadas secas de alginato desde soluciones muy diluidas

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener el efecto del pH en la remoción de Cu (II).
- Analizar la influencia del tiempo en la remoción de Cu (II).
- Utilizar un modelo cinético que represente la influencia del tiempo en la remoción de Cu (II).
- Identificar la capacidad de carga del PDAB.
- Utilizar un modelo que represente la concentración en equilibrio de Cu (II) para la capacidad de carga del PDAB.
- Determinar el impacto de la temperatura en la remoción de Cu (II).
- Realizar un análisis cinético y termodinámico del impacto de la temperatura en la remoción de Cu (II).
- Obtener el efecto de la agitación en la remoción de Cu (II).
- Determinar la importancia de la concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en la elución de PDAB con Cu (II).
- Analizar el cambio de la temperatura de trabajo en la elución con Cu (II).
- Comparar diferentes ácidos en la elución de iones de cobre desde PDAB.

CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

A continuación se presentan los estudios previos realizados por diferentes autores sobre la remoción y elución de Cu (II) con diferentes biosorbentes, como también estudios asociados a la utilización de PDAB.

Y. Ho and G. Mckay^[13]. Estudiaron la adsorción de colorantes e iones de cobre con biosorbentes. El biosorbente que utilizaron fue el musgo “sphagnum”.

La preparación del biosorbente para la realización de las pruebas experimentales fue secarlo a 105°C por 24 horas y posteriormente lo filtraron. La variable que analizaron fue el efecto de la concentración inicial de Cu en la solución. Las pruebas experimentales se realizaron en matraces cerrados de 500 mL (pruebas batch), a un pH constante ajustado con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, a una velocidad constante de agitación de 100 RPM. Finalmente las muestras fueron tomadas a tiempos determinados: 10, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos. Posteriormente analizadas por absorción atómica. Los resultados fueron los siguientes: para una concentración inicial de Cu de 25, 50, 100 y 200 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$, la remoción fue de 5.75, 8.87, 12.4 y 14.3 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$, respectivamente. Los autores concluyeron que la remoción del ión Cu, está directamente relacionada con el tiempo, debido a que los mejores resultados para las diferentes concentraciones iniciales de Cu se obtuvieron a los 120 minutos. Además aprueban la utilización de biosorbentes, en este caso el musgo “sphagnum”, debido a que remueve concentraciones bajas de Cu.

E. Cochrane et al^[14]. Compararon biosorbentes de bajo costo con absorbentes comerciales para la eliminación de cobre en medios acuosos. Los biosorbentes de bajo costo utilizados fueron: caparazón de cangrejo, la macroalga “fucus vesiculosus” y turba. Mientras que los absorbentes comerciales fueron carbón activado y resinas de intercambio iónico.

Para la preparación de los biosorbentes, estos fueron lavados con agua desionizada, secados a diferentes temperaturas por un día o más y posteriormente tamizados para obtener un tamaño uniforme entre 250 y 800 μm . Los autores realizaron pruebas cinéticas respecto a la solución acuosa. La concentración de Cu fue de 100 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ con sulfato de cobre, con un pH de trabajo de

no más de 4.2, se tomaron muestras a tiempos determinados hasta las 12 horas que duró la prueba experimental. El pH se mantuvo controlado con ácido clorhídrico 0.1 M e hidróxido de sodio 0.1 M. También analizaron el comportamiento del pH, con un pH inicial de 4.2 sin mantenerlo constante. Finalmente realizaron pruebas de capacidad a diferentes concentraciones de Cu, las concentraciones con las que se realizaron las pruebas experimentales fueron: 0, 100, 200, 300 y $400 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ a un pH constante de 4.2, una temperatura constante de 20°C y con 0.5 g de biosorbente o absorbente. Los resultados respecto a las pruebas cinéticas demostraron que la resina de intercambio iónico remueve un 99% del cobre en solución en 1 hora y un 93% las macroalgas en el mismo tiempo. Mientras que el carbón activado y el caparazón de cangrejo sólo removieron un 50% en 1 hora, y un 98.3 y 95.9% respectivamente en 12 horas. En relación a la turba sólo removi6 un 45% después de las 12 horas. Los resultados de las pruebas experimentales sobre el comportamiento del pH entregaron que algunos valores de pH aumentaron como los de las pruebas con caparazón de cangrejo, el carbón activado y las macroalgas (7.1, 6 y 4.9 respectivamente), mientras que para el intercambio iónico y la turba disminuyeron a (2.6 y 3.2 respectivamente). En relación a las pruebas de capacidad de carga se obtuvieron las siguientes remociones ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$) máximas; para el caparazón de cangrejo un 79.4, macroalgas un 114.9 y para las resinas de intercambio iónico 71.4. Los autores concluyeron que la remoción de cobre desde soluciones diluidas está determinada por el tiempo de remoción, como también del pH de trabajo. También concluyeron que a medida que aumenta la concentración inicial de Cu el porcentaje del i6n removido disminuye. Finalmente aprueban la utilizaci6n de biosorbentes, poniendo énfasis en las condiciones de trabajo a utilizar, las cuales afectan en la eficiencia del biosorbente.

F. Xiao and J. Chang^[15]. Compararon biosorbentes con sorbentes inorgánicos para la eliminaci6n de Cu a partir de soluciones acuosas. Los sorbentes inorgánicos utilizados fueron na-montmorillonite, polvos de goetita y cenizas volantes, mientras que los biosorbentes fueron: hoja de árbol camella, lodo primario y aserrín de madera de pino.

La preparaci6n de los biosorbentes fue la siguiente: para la hoja de árbol camella, éstas fueron molidas, limpiadas con agua caliente y secada a 70°C, el lodo primario fue secado a 103°C y posteriormente molido. El aserrín de madera de pino fue molido, lavado con agua caliente y secado a 70°C los 3 biosorbentes fueron tamizados para alcanzar un tamaño entre 0.15 y 0.5

mm. Para las pruebas de remoción de Cu, hicieron una solución (2×10^{-6} a $2 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) de cobre a partir de nitrato de cobre hexahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), poniéndola en contacto con 10 mg de biosorbente o sorbente. Las pruebas experimentales se realizaron en un matraz (reactor batch) de 250 mL con 100 mL de la solución de Cu. A una temperatura constante de 25°C con una agitación constante de 225 RPM y un pH constante de 5.6. También realizaron pruebas de elución, para el proceso de carga de los biosorbentes y sorbentes utilizaron 100 mL de Cu con una concentración de $5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 10 mg de sorbentes y biosorbentes dependiendo de la prueba experimental, por 24 horas, a una temperatura constante de 25°C y una velocidad de agitación de 225 RPM. Posteriormente el biosorbente o sorbente fue secado a 70°C . Luego se realizó la elución con 100 mL de ácido clorhídrico con una concentración de $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ por 24 horas con una agitación constante de 225 RPM. Los resultados para la remoción fueron los siguientes: para la na-montmorillonita $33.3 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, cenizas volantes $18.8 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, polvo goetita $10.3 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, hojas de árbol camella $47.6 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, aserrín de madera de pino $22.6 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y el lodo primario $41.7 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$. Para la elución los resultados fueron: para la na-montmorillonita 76%, cenizas volantes 40%, polvo goetita 42%, hojas de árbol camella 95%, aserrín de madera de pino 38% y para el lodo primario un 83%. Los autores concluyeron que los biosorbentes obtienen mejores resultados tanto para la remoción como para la elución de Cu en concentraciones bajas, respecto a los sorbentes inorgánicos.

Respecto a trabajos realizados con PDAB A. Hassan et al^[16]. Realizaron un estudio comparativo respecto a la remoción de azul de metileno con perlas de alginato de calcio versus carbón activado y una combinación de ambas.

Para la preparación del alginato de calcio prepararon dos soluciones, la primera compuesta por un 1% de alginato y otra con un 3% de cloruro de calcio (NaCl). La solución de alginato se adicionó por goteo a la solución de cloruro de calcio, posteriormente fue lavado y secado. La preparación combinada, es decir alginato con carbón activado, se realizó con 2 g de carbón activado en 100 mL de agua destilada y mezclado con 200 mL ($1\% \frac{\text{peso}}{\text{volumen}}$) con alginato de sodio. Finalmente 50 mL de la solución fueron agregados a una solución de cloruro de sodio, luego lavada y finalmente secada. Los autores realizaron pruebas de efecto de pH,

concentración de adsorbente y efecto de la temperatura. Las pruebas experimentales fueron realizadas en un reactor batch de 100 mL por 24 horas. Los pH analizados fueron de 2 a 12 a una temperatura constante de 20°C, para la variación de adsorbentes las concentraciones trabajadas fueron de 1 a 10 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ con 75 mL de azul de metileno con una concentración de 1000 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ a 20°C y un pH constante de 7.5, para la variación de temperatura se trabajaron con 20 y 40°C. Para los resultados de pH el mejor resultado se obtuvo con un pH de 12 con carbón activado un 86% y el más bajo con alginato, un 75% de remoción. Para la concentración de adsorbente se obtiene un 95% de remoción con una concentración de 10 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ para el carbón activado. Finalmente para el efecto de la temperatura la remoción disminuyó a medida que aumentaba. Los autores concluyeron que la remoción de azul de metileno está completamente ligada a la variación del pH, como también que a medida que se aumenta la concentración de adsorbente en la solución el porcentaje de remoción aumenta considerablemente y finalmente que un aumento de la temperatura desfavorece la remoción de azul de metileno.

J. Ibañez and Y. Umetsu^[5]. Estudiaron la remoción de metales pesados con PDAB, los metales pesados que analizaron fueron: Cobre, níquel, cobalto y zinc.

Para la preparación del alginato se puso en contacto 0.1 L de solución de alginato al 2% $\frac{\text{peso}}{\text{volumen}}$, luego esta solución se homogenizó con 0.5 L de cloruro de sodio con una concentración de 50 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Este mismo procedimiento se realizó también pero con cloruro de bario (BaCl₂). Luego el alginato entrecruzado respectivamente con bario y sodio se protonó con ácido nítrico 1 M y finalmente fue lavado y secado a temperatura ambiente. Las pruebas experimentales que realizaron los autores se llevaron a cabo con 20 mg de alginato, en un reactor batch de 200 mL de capacidad por 24 horas, a una temperatura constante de 20°C y una velocidad de agitación constante de 120 RPM. La cantidad de iones disueltos en las diferentes pruebas experimentales fue de 0.4 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Los autores analizaron la influencia del pH con PDAB entrecruzado tanto con cloruro de sodio como con cloruro de bario. Estudiaron la absorción del ión Cr⁺³ desde soluciones muy diluidas con PDAB, estas pruebas se realizaron en un reactor batch con 400 ml de solución, 80 mg de PDAB, 20 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ de cromo, con un pH constante controlado con hidróxido de sodio, por 300 minutos, con una velocidad de agitación

constante de 300 RPM. Para los resultados de pH los mejores resultados de remoción se obtuvieron con el cobre con $78 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ a un pH de 3.2. Los autores concluyeron que entrecruzar el alginato con cloruro de bario o cloruro de sodio no afecta en la eficiencia del PDAB, como también que la remoción del ión Cr^{+3} es producto de un intercambio iónico que se produce en la reacción involucrada a continuación.



Respecto a estudios de elución, se encuentra una escasa bibliografía, sin embargo, P. Navarro et al^[17]. Estudiaron a nivel de laboratorio, la adsorción y desorción de oro utilizando la resina de intercambio iónico amberlite IRA-410 en medio tiosulfato-amoniaco.

Los ensayos se realizaron en un reactor agitado, manteniendo constante la temperatura en 25°C y con una razón de volumen de disolución/masa de resina de $833,3 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$ durante 3 horas. Las variables evaluadas fueron la siguientes: pH de 9 a 11, concentración de tiosulfato de 0 a 0.5 M, concentración de amoniaco de 0 a 0.5 M y selectividad frente al ión cúprico. De los resultados obtenidos es posible destacar que la adsorción de oro fue rápida, la presencia de tiosulfato desfavoreció fuertemente la adsorción y la presencia de amoniaco, en cambio no la afectó mayormente. El cobre que en cierta medida es un competidor del oro, actuó como catalizador de la reacción de oxidación del tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) a tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) y tritronato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$), los cuales pueden provocar una desorción parcial del oro durante la etapa de carga. Además se estudió el comportamiento de los eluyentes ClO_4^- , SO_3^{2-} y ClO^- en la desorción de oro y cobre. Estos ensayos también se realizaron en un reactor agitado, a temperatura constante de 25°C , con una razón volumen de disolución/masa de resina de $200 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$ y en un tiempo de 3 horas. Los resultados demostraron que el cobre fue eluído más rápidamente que el oro en todos los casos.

CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

En este capítulo se comentará sobre el intercambio iónico, las isotermas de equilibrio, la reacción que involucra el intercambio iónico del ión Cu con PDAB, los distintos modelos aplicables, la ecuación de Arrhenius, el diagrama de Pourbaix y una descripción detallada del alginato.

3.1 INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un fenómeno que implica el intercambio reversible de iones presentes en una disolución con los contraiones inestables del material sólido o líquido intercambiador^[18]. Un intercambiador iónico se define como un material que contiene posiciones fijas cargadas positiva o negativamente, las cuales están neutralizadas por los correspondientes contraiones. Comúnmente son materiales sólidos o polielectrolitos insolubles de elevado peso molecular. Los contraiones son iones inestables y en una disolución electrolítica pueden intercambiarse por una cantidad estequiométricamente equivalente de iones de carga de igual signo. Por otro lado los co-iones, que son iones del mismo signo que los iones fijos del intercambiador, pueden intervenir en el proceso global^[20-21].

Cuando la matriz es portadora de iones fijos cargados positivamente, se dice que el intercambiador es aniónico, dado que puede cambiar aniones con los contraiones. En forma similar, un intercambiador catiónico es capaz de intercambiar cationes con sus contraiones. Las reacciones de intercambio iónico se pueden representar de la siguiente forma:

Para un intercambio aniónico:



Para un intercambio catiónico:



Los granos de un intercambiador iónico pueden compararse con una esponja en que los contraiones se encuentran flotando en los poros. Cuando la esponja se sumerge en una

solución, los contraiones pueden abandonar los poros y flotar hacia fuera (redistribución). Con el objeto de preservar la neutralidad eléctrica de la esponja, un número estequiométrico de otros iones ingresa a los poros desde la solución^[20]. El modelo de la esponja puede apreciarse en la Fig. 1.

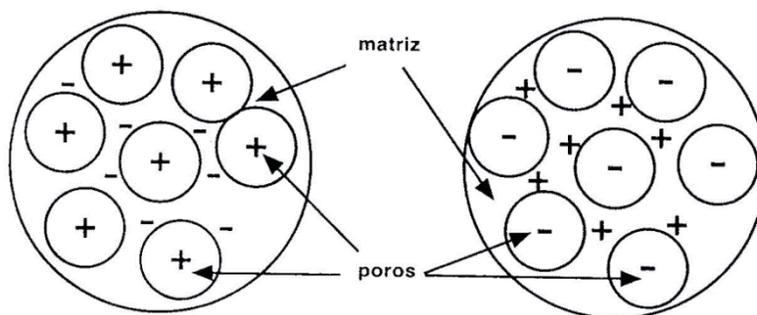


Figura 1. Modelo de la esponja para representar un intercambiador iónico, a la izquierda se tiene el caso de un intercambiador catiónico y a la derecha el de uno aniónico.

Excepto en contadas ocasiones, el proceso de intercambio iónico es reversible. Así, el intercambiador puede regenerarse si se pone en contacto con una disolución que contenga el ión inicial en exceso, este proceso se denomina elución.

Puede definirse el fenómeno de absorción como la penetración de una sustancia dentro del material absorbente según sus propiedades polares, de manera que una sustancia polar será más afín a un absorbente polar y una sustancia apolar lo será a un absorbente apolar. El fenómeno de adsorción se basa en la retención del soluto a través de fuerzas físicas, normalmente de Van der Waals, asociadas con la superficie interna del sólido adsorbente. Por último, en el intercambio iónico, el soluto se retiene mediante la interacción electrostática con los grupos iónicos del intercambiador^[22].

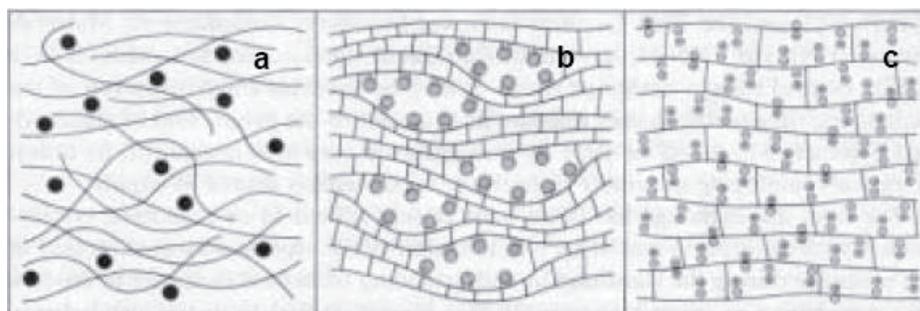


Figura 2. Descripción esquemática de los procesos de; (a) absorción, (b) adsorción y (c) intercambiador iónico.

3.1.1 INTERCAMBIADORES IÓNICOS

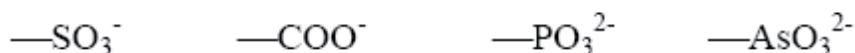
Los primeros intercambiadores iónicos fueron de naturaleza inorgánica. El primer producto inorgánico sintético destinado a absorber la alcalinidad del medio fue denominado permutita. Debido a esta aplicación de las permutitas para la eliminación de las bases indeseables del medio, se les empezó a conocer como intercambiadores. Posteriormente se desarrollaron los primeros intercambiadores sintéticos orgánicos denominados resinas de intercambio básico, haciendo además una distinción entre intercambiadores catiónicos y aniónicos. Poco a poco se ha ido dejando atrás el término de intercambio básico para hablar más generalmente de intercambio iónico. Con el paso del tiempo, las resinas sintéticas de intercambio iónico de naturaleza orgánica han desplazado casi en su totalidad a los materiales inorgánicos en usos industriales ya que presentan mejores propiedades^[26].

3.1.2 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Actualmente los intercambiadores iónicos más ampliamente usados son los intercambiadores iónicos poliméricos sintéticos y sólidos orgánicos llamados normalmente resinas de intercambio iónico.

La caracterización de las resinas requiere del estudio del material utilizado para la construcción del esqueleto o matriz de la misma, de los agentes entrecruzadores (cross-linking agents), utilizados para su insolubilización y el entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas y, por último, del número y tipos de grupos ionogénicos.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico se basan en una red irregular, macromolecular y tridimensional de hidrocarburos. Esta matriz puede contener los grupos iónicos:



En intercambiadores catiónicos, y los grupos:



En intercambiadores aniónicos también existen intercambiadores iónicos que incluyen grupos de ambos tipos, denominados intercambiadores iónicos anfóteros.

La matriz de las resinas es hidrofóbica, pero la incorporación de estos grupos iónicos introduce componentes hidrofílicos, de manera que macromoléculas de hidrocarburos lineales conteniendo estos grupos pueden ser solubles en agua. Las resinas de intercambio iónico se hacen insolubles mediante la introducción de agentes entrecruzadores, que interconectan diferentes cadenas de hidrocarburos. Así pues, el comportamiento de una resina de intercambio iónico se asemeja mucho al de una macromolécula. La principal diferencia es que la matriz es elástica, es decir, es una red flexible. De esta manera, la resina se hincha al entrar en contacto con una disolución (fenómeno conocido como swelling). La estructura y el grado de entrecruzamiento determinarán la estabilidad química, térmica y mecánica de la resina. El grado de entrecruzamiento, además, determina la luz de la malla, así como el grado de hinchamiento y la movilidad de los iones inestables en la matriz. La abertura de malla es más pequeña cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento dando resinas más duras, más resistentes y sin capacidad de hincharse dificultando el movimiento de los iones inestables, mientras que las que tienen un bajo grado de entrecruzamiento son resinas blandas y de tipo gelatinoso.

El comportamiento de las resinas como intercambiadores iónicos depende de la naturaleza y concentración de los grupos iónicos que se hallan fijos en la matriz. Su concentración en la resina determina la capacidad de ésta. Por otra parte, los grupos funcionales de la resina

pueden tener propiedades ácido-base, por lo que según el pH pueden estar en su forma ácida o básica. Este hecho afectará al equilibrio del proceso. La naturaleza de los grupos iónicos fijos afecta también a la selectividad de la resina, dependiendo este parámetro de la afinidad de estos grupos por los iones inestables que haya en la disolución. Por ejemplo, las resinas sulfónicas son selectivas a iones Ag^+ ; las resinas carboxílicas tienen afinidad por iones alcalino-térreos; y las resinas con grupos quelantes prefieren metales pesados.

Por otra parte, las resinas de intercambio iónico presentan preferencias por los contraiones que forman los pares iónicos o enlaces más fuertes con los grupos iónicos fijos. La ocurrencia de interacciones de este tipo son más probables y se favorecen cuando los grupos iónicos fijos son de estructura similar a la de aquellos agentes precipitantes o acomplejantes que reaccionan habitualmente con los contraiones. Este tipo de interacciones se conoce como formación de grupos ionogénicos.

Respecto a la parte orgánica de la resina intercambiadora, según la estructura de su red polimérica, aquéllas pueden clasificarse en:

Resinas microporosas o tipo gel: Son resinas con una red microscópicamente homogénea y elástica, la cual contiene parte del disolvente utilizado en su síntesis. Este tipo de resinas se caracteriza por presentar una matriz sin poros. En su lugar presenta canales a través de su estructura que provienen del “hinchamiento” o swelling del gel. El tamaño de estos canales será mayor cuanto menor sea el porcentaje de divinilbenceno (DVB) utilizado en la síntesis, regulándose así el tamaño de la especie, ión molécula que puede entrar en la estructura y su velocidad de intercambio y difusión.

Resinas macroporosas o macroreticulares: Son resinas con un grado de entrecruzamiento más elevado que las anteriores. Dentro de su estructura coexisten macroporos y microporos como resultado de la eliminación del disolvente.

Resinas isoporosas: la estructura se modifica durante la síntesis de tal manera que se obtienen polímeros con un tamaño de poro relativamente uniforme.

Resinas peliculares: Son un tipo de intercambiador iónico especial que consiste en un material intercambiador inmobilizado en forma de una película sobre un soporte inerte.

En la Fig. 3 se pueden observar las cuatro estructuras descritas anteriormente:

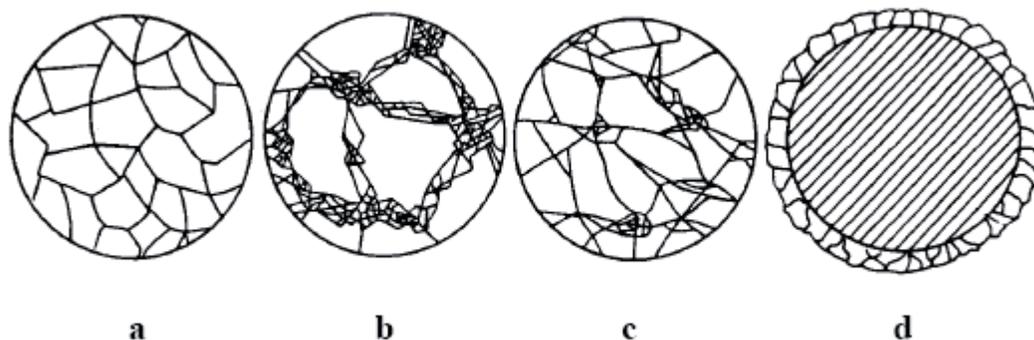


Figura 3. Modelos estructurales de resinas; (a) tipo gel, (b) macroporosas, (c) isoporosas y (d) peliculares.

Las características ideales que una resina de intercambio iónico debería tener son^[23]: Tamaño de partícula controlable y uniforme, resistencia química y física, alta capacidad de intercambio, rapidez en alcanzar el equilibrio, conservación de la capacidad y estructura de gel hidrofílico (hinchable).

Las resinas de tipo gel tienen una gran capacidad de hinchamiento y alcanzan rápidamente el equilibrio pero son poco estables, mientras que las resinas macroporosas tardan más en alcanzar el equilibrio pero presentan una resistencia mucho mayor que las resinas de tipo gel. Por su parte, las resinas isoporosas presentan una mayor capacidad y efectividad en el proceso de regeneración, así como costos de fabricación y mantenimiento inferiores a las resinas macroporosas^[27-29].

3.1.3 REACCIÓN DE INTERCAMBIO IÓNICO ENTRE Cu Y PDAB

Formalmente las reacciones de intercambio iónico pueden ser planteadas de diversas maneras. Por ejemplo, una reacción de intercambio catiónico entre dos iones (A y B) podría estar representada por:



En la que X representa la superficie del intercambiador y el catión asociado a X es el catión en la posición de intercambio, y m y n son las valencias de los cationes.

3.2 ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

Una manera de estudiar el equilibrio es mediante las llamadas isotermas de equilibrio iónico, las cuales muestran la composición iónica de un intercambiador iónico en función de las condiciones experimentales, es decir, representa la concentración de un ión móvil en el intercambiador iónico respecto su concentración en la disolución externa bajo unas determinadas condiciones y a temperatura constante. La Fig. 4 muestra cuatro tipos diferentes de curvas que definen los posibles comportamientos de un sistema de intercambio iónico. En ellas, β_A es la fracción equivalente del ión A en la disolución y $\bar{\beta}_A$ corresponde a la fracción equivalente del ión en la resina.

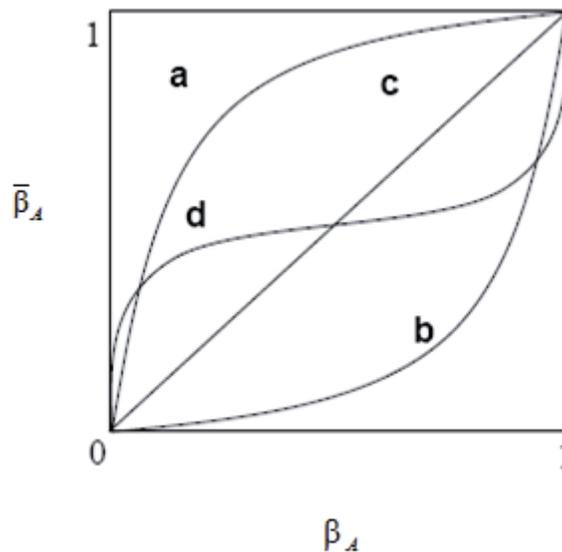


Figura 4. Isotermas de intercambio iónico.

- Si la isoterma es convexa indica que la captura del ión A está favorecida.
- Si la isoterma es cóncava indica que la resina es más selectiva al ión B.
- Si la isoterma que se obtiene es lineal indica que la resina no presenta preferencia por ninguno de los iones de la disolución.

- d) Por último, una isoterma sigmoïdal se refiere a un sistema más complejo en el que la selectividad depende de la composición de la disolución externa.

3.2.1 TERMODINÁMICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

El transporte de calor, masa, carga eléctrica, y componentes individuales en un sistema de intercambio iónico, ocurre solamente cuando el sistema no está en equilibrio termodinámico. El estado de un sistema es determinado por un número de parámetros de estado que describen las propiedades extensivas e intensivas de un sistema. Las propiedades extensivas son la masa, el volumen, y la energía total de un sistema y dependen del tamaño del sistema bajo consideración. Las propiedades intensivas tales como la temperatura, presión o propiedades molares son independientes del tamaño del sistema.

La relación entre los diferentes parámetros de estado es descrita por las funciones de estado tales como Energía libre de Gibbs:

$$G = U + pV - TS \quad (5)$$

Cambios en un sistema son descritos por la diferencial de la función de estado. Para un sistema cerrado, los cambios en el sistema están dados por:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (6)$$

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, es decir, la conservación de la energía, cambios en la energía interna U de un sistema son el resultado de la energía transferida para el sistema en forma de calor o trabajo hecho al sistema y está dado por:

$$\Delta U = q + w \quad (7)$$

Para cambios infinitesimales del estado del sistema, el cambio en la energía interna puede ser expresada por:

$$dU = dq + dw \quad (8)$$

Si se asume que el trabajo realizado sobre el sistema consiste de la expansión del trabajo a presión constante, es decir, $dw = pdV$, la ecuación (8) puede ser escrita como:

$$dU = dq - pdV \quad (9)$$

La entropía de un sistema y este cambio es expresada por la segunda ley de la termodinámica la cual establece que el cambio de entropía es cero para procesos reversibles, y positivo para procesos irreversibles, es decir, procesos espontáneos. Así, cuando el calor es reversiblemente intercambiado con los alrededores, el cambio de entropía en el sistema está dado por:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (10)$$

Introduciendo la ecuación (8) y (9) en la (6) esto nos da el cambio de la energía libre de Gibbs para procesos reversibles:

$$dG = Vdp - SdT \quad (11)$$

Para temperatura y presión constante y para procesos reversibles la ecuación (11) se puede reescribir:

$$(dG)_{p,T} = 0 \quad (12)$$

La ecuación (12) muestra que para procesos reversibles a presión y temperatura constante la variación de energía libre está en un mínimo y la producción de entropía es cero.

El cambio de entropía en un sistema en el cual existe calor transferido desde el exterior puede ser separado en dos partes, es decir, una parte el cual es dada por el calor transferido desde los alrededores hacia el sistema denotada como d_rS y una parte que es producida en el sistema como el resultado de un cambio espontáneo d_iS :

$$dS = d_rS + d_iS \quad (13)$$

Hasta ahora se han mostrado ecuaciones termodinámicas que se encuentran en la bibliografía clásica. De aquí en adelante, se mostrarán deducciones de ecuaciones donde se ven involucrados específicamente procesos de intercambio iónico.

3.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE UN SISTEMA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Al igual que en otros sistemas químicos, el concepto de potencial químico se encuentra relacionado en función de las concentraciones de los componentes:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i + RT \ln f_i \quad (14)$$

Donde μ_i es el potencial químico del componente i, μ_i° es el potencial químico estándar, a_i es la actividad termodinámica, C_i es la concentración y f_i es el coeficiente de actividad.

En la ecuación (15) el potencial químico es dividido en dos partes: μ_i° , que es independiente de la composición de la solución y $RT \ln a_i$, que es dependiente de la composición de la solución. De acuerdo a esta ecuación, $\mu_i = \mu_i^\circ$ cuando $a_i = 1$. La aplicabilidad de la ecuación (15) para diferentes valores de C ha sido discutida en detalle para varios tipos de sistemas por Tolmachev y Gorshkov. Para soluciones ideales la ecuación (15) queda expresada de la siguiente forma:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln C_i \quad (15)$$

Donde

$$\mu_i^\circ(T) = -RT \ln \frac{(2\pi M_i kT)^{3/2} kT}{h^3} \quad (16)$$

Siendo M_i la masa molar, y k y h son las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente; se debe enfatizar que C es el número de moles del componente i en 1 L de solución. En soluciones ideales, el volumen molar así como también la concentración total C_o no dependen de la composición; por consiguiente, la siguiente ecuación es válida:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, C_o) + RT \ln N_i \quad (17)$$

Donde N_i es la fracción molar, $N_i = C_i/C_o$.

Las ecuaciones (15) y (17), corresponden a las leyes de Henry y Raoult, respectivamente, las cuales son válidas para todo el rango de composición.

En soluciones reales, C_o depende de N_i , por consiguiente, la ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, C_o) + RT \ln N_i + RT \ln f_{N_i} \quad (18)$$

Se vuelve inexacta. La dependencia de $\mu_i^\circ(T, C_o)$ en función de las composiciones es formalmente tomada en consideración por el coeficiente de actividad relacionado con N , (f_N), quedando definido como:

$$f_N = \frac{f}{C_o} \quad (19)$$

Por lo tanto, f_N toma en consideración no sólo la interacción en el sistema real, sino que también considera un cambio en el volumen, el cual puede ser considerado independientemente.

La condición de equilibrio para un sistema de intercambio iónico con iones 1 y 2 en un solvente W es:

$$\bar{\mu}_1 d\bar{n}_1 + \bar{\mu}_2 d\bar{n}_2 + \bar{\mu}_w d\bar{n}_w + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_w dn_w = 0 \quad (20)$$

Donde $\bar{\mu}_i$ y \bar{n}_i son el potencial químico y los moles del componente i en la fase resina, μ_i y n_i son el potencial químico y los moles del componente i en solución.

La condición de balance de masa y neutralidad eléctrica, queda expresada por:

$$d\bar{n}_1 = -dn_1, \quad d\bar{n}_2 = -dn_2, \quad d\bar{n}_w = -dn_w \quad (21)$$

y

$$\frac{1}{Z_1} d\bar{n}_1 = -\frac{1}{Z_2} dn_2, \quad \frac{1}{Z_1} dn_1 = -\frac{1}{Z_2} d\bar{n}_2 \quad (22)$$

Sustituyendo finalmente se llega a:

$$\frac{1}{Z_1} \bar{\mu}_1 - \frac{1}{Z_2} \bar{\mu}_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2 + (\bar{\mu}_w - \mu_w) \frac{d\bar{n}_w}{d\bar{n}_1} = 0 \quad (23)$$

Se define $\bar{\beta}_1$ como la fracción equivalente del ión 1 en el intercambiador iónico; se tiene:

$$\bar{\beta}_1 = \frac{Z_1 \bar{n}_1}{Z_1 \bar{n}_1 + Z_2 \bar{n}_2} \quad (24)$$

Y considerando la siguiente relación

$$\frac{d\bar{n}_w}{d\bar{n}_1} = \frac{dw}{d\bar{\beta}_1} \quad (25)$$

Donde w es el número de moles de solvente por equivalente de resina.

Finalmente:

$$\frac{1}{Z_1} \mu_1 - \frac{1}{Z_2} \mu_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2 + (\mu_w - \mu_w) \frac{dw}{d\bar{\beta}_1} = 0 \quad (26)$$

La energía libre de Gibbs de un proceso de intercambio iónico queda determinada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \frac{1}{Z_1} \mu_1 - \frac{1}{Z_2} \mu_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2 + (\mu_w - \mu_w) \frac{dw}{d\bar{\beta}_1} = -RT \ln K \quad (27)$$

Efectuando la sustitución de μ , se tiene la siguiente constante de equilibrio termodinámico:

$$K = \frac{\bar{a}_1^{1/Z_1} a_2^{1/Z_2}}{\bar{a}_2^{1/Z_2} a_1^{1/Z_1}} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w} \right)^{\frac{dw}{d\bar{\beta}_1}} \quad (28)$$

Debido a la alta heterogeneidad de la estructura polimérica de los intercambiadores iónicos, el cálculo de parámetros termodinámicos se dificulta, a raíz de esto, en la actualidad no existe una manera experimental para determinar los coeficientes de actividad de los componentes de la fase “intercambiador iónico”. Por consiguiente, la constante de equilibrio K no puede ser calculada directamente desde los datos experimentales. Debido a esto se establece una “constante aparente de equilibrio (\tilde{K})”:

$$\tilde{K} = \frac{\bar{C}_1^{1/Z_1} a_2^{1/Z_2}}{\bar{C}_2^{1/Z_2} a_1^{1/Z_1}} \quad (29)$$

Desde donde:

$$K^D = \tilde{K} \frac{f_1^{1/Z_1} \left(\frac{a_w}{\bar{\beta}_1} \right)^{\frac{dw}{d\bar{\beta}_1}}}{f_2^{1/Z_2} \left(a_w \right)} \quad (30)$$

Al igual que las constantes calculadas según las convenciones de Gaines-Thomas y Vanselow, la constante encontrada por Dorfner (K^D) no es una constante termodinámica propiamente tal, debido que esta depende de la naturaleza del intercambiador iónico, por lo que es considerada como un coeficiente de selectividad.

Con lo cual la energía libre de un proceso de intercambio iónico queda determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (31)$$

Donde K es el coeficiente de selectividad, el cual puede ser obtenido de cualquiera de las formas mostradas en los apartados anteriores, dependiendo de la disponibilidad de los datos experimentales.

Para determinar la entalpía de intercambio iónico se puede aplicar la ecuación de Van't Hoff considerando la dependencia del coeficiente de selectividad en función de la temperatura:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \quad (32)$$

De acuerdo a la ecuación (32), se puede determinar la entalpía estándar correspondiente al intercambio completo del ión 2 por el ión 1. La literatura sobre intercambio iónico considera aplicable la ecuación (32), utilizando \tilde{K} en vez de K, y el valor obtenido de ΔH dependiente de $\bar{\beta}_1$ es llamada entalpía aparente.

$$\Delta H = -R \left[\frac{\partial \ln \tilde{K}}{\partial (1/T)} \right]_{\bar{\beta}_1} \quad (33)$$

Finalmente la entropía de intercambio iónico viene dada por la ecuación:

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (34)$$

3.3 MECANISMO DE INTERCAMBIO IÓNICO

A diferencia de otros procesos químicos, en el intercambio iónico, las teorías cinéticas no están tan avanzadas como las que describen el equilibrio. Esto es debido a que el estudio de la cinética de intercambio iónico plantea problemas matemáticos de difícil solución.

En general, las clásicas preguntas que deben responderse al estudiar cualquier problema cinético son:

- ¿Cuál es el mecanismo del proceso?
- ¿Cuál es el paso determinante de la velocidad?
- ¿Qué leyes de velocidad sigue el proceso?
- ¿Cómo puede predecirse teóricamente la velocidad?

Mientras que las dos primeras están definidas, la tercera cuestión plantea más problemas, aunque se han realizado recientes estudios que pueden llevar a una respuesta satisfactoria. Sin embargo, es el último punto en el que no se ha podido todavía llegar a una respuesta satisfactoria y no pueden hacerse más que aproximaciones o conclusiones por analogías.

En general, puede decirse que la cinética de intercambio iónico estudia los fenómenos cinéticos que tienen lugar al exponer un material intercambiador a una disolución electrolítica, siendo así parcial o totalmente convertido a otra forma iónica distinta de la inicial.

El sistema que se considera a la hora de estudiar un intercambio iónico es el de una partícula esférica del material intercambiador de tamaño uniforme que contiene un ión móvil A. Dicha partícula es expuesta a una disolución bien agitada que contiene a su vez el ión B, del mismo signo de carga que A. A medida que el proceso de intercambio iónico tiene lugar, iones A difunden fuera de la partícula desde la fase resina hacia la disolución, a través de una película de disolución deficientemente agitada que envuelve a la partícula, denominada película de Nernst. Los iones B, a su vez, recorren el camino inverso entrando en el intercambiador, como lo muestra la Fig. 5.

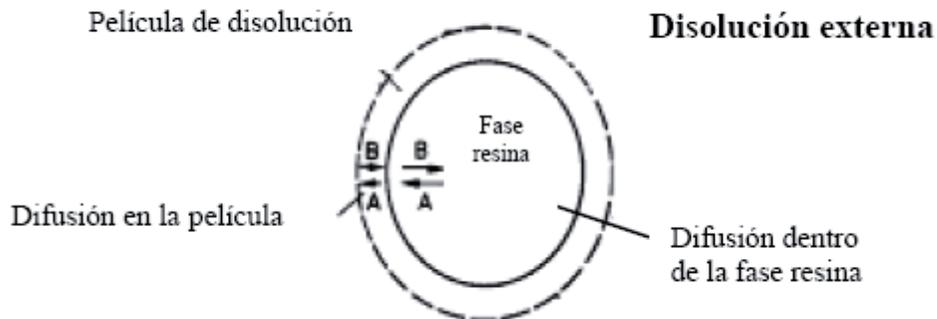


Figura 5. Etapas del mecanismo de difusión en el proceso de intercambio iónico.

Esta interdifusión de iones por la cual un ión B de la disolución difunde hasta llegar al grupo ionogénico del intercambiador para intercambiarse por el ión A y éste difundir hacia la disolución externa, es lo que se conoce como intercambio iónico. Prácticamente en todos los casos, se ha observado que el paso determinante de la velocidad del proceso es la difusión de los iones y no la reacción de intercambio. Por esta razón, se ha considerado el intercambio iónico como un fenómeno de difusión. Por otra parte, debido al principio de electroneutralidad, el intercambio iónico es un proceso estequiométrico, por el cual, cada ión que deja el intercambiador es reemplazado por una cantidad equivalente del otro ión. Simplificar el proceso de intercambio iónico como simple transferencia de masa conlleva una serie de errores o posibles desviaciones que pueden ser debidas a que, junto al proceso de intercambio iónico, se den reacciones químicas^[79] o fenómenos de adsorción o desorción, aunque como ya se ha mencionado, la exclusión del co-ión por el efecto Donan mantiene estas desviaciones en un grado muy bajo. Estos fenómenos sólo son importantes cuando el efecto de exclusión de Donan es bajo, como ocurre en sistemas que implican la presencia de una disolución muy concentrada, intercambiadores con baja capacidad, fuertes asociaciones o formaciones de pares iónicos dentro del intercambiador. Aun así, el efecto del co-ión en la velocidad del proceso es mínimo.

3.3.1 ETAPA DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD DEL PROCESO

Aceptando la hipótesis de que el intercambio iónico es, simplemente, una redistribución de los iones entre el intercambiador y la disolución, pueden distinguirse cuatro pasos de transferencia de masa, además de la reacción de intercambio iónico entre ellos:

- Transferencia o difusión del ión B desde el seno de la disolución a la película de disolución que rodea el intercambiador.
- Transferencia del ión B desde la película de disolución hasta el interior del intercambiador.
- Intercambio iónico.
- Transferencia del ión A desde el interior del intercambiador hasta la película de disolución que lo rodea.
- Transferencia del ión A desde la película que rodea el intercambiador hasta el seno de la disolución.

Sin embargo, para mantener la electroneutralidad, el flujo de los iones debe ser simultáneo, es decir, la difusión del ión A debe ser contrarrestada por la difusión del ión B, por lo que finalmente sólo se consideran dos etapas cinéticas.

- Transferencia de masa en la fase líquida: corresponde a la difusión de los iones entre el seno de la disolución y la película de fase móvil (difusión interparticular).
- Transferencia de masa en fase resina: corresponde a la difusión entre la película de disolución que rodea al intercambiador y el interior del mismo (difusión intraparticular).

Por lo tanto, considerando estos dos casos generales, se puede indicar que cuando el intercambio iónico está controlado por difusión intraparticular, por definición, la difusión en la película de disolución es mucho más rápida que la difusión dentro del intercambiador. Las diferencias de concentración en la película son mínimas, mientras que en la partícula existe un gradiente de concentración. En este caso, el flujo de intercambio depende de la concentración de los grupos cargados fijos en fase resina, es decir, es directamente proporcional a la capacidad del intercambiador, al coeficiente de difusión intraparticular y es inversamente

proporcional al radio de la partícula. Por otro lado, el flujo es independiente del grosor de la película, de la concentración de la disolución y de los coeficientes de difusión en la película. Por otro lado, en el caso de intercambio iónico controlado por una difusión interparticular (es decir, en la película de disolución que rodea al intercambiador) por definición, la difusión en el interior del intercambiador es mucho más rápida que en la película y, análogamente, sólo existe gradiente de concentración en la película. Por el mismo razonamiento, el flujo es directamente proporcional a la concentración de la disolución y a los coeficientes de difusión en la película de disolución y es inversamente proporcional al grosor de dicha película. En cambio, es independiente de la concentración de los grupos fijos cargados, coeficientes de difusión en el interior del intercambiador y el radio de la partícula.

La velocidad del intercambio iónico está, por tanto, determinada por el más lento de los dos procesos. Así pues, los factores que incrementen la velocidad en el interior de la partícula y/o la disminuyan en el film, favorecen el control de la difusión en el film, mientras que los factores opuestos favorecen un control intraparticular. Por ejemplo, en el caso de una disolución externa de baja concentración (<0.001N) se favorece que el paso determinante de la velocidad del proceso sea la difusión a través de la película de disolución que rodea la resina; mientras que concentraciones altas (>0.3N) provocan que el paso determinante sea la difusión de los iones a través de la resina.

3.3.2 ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH Y TEMKIN

El estudio de la dependencia de la capacidad de carga de una resina de intercambio iónico con la concentración del ión de Cu en el equilibrio, se puede realizar empleando los siguientes modelos:

$$\text{Langmuir} \quad q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (35)$$

$$\text{Freundlich} \quad q = aC_e^{1/n} \quad (36)$$

Temkin
$$q = a + 2.303b \log C_e \quad (37)$$

Donde C_e es la concentración de Cu en el equilibrio, q (remoción) es la cantidad de Cu capturado por unidad másica de resina, q_m indica la capacidad de carga máxima de la resina de intercambio iónico; a , b y n son constantes empíricas.

El modelo de Langmuir (ecuación 35) supone que las moléculas se intercambian sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa el intercambio iónico, y que la superficie es energéticamente homogénea.

La isoterma de Freundlich (ecuación 36) es una ecuación empírica. El modelo de Freundlich está basado en una distribución exponencial de los sitios de intercambio y de energías. Y supone que las moléculas intercambiadas en la superficie pueden interaccionar. Este modelo tiene en cuenta las heterogeneidades de las superficies.

La Isoterma de Temkin (ecuación 37) se utiliza comúnmente para sistemas cuya entalpía de intercambio decrece linealmente con q , factor que no se tiene en cuenta en las isotermas de Langmuir.

3.3.3 MODELOS CINÉTICOS

Prácticamente en todos los casos, se ha observado que el paso determinante de la velocidad del proceso es la difusión de los iones y no la reacción de intercambio. Por esta razón, se ha considerado el intercambio iónico como un fenómeno de difusión.

De acuerdo a lo anteriormente explicado, y considerando la difusión como la etapa controlante del proceso, se han seleccionado diferentes modelos cinéticos propuestos en la bibliografía para el ajuste de los resultados experimentales y la obtención de los parámetros cinéticos.

A continuación se describen cada uno de los modelos cinéticos evaluados en este trabajo, los cuales representan el mecanismo de difusión intraparticular.

Ecuación de Lagergren Pseudo primero orden: Este modelo se basa en una evolución de la carga másica de la resina respecto al tiempo considerando el modelo de difusión intraparticular, de la siguiente forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (38)$$

Donde q_e y q_t corresponden a la remoción másica (mg/g) en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente. k_1 es la constante de velocidad de Lagergren ($\frac{1}{\text{min}}$).

Ecuación de Pseudo 2° orden: La cinética de Pseudo 2° orden es una forma modificada de la ecuación de 2° orden y queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{dq_t}{t} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (39)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de Pseudo 2° orden (g/mg·h).

3.4 ESTUDIO CINÉTICO-ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Ciertas reacciones químicas se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius

$$K = K_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (40)$$

Donde K_0 es el factor de frecuencia y E_a es la energía de activación de la reacción. Esta expresión se ajusta bien a los resultados experimentales en un amplio rango de temperaturas y se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

De la expresión anterior podemos ver que a temperatura constante cuanto mayor es la E_a , más pequeña será la constante de velocidad y por lo tanto más lenta será la velocidad de reacción. Por el contrario velocidades de reacción rápida tendrán una E_a pequeña^[27].

3.5 ESTUDIO TERMODINÁMICO-DIAGRAMA DE POURBAIX

El diagrama de estabilidad Potencial (Eh) versus pH, también conocido como Diagrama de Pourbaix es una herramienta importante para representar la termodinámica de sistemas acuosos, ya que por medio de ellos se puede visualizar las posibilidades de reacciones, y entender bajo qué condiciones de pH y potencial se mantiene estable una cierta especie. Sin embargo, una limitación en la aplicación de estos diagramas termodinámicos, es que predice tendencias para que ocurran fenómenos, pero no pronostica la velocidad en que estos fenómenos se llevarán a cabo^[36].

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL ALGINATO

El alginato es un polisacárido que se obtiene de algunas "algas marrones", algas de gran tamaño, entre las que se encuentran fundamentalmente *Laminaria hyperborea*, que prolifera en las costas de Noruega, donde incluso se recoge en forma mecanizada en aguas poco profundas, y que existe también en el Cantábrico, *Laminaria digitata*, presente en el Cantábrico, *Laminaria japónica*, que se cultiva en China y Japón, *Macrocystis pyrifera*, de aguas del Pacífico que se puede apreciar en la Fig. 6 y algunas especies de los géneros *Lessonia*, *Ecklonia*, *Durvillaea* y *Ascophyllum*. Todas estas algas contienen entre el 20% y el 30% de alginato en peso seco. El alginato es extraído de las algas, por tratamiento en medio alcalino, y estudiado por primera vez, a finales del siglo XIX, por el químico E.C. Stanford, que lo llamó "algin". Este término todavía se utiliza en algunos casos en el comercio para designar al alginato sódico. La producción comercial de alginato se inició en los Estados Unidos en la década de 1920, por la empresa "Kelco", aún activa. El alginato se utiliza extensamente en la industria alimentaria desde mediados del siglo XX.



Figura 6. *Macrocystis pyrifera*, XII región, Chile.

3.6.1 ESTRUCTURA

El alginato (COO-H) está formado por dos tipos de monosacáridos, los dos con un grupo ácido, el ácido gulurónico y el ácido manurónico. Sorprendentemente, hasta 1955 no se descubrió la presencia del ácido gulurónico en el alginato. Anteriormente se consideraba que estaba compuesto exclusivamente por ácido manurónico.

Las algas sintetizan el alginato inicialmente como un polímero de ácido manurónico, que posteriormente modifican transformando unidades de manurónico en gulurónico mediante una epimerización enzimática. El producto final contiene zonas formadas por gulurónico, zonas formadas por manurónico y zonas con gulurónico y manurónico alternados. Las zonas de ácido manurónico son casi planas, con una estructura semejante a una cinta, mientras que las de ácido gulurónico presentan una estructura con entrantes y salientes.

La composición del alginato depende también del grado de desarrollo del alga. Las algas más jóvenes tienen menor contenido de alginato, y con menor viscosidad y capacidad gelificante, que las algas maduras. El alginato puede tener un peso molecular de hasta 100000, dependiendo del tipo de alga, siendo los más largos los de *Laminaria japonica*. A veces se hidroliza también para su comercialización a distintos tamaños, dependiendo de la aplicación a la que se destine.

Durante el almacenamiento de las algas secas antes de su procesado o incluso del producto en polvo, el alginato se degrada con facilidad en presencia de oxígeno, disminuyendo su viscosidad. La forma ácida es la menos estable, y la sal sódica la más estable. En disolución, es estable entre pH 5.5 y pH 10.

3.6.2 PROPIEDADES DEL ALGINATO

El alginato, en forma de sal sódica, potásica o magnésica, es soluble en soluciones acuosas a pH por encima de 3.5. También es soluble en mezclas de agua y solventes orgánicos miscibles con ella, como el alcohol, pero es insoluble en leche, por la presencia de calcio. La viscosidad de las soluciones de alginato depende de la concentración, elevándose mucho a partir del 2% y de la temperatura, disminuyendo al aumentar esta. Las soluciones de alginato tienen un comportamiento no newtoniano, con una viscosidad que disminuye mucho al aumentar la

velocidad del movimiento. En ausencia de calcio, el alginato se pliega formando cada uno de los bloques constituyentes mantenidas por puentes de hidrógeno.

En presencia de calcio, el alginato puede formar una estructura conocida como "caja de huevos". En esta estructura, los iones de calcio se sitúan como puentes entre los grupos con carga negativa del ácido gulurónico.

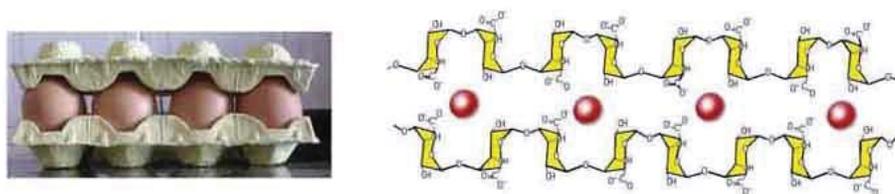


Figura 7. Los cartones superior e inferior que representan las cadenas de polisacárido, mientras que los huevos representan a los átomos de calcio.

3.6.3 OTRAS PROPIEDADES DEL ALGINATO

El alginato actúa de forma sinérgica con las pectinas de alto metoxilo, formando un gel mixto que no requiere cantidades elevadas de azúcar y que, en ausencia de calcio, es reversible a pH por debajo de 3.8. También se utiliza como estabilizante de suspensiones, y para frenar el crecimiento de cristales de hielo en helados.

El alginato puede modificarse químicamente por reacción con óxido de propileno para formar el éster del polipropilenglicol. Este producto se utiliza desde la década de 1940 como estabilizante en alimentos ácidos, no para obtener geles. Se comporta particularmente bien como estabilizante de la espuma de la cerveza^[26].

CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los reactivos utilizados, los equipos experimentales, sus características y el procedimiento experimental con sus respectivas condiciones de trabajo tanto para la remoción como para la elución del ión Cu.

4.1 PROCESO DE REMOCIÓN DE COBRE

A continuación se mencionan los reactivos utilizados tanto para la remoción como para la elución del ión Cu.

4.1.1 PROCESO DE ELUCIÓN DE COBRE

Para la preparación de soluciones diluidas de Cu (II) se utilizó como reactivo sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$). Respecto al control del pH de las soluciones se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH), el detalle de ambos reactivos se puede visualizar en la Tabla 1.

4.1.2 ELUCIÓN

Se utilizaron diferentes ácidos tales como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y ácido perclórico (HClO_4). Los detalles de estos reactivos se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados con sus respectiva pureza y procedencia

| Reactivos | Fórmula | Estado | Pureza | Procedencia |
|----------------------------------|--|---------|--------|-------------|
| Ácido sulfúrico | H_2SO_4 | Líquido | 98% | Vimaroni |
| Ácido nítrico | HNO_3 | Líquido | 70% | Vimaroni |
| Ácido clorhídrico | HCl | Líquido | 37.50% | Vimaroni |
| Ácido perclórico | HClO_4 | Líquido | 70% | Vimaroni |
| Hidróxido de Sodio | NaOH | Líquido | 98% | Loba chemie |
| Sulfato de Cobre penta-hidratado | $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ | Sólido | 99% | Vimaroni |

4.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

Los equipos experimentales donde fueron realizadas las pruebas tanto de remoción como de elución se muestran en la Fig. 8. El primer equipo corresponde a un pH metro digital el cual cuenta con un electrodo para realizar las mediciones continuas de las soluciones de pH, el segundo equipo es un agitador magnético/placa calefactora que se utiliza para aplicar la agitación necesaria para la solución, como también para entregar la temperatura apropiada a la solución. Esta agitación se realiza por medio de una barra magnética que se introduce en el reactor batch, vaso precipitado de 500 mL.



Figura 8. Equipo experimental para las pruebas de remoción y elución. (1) Agitador magnético, (2) Barra magnética, (3) Vaso precipitado 500 mL, (4) Electrodo, (5) pH-metro, (6) Termocupla.

4.3 PREPARACIÓN EXPERIMENTAL

A continuación se presentan en detalle las preparaciones de PDAB y soluciones necesarias para realizar las pruebas experimentales tanto para la remoción como para la elución de Cu.

4.3.1 PREPARACIÓN DE ESFERAS DE ALGINATO (PDAB)

Se pesaron 2 gramos de PDAB y se pusieron en contacto con 98 mL de agua destilada, a esta solución se le aplicó agitación por medio del agitador magnético hasta que la solución se homogenizara a temperatura ambiente.

Posteriormente se continuó con la preparación de cloruro de bario (BaCl_2) $50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$, los cálculos de esta solución se encuentran en el Anexo 1.

A la solución de cloruro de bario se le adicionó, con la ayuda de una jeringa, toda la solución homogenizada de alginato, para generar el entrecruzamiento del alginato y la generación de las esferas^[4]. El entrecruzamiento se prolongó por 2 horas acompañado de una agitación de 200 RPM con un agitador mecánico.

Luego de las 2 horas, se efectuó un lavado de las esferas con agua destilada 4 veces, este lavado se realizó en un vaso precipitado junto con un agitador mecánico a 200 RPM por 15 minutos cada uno.

Al mismo tiempo que se realizó el lavado de las esferas de alginato, se preparó una solución ácido nítrico (HNO_3) 1 M. Los cálculos de esta solución se encuentran en el Anexo 2.

A continuación del lavado de las esferas de alginato, se puso en contacto 1 L de la solución de ácido nítrico (HNO_3) preparado anteriormente con las esferas de alginato lavadas a modo de protonar el biosorbente, esta solución fue agitada con ayuda de un agitador mecánico a 200 RPM por 12 horas.

Luego transcurrida las 12 horas, se volvió a repetir el lavado de las esferas de alginato protonadas a fin de regularizar el pH de la superficie de las esferas.

Finalmente el PDAB se dejó secando a temperatura ambiente por 24 horas.

4.3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DILUIDAS DE Cu (II)

Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de Cu a partir de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) con agua destilada, las concentraciones de Cu preparadas fueron: 10, 23, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 400 y $500 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$. Un ejemplo de cálculo de las concentraciones se puede apreciar en el Anexo 3.

4.3.4 PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE CARGADO CON Cu (II)

La carga de PDAB con el ión Cu es un proceso de remoción de cobre, pero bajo ciertas condiciones de trabajo determinadas con el objetivo de desarrollar las pruebas de elución realizadas en esta memoria. Las condiciones de remoción, fueron: concentración de ión Cu en solución de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, una temperatura de 17°C , un pH constante de 6 por un tiempo de 360 minutos.

4.3.5 PREPARACIÓN DE LOS DIFERENTES ÁCIDOS PARA LA ELUCIÓN

Se prepararon soluciones de diferentes ácidos y concentraciones, en relación al ácido sulfúrico. Las concentraciones de las soluciones fueron: 0.0005, 0.001, 0.0036, 0.0056, 0.0092, 0.0122 y 0.0153 M. Para los ácidos: ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico (HClO_4), las soluciones preparadas tenían una concentración de 0.0056 M. Un ejemplo de cálculo para estas concentraciones se puede observar en el Anexo 4.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los estudios de remoción de cobre con PDAB variando el pH, el tiempo de toma de muestra, concentración de Cu, temperatura y agitación. Como también los estudios de elución de PDAB con cobre asociados a la concentración de ácido sulfúrico utilizado, variando la temperatura y diferentes ácidos.

5.1 DIAGRAMA DE POURBAIX

Para las pruebas experimentales se debió establecer los pH de trabajo para la remoción de Cu. Para este objetivo se construyó un diagrama de pourbaix para determinar en qué rangos de pH se encuentra el ión de interés. La Fig. 9 representa el diagrama de pourbaix para el sistema Cu-S-H₂O a una temperatura de 17°C y una concentración de Cu de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$.

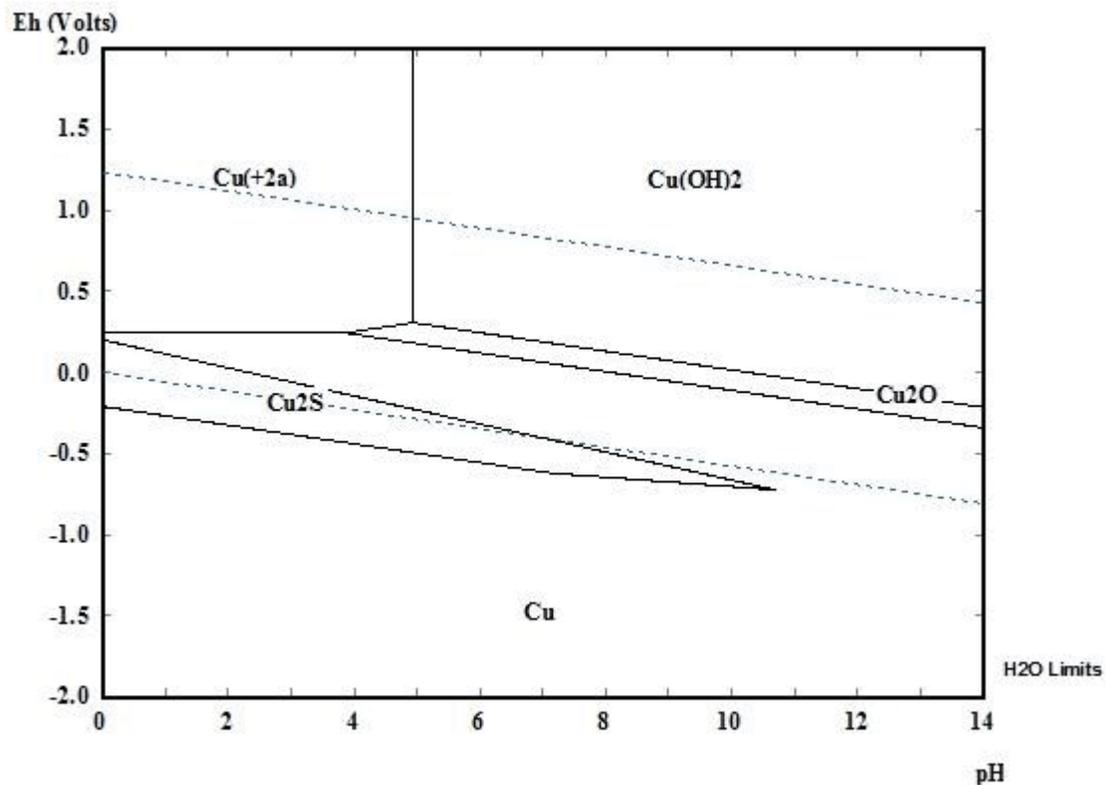


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-S-H₂O a 25°C. [Cu] = $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, desarrollado con el programa HSC

A partir de la Fig. 9 se infiere que el ión Cu^{2+} se puede encontrar de manera estable desde un rango de pH de 0 a 5, lo que no quiere decir que no se encuentre en pH superiores, es por esto que se tomó la decisión de realizar las experimentaciones desde un pH= 1 hasta un pH límite igual a 6. A pH superior el ión Cu se hidroliza para formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$, generalmente en estas condiciones de trabajo los potenciales se mueven dentro del rango de estabilidad del ión Cu^{2+} .

5.2 ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE COBRE

Las pruebas estándar de remoción se realizaron en un reactor batch (vaso precipitado de 500 mL), el cual contenía 400 mL de la solución de cobre diluida, se controlaban las variables experimentales (pH, temperatura, agitación, concentración inicial de Cu) y finalmente se agregaban los 80 mg de PDAB dando comienzo a la prueba experimental respectiva.

5.2.1 EFECTO DEL PH EN LA REMOCIÓN DE COBRE

Como primer parámetro se analizó el efecto del pH sobre la remoción de Cu. Las pruebas se realizaron a una temperatura constante de 17°C, con una agitación de 300 RPM, una concentración inicial de Cu de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ y 80 mg de PDAB. Los pH trabajados fueron: 1, 2, 3, 4, 5 y 6, y el tiempo de experimentación fue de 360 minutos. Al final de cada prueba se tomaba una muestra final de 10 mL para ser enviada a absorción atómica. Para regular el pH inicial de trabajo se utilizó ácido sulfúrico, mientras que para mantener el pH constante a lo largo del trabajo experimental se agregaron gotas de solución de hidróxido de sodio 0.10 N. Los resultados experimentales se muestran en la Fig. 10.

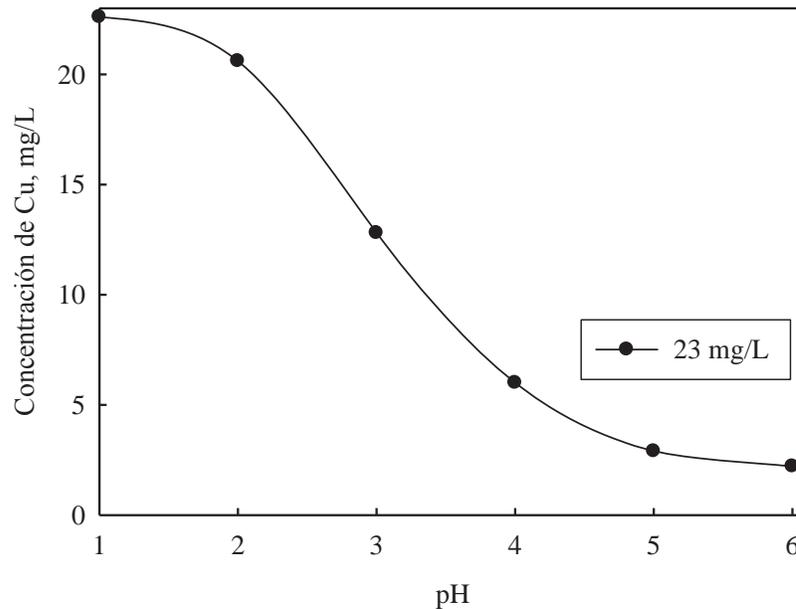


Figura 10. Concentración de Cu en función del pH.

En la Fig. 10 se observa el efecto del pH sobre la remoción de iones de cobre, donde se aprecia que la concentración de Cu decrece desde $22.60 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ para un valor de $\text{pH}= 1$, hasta una concentración de Cu de $2.21 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ para un $\text{pH}= 6$. La concentración de Cu tiende a volverse constante a partir del $\text{pH} 5$ con $2.90 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$.

A continuación la Fig. 11 muestra los mg de cobre removido por gramo de alginato en función del pH.

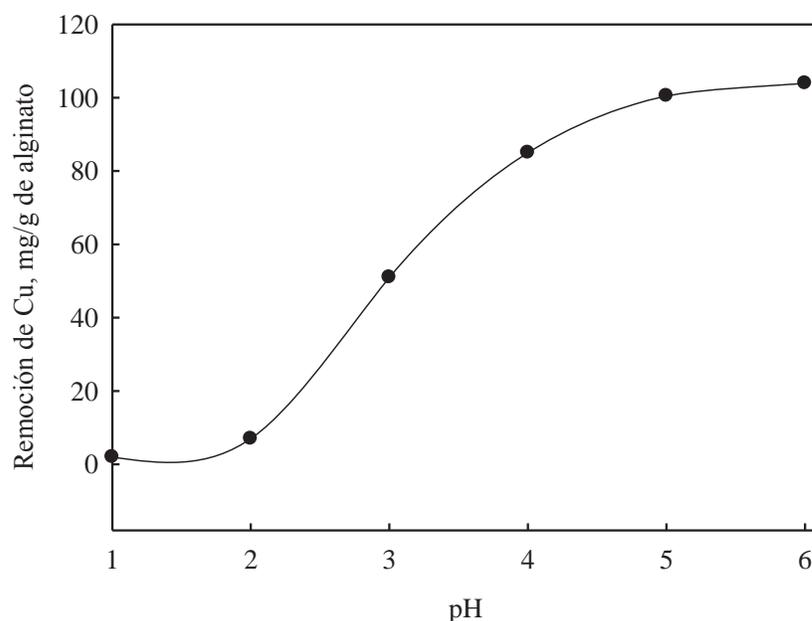


Figura 11. Remoción de cobre por gramo de alginato en función del pH.

En la Fig. 11 se visualiza la remoción de Cu. La remoción de cobre aumenta a medida que se incrementa el pH, desde un valor de $2 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para pH igual a 1 hasta $103.95 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para un pH igual a 6.

Finalmente la disminución de la concentración de Cu en la Fig. 10 y el aumento de la remoción de la Fig. 11 a medida que se incrementa el pH se debe a la acidez de la solución la cual se justifica principalmente por la presencia de ácido algínico el cual es el principal componente de las esferas de alginato. Esto significa que hay una cantidad muy baja de sitios

activos a un pH bajo, es decir, remociones bajas de Cu y altas cantidades a valores de pH altos (altas remociones de Cu) estarían de acuerdo con los datos experimentales.

5.2.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA REMOCIÓN DE COBRE

Para determinar la influencia del tiempo en la remoción de Cu, el pH que se utilizó para realizar las pruebas fue a pH= 5, controlado con NaOH 0.1 N, ya que fue el que entregó los más altos valores de remoción. Se trabajó a diferentes concentraciones de Cu iniciales, estas fueron 23, 30 y 40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$. La agitación fue constante a 300 RPM con 80 mg de PDAB y a una temperatura de 17°C. Se tomaron muestras a los siguientes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 minutos para luego enviar a absorción atómica. Los resultados experimentales se muestran en la Fig 12-A, mientras que el consumo de NaOH para la prueba de 23 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ se puede apreciar en la Fig 12-B.

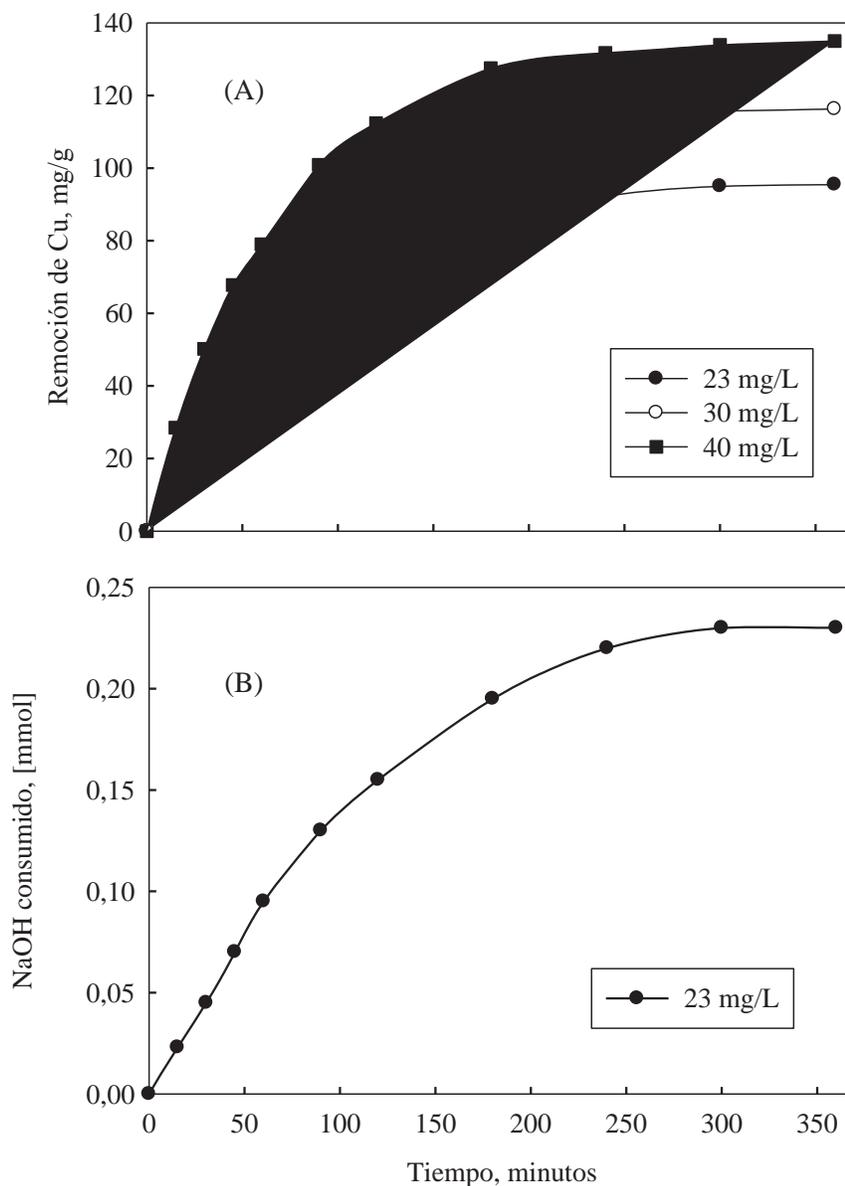


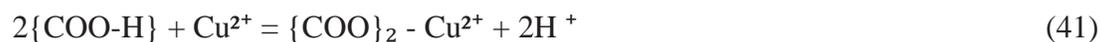
Figura 12. (A) remoción de Cu en función del tiempo para diferentes concentraciones iniciales. (B) consumo de NaOH en función del tiempo.

En la Fig. 12-A se observa el aumento de la remoción de Cu en función del tiempo para las diferentes concentraciones iniciales de Cu. La remoción de Cu es rápida en los primeros tiempos y luego continúa hasta cerca de los 120 minutos, en donde la remoción fue más lenta alcanzándose valores para las concentraciones 23, 30, 40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ de 75.37, 94.45 y 112.38 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ respectivamente. Se observa que después de 240 minutos, la concentración de Cu en la solución es prácticamente constante, para las tres concentraciones iniciales de Cu, por

ejemplo, para la concentración inicial de $30 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ a un tiempo de 240 minutos se obtiene una remoción de $114.28 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y para un tiempo de 360 min $116.28 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, llevando a concluir que a este tiempo (360 minutos) se obtiene la máxima remoción y que mientras mayor es la concentración inicial de Cu, mayor es la remoción.

En la Fig. 12-A en conjunto con la Fig. 12-B se puede desprender que la remoción de iones de Cu estuvo congruente con la liberación de protones desde el PDAB, ya que el consumo de NaOH tuvo un comportamiento similar, es decir, aumentó rápidamente en los primeros tiempos y luego continúa hasta cerca de los 120 minutos en donde el consumo de NaOH fue más lento alcanzándose un valor de 0.16 mmol. Se puede observar además, en la Fig. 12-B que después de los 240 minutos, el consumo de NaOH es prácticamente constante, con 0.22 mmol para dicho tiempo y finalizando con 0,23 mmol de NaOH a los 360 minutos.

Finalmente La remoción de iones de cobre ocurre continuamente con la liberación de protones. El proceso de intercambio iónico se puede explicar por el mecanismo de remoción de cobre desde la solución con la participación de protones. Este mecanismo puede ser representado por la siguiente reacción:



A continuación se presenta el modelo cinético para la remoción de cobre respecto al tiempo.

En el intercambio iónico, las teorías cinéticas no están tan avanzadas, debido a que el estudio de la cinética de intercambio iónico plantea problemas matemáticos de difícil solución. Prácticamente en todos los casos, se ha observado que el paso determinante de la velocidad del proceso es la difusión de los iones y no la reacción de intercambio. Por esta razón, se ha considerado el intercambio iónico como un fenómeno de difusión.

De acuerdo a lo anteriormente explicado, y considerando la difusión como la etapa controlante del proceso, se han seleccionado los modelos cinéticos de Lagergren Pseudo primer orden y Pseudo 2° orden, propuestos en bibliografía, para el ajuste de los resultados experimentales y la obtención de los parámetros cinéticos.

En los gráficos 13-A y 13-B, se representan los modelos cinéticos; Pseudo segundo orden y de Lagergren respectivamente, mientras que en la Tabla 2 se encuentran tabulados los valores de las constantes de velocidad obtenidas del ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos cinéticos planteados, así como su valor de correlación (r^2) al variar la concentración inicial de Cu: 23, 30 y $40 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$.

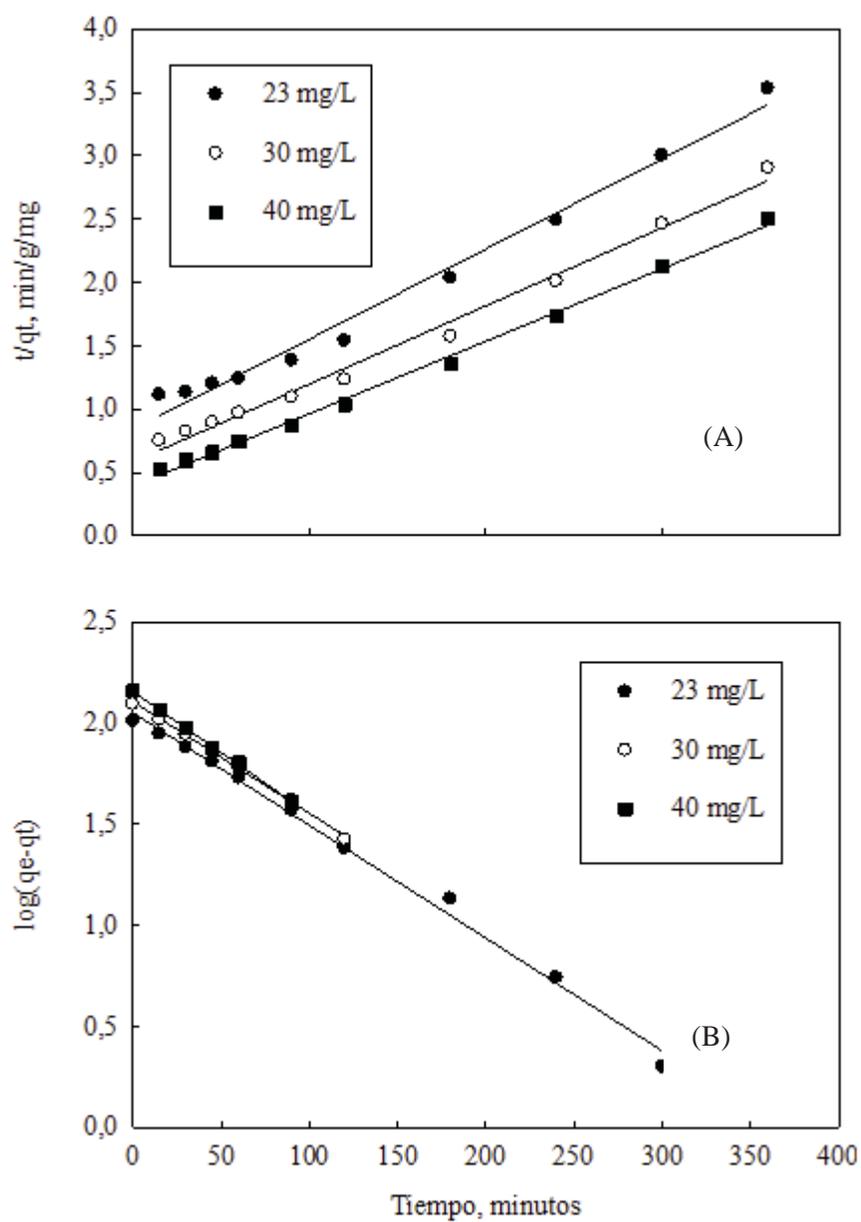


Figura 13. (A) Pseudo segundo orden. (B) Modelo cinético Lagergren Pseudo primer orden para la remoción de cobre, representado linealmente a 17°C, con una concentración inicial de 23, 30 y 40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$.

Tabla 2. Resultado cálculo modelos cinéticos para diferentes concentraciones iniciales de Cu.

| Modelo | Parámetros | 23 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Cu | 30 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ | 40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ |
|-------------------------------|------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Ecuación | r^2 | 0.9943 | 0.9967 | 0.9962 |
| Lagergren Pseudo primer orden | k | 0.0129 | 0.0127 | 0.0145 |
| Pseudo 2° orden | r^2 | 0.9856 | 0.9900 | 0.9967 |
| | k_2 | 6.00×10^{-5} | 6.62×10^{-5} | 8.31×10^{-5} |

La Tabla 2 permite observar como el modelo de Lagergren es el que mejor reproduce los datos experimentales con un valor de $r^2 = 0.9943$, cuando se trabajó con una concentración inicial de 23 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ junto a esto hay que destacar que el modelo Pseudo 2° orden también ajustan los datos experimentales de buena forma ($r^2 = 0.9856$) al trabajar con la misma concentración de Cu. Al aumentar la concentración inicial de Cu, se aprecia que el modelo de Lagergren ajusta los datos de mejor manera, obteniendo valores de $r^2 > 0.99$, mientras que el modelo Pseudo 2° orden también ajusta de manera aceptable los resultados experimentales, $r^2 > 0.99$. (Un ejemplo para los cálculos para cada modelo cinético se puede apreciar en el Anexo 5.

En función de los resultados obtenidos al evaluar los modelos cinéticos, los cuales se basan en que la difusión en la partícula es la etapa controlante del proceso, puede afirmarse que el mecanismo que controla la reacción de intercambio iónico es la difusión intraparticular.

5.2.3 CAPACIDAD DE CARGA DEL PDAB

Para capacidad de carga del PDAB, se trabajó a una temperatura constante de 17°C, a una agitación constante de 300 RPM, se trabajaron a tres diferentes pH; 2.5, 3.5 y 6 y las concentraciones en equilibrio de Cu utilizadas en las pruebas experimentales fueron: 10, 23, 50, 75, 100, 150, 400, y 500 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ con 80 mg de PDAB cada una. Las tomas de muestras fueron tanto al inicio como al término de la prueba. Los resultados se pueden apreciar en la Fig. 14.

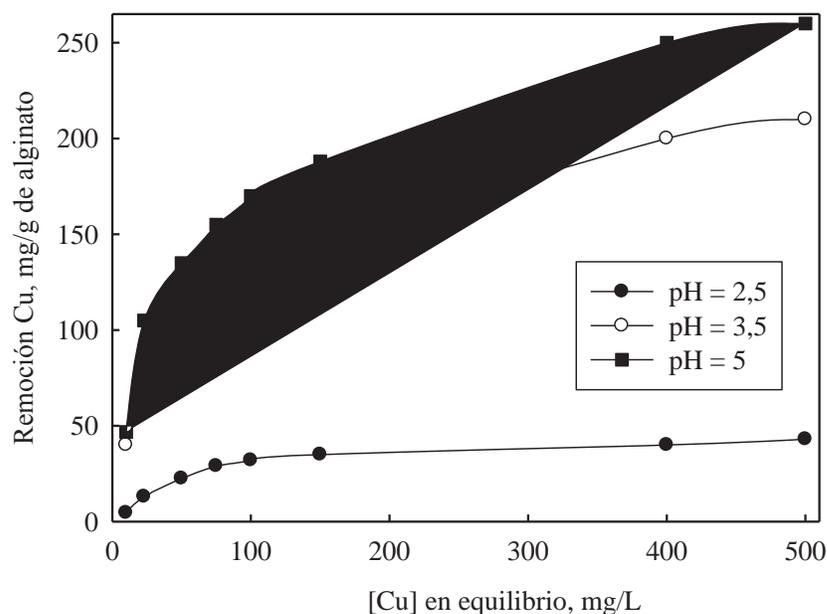


Figura 14. Capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu.

En esta figura se observa la completa saturación del PDAB con Cu cuando la concentración en equilibrio alcanza un valor de alrededor de 100 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ para la curva a pH= 2.5 con una 32 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y finalmente de 43 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para la prueba experimental de 500 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$. En relación a las otras dos curvas tanto para pH= 3.5 y 5, ambas encuentran la saturación a 400 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ con una remoción de 200 y 250 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$, respectivamente, y una saturación máxima de 210 y 260 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para una concentración inicial de 500 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$, esto se justifica con la Fig 12, la cual muestra que un aumento en la

basicidad de la solución entrega mejores resultados para la remoción, por lo tanto a trabajar con concentraciones más altas de Cu, el PDAB alcanza una mayor capacidad de carga.

A continuación se presenta el modelo de la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración de Cu en equilibrio.

El estudio de la dependencia de la capacidad de carga de la resina de intercambio iónico con la concentración de Cu en el equilibrio, se ha realizado empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin detallados en la bibliografía y representados gráficamente en la Fig. 15, Fig. 16 y Fig. 17. Mientras que la Tabla 3 presenta los valores obtenidos para los parámetros de cada modelo, un ejemplo de cálculo de cada modelo se puede apreciar en el Anexo 6.

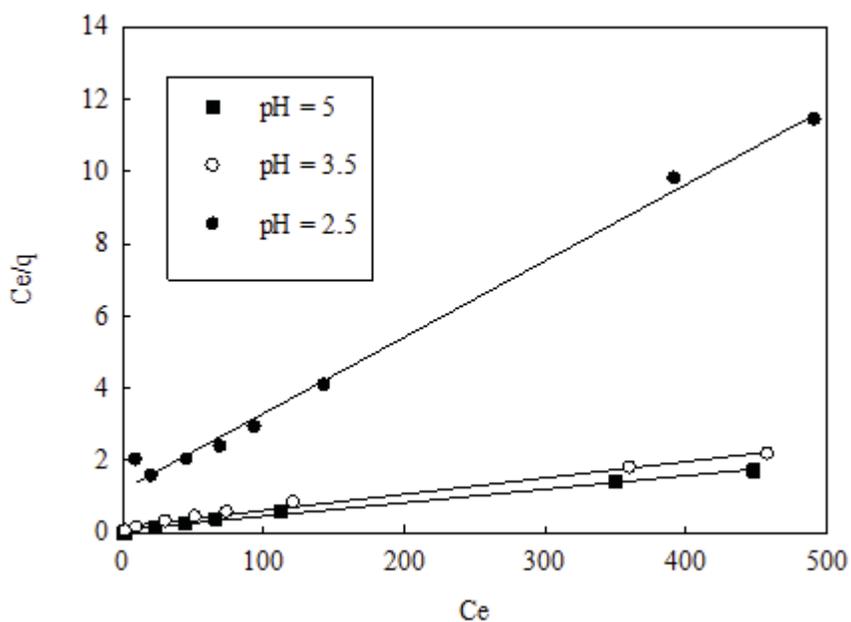


Figura 15. Modelo Langmuir para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5.

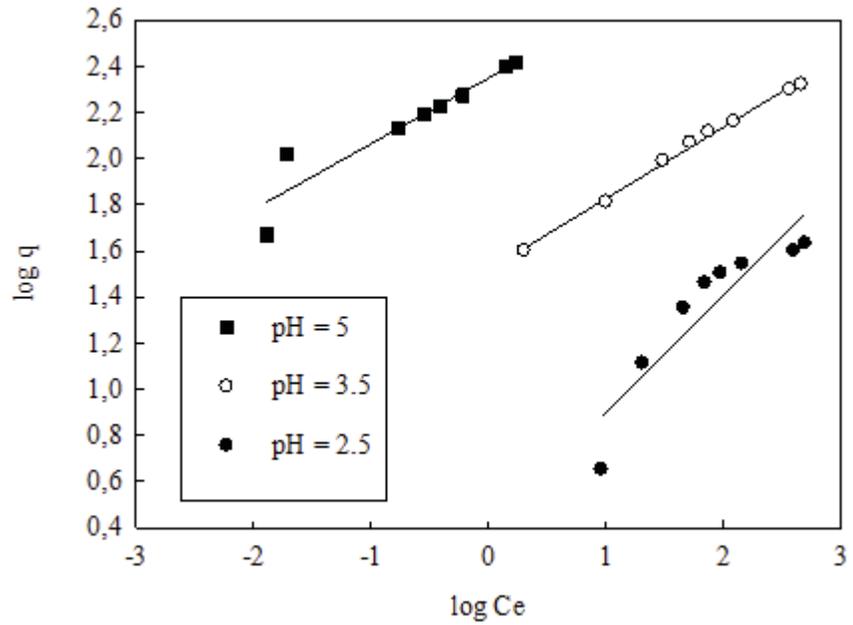


Figura 16. Modelo Freundlich para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5.

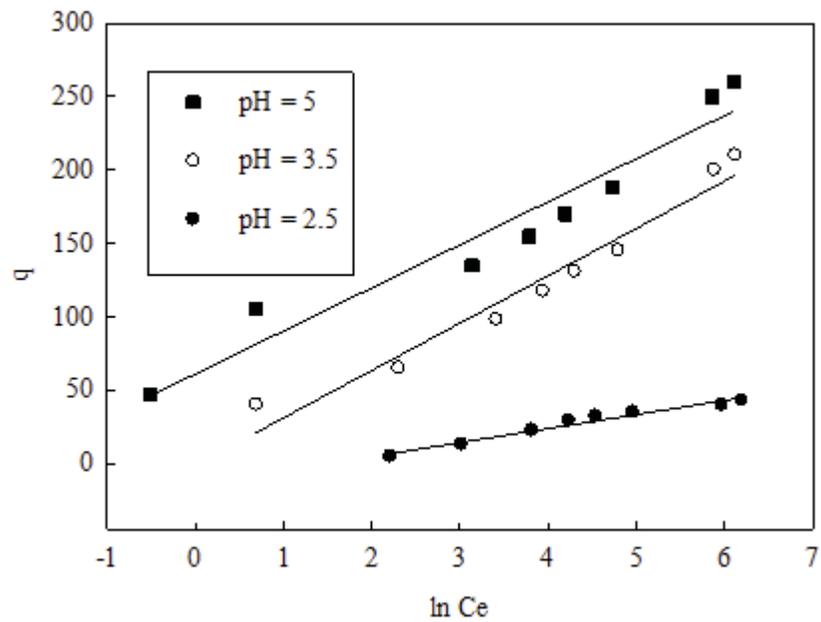


Figura 17. Modelo Temkin para la capacidad de carga del PDAB en función de la concentración en equilibrio de Cu a pH = 2.5, 3.5 y 5.

Tabla 3. Parámetros calculados al ajustar los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin

| Modelo | Parámetros | | |
|-----------------|-------------------|---------|---------|
| Langmuir | r^2 | b | q_m |
| pH = 2.5 | 0.9933 | 0.0180 | 47.4 |
| pH = 3.5 | 0.9902 | 0.0270 | 222.2 |
| pH = 5.0 | 0.9909 | 0.0430 | 270.3 |
| Freundlich | r^2 | n | a |
| pH = 2.5 | 0.9686 | 9,5678 | 14,42 |
| pH = 3.5 | 0.9960 | 0.3091 | 33.1 |
| pH = 5.0 | 0.8847 | 0.2842 | 224.1 |
| Temkin | r^2 | b | a |
| pH = 2.5 | 0.8784 | 6.8885 | 1.2800 |
| pH = 3.5 | 0.9580 | 32.2580 | 1.0579 |
| pH = 5.0 | 0.9381 | 29.3610 | 61.0400 |

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por el valor de $r^2 > 0.99$ para las 3 curvas (pH = 2.5, 3.5 y 5), el cual es mayor que el alcanzado al ajustar los datos experimentales con los modelos de Freundlich y Temkin, con los que se obtuvieron valores de $r^2 = 0.8847$ para la curva de pH = 5 y $r^2 = 0.9381$ para la misma curva respectivamente.

El ajuste realizado con la isoterma de Temkin no representó de buena manera los resultados obtenidos en los experimentos, dando como conclusión que los datos experimentales no siguen el comportamiento planteado por este modelo ni tampoco el modelo de Freundlich.

Respecto a los datos obtenidos de forma experimental y los entregados por el modelo, en relación a la concentración de Cu en equilibrio, se desprende que son bastante similares corroborando que el modelo de Langmuir se ajusta a los datos experimentales, por ejemplo: para la curva de pH de 2.5 experimentalmente los resultados de la concentración de Cu en equilibrio alcanzó $43 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y por el modelo $47.4 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, para la curva de pH 3.5 los resultados experimentales y por modelo fueron 210 y $222.2 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ respectivamente y para la curva de pH= 5 los resultados experimentales fueron de $260 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y $270.3 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para el modelo de Langmuir. Los resultados experimentales y de los modelos son muy similares, indicando una buena representación del modelo de Langmuir.

Finalmente a partir del modelo que se ajustan las pruebas experimentales se desprende que las moléculas se intercambian sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa el intercambio iónico. Además este modelo representa que la superficie es energéticamente homogénea.

5.2.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REMOCIÓN DE COBRE

Para las prueba de temperatura se trabajó a un pH= 5 con 80 mg de PDAB y una concentración inicial de Cu de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, a una agitación constante de 300 RPM. Se tomaron muestras a 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos y las temperaturas trabajadas fueron: 10, 17, 50 y 70°C. Los resultados se puede observar en la Fig. 18.

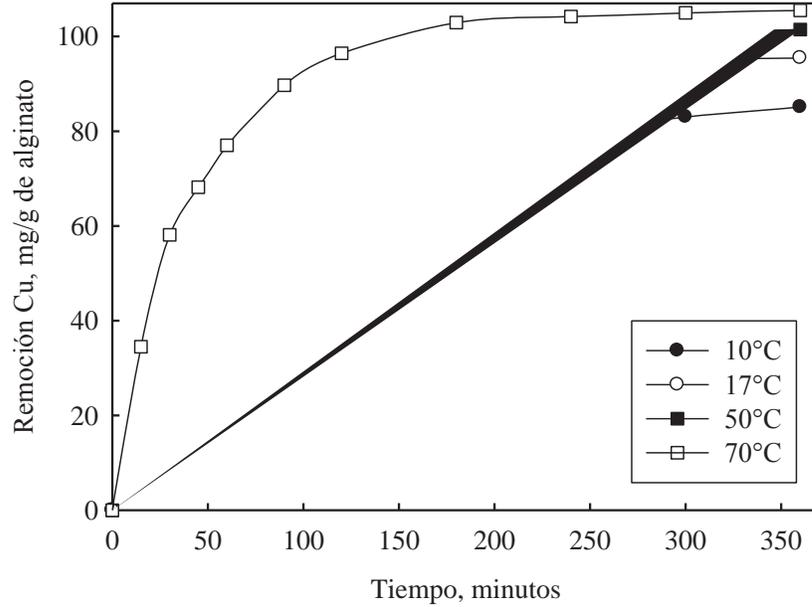


Figura 18. Remoción de Cu en función de la temperatura.

La Fig. 18 muestra el efecto de la temperatura sobre la remoción de Cu con PDAB. Se puede analizar que las cuatro curvas se comportan cinéticamente de la misma forma, alcanzando el equilibrio a los 120 minutos. Así, para una temperatura de 10°C se obtiene una remoción de $52.77 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ mientras que para la temperatura a 70°C la remoción alcanza un valor de $96.45 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ en el mismo tiempo. Además se puede inferir que la remoción de Cu aparte de estar en función del tiempo, también está directamente relacionada con la temperatura de trabajo, debido a que a medida que aumenta la temperatura la remoción también se incrementa, esto se puede apreciar en los tiempos finales de muestra para las cuatro curvas, el valor mínimo se alcanza a una temperatura de 10°C con $85.09 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, seguido de la curva de trabajo a 17°C con un valor máximo de remoción $95.45 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, mientras que para la curva de 50°C se obtienen $101.46 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ de remoción y finalmente los mejores resultados fueron de $105.50 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para los 70°C.

A continuación se presenta el modelo cinético en función de la temperatura se ha empleado el modelo de Langmuir representado en la Fig. 19 debido a que fue el modelo que dio mejores resultados para el modelo cinético en función del tiempo. Mientras que la tabla 4 presenta los valores obtenidos para los parámetros del modelo a diferentes temperaturas.

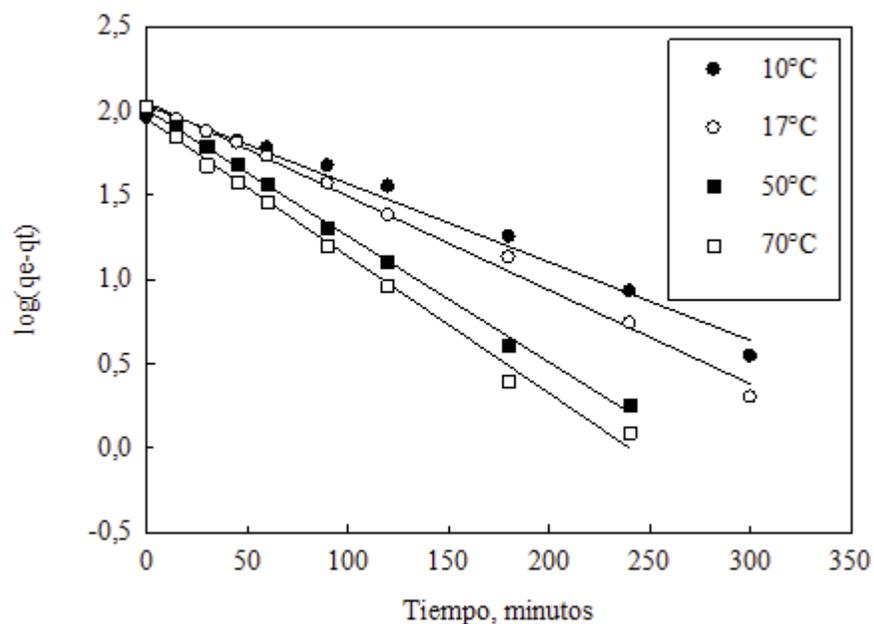


Figura 19. Modelo Lagergren a diferentes temperaturas: 10, 17, 50 y 70°C.

Tabla 4. Resultado cálculos para modelo cinético de Lagergren para diferentes temperaturas

| Parámetros | 10°C | 17°C | 50°C | 70°C |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| r^2 | 0.9854 | 0.9943 | 0.9980 | 0.9928 |
| K | 0.0106 | 0.0129 | 0.0173 | 0.0187 |

La Tabla 4 muestra que la constante de velocidad aumenta de 0.0106 a 0.0187 min^{-1} al incrementar la temperatura de 10 a 70°C, respectivamente. Este incremento en la constante de velocidad Lagergren (k) con el aumento de la temperatura puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius, planteada en el marco teórico. Por tanto, representando $\ln k$ en función de $1000/T$ (K), a partir de la pendiente obtenida en la Fig.19 se puede obtener el valor de la energía de activación. Los resultados se muestran en la Fig. 20, en la que se puede observar un ajuste, con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.9487$.

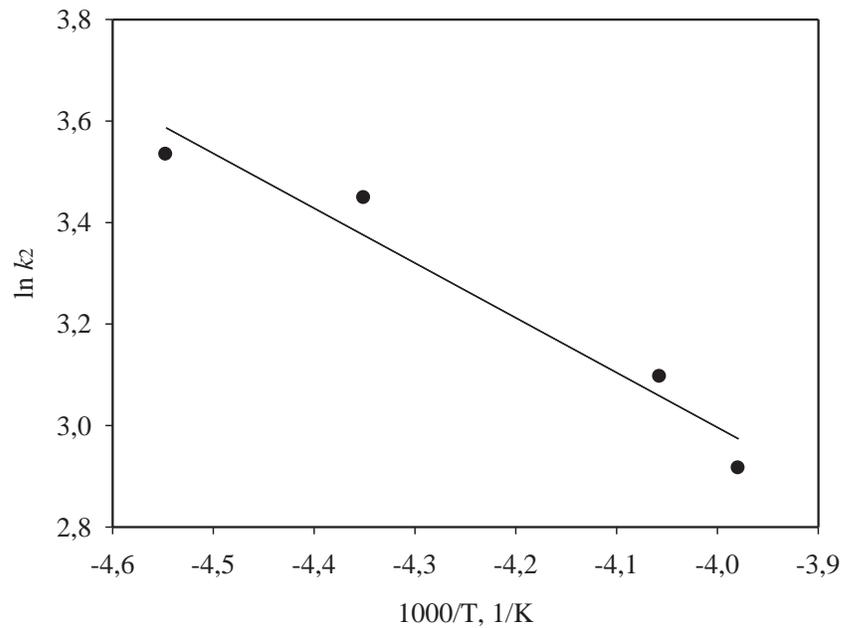


Figura 20. $\ln k$ en función de $1000/T$ (K).

El valor de la energía de activación corresponde a $7.30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, que está dentro del rango de 5-20 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, considerado para procesos donde predomina la interacción física, lo que se pone de manifiesto no sólo por este relativamente bajo valor de energía de activación sino también por la rapidez del proceso. Los cálculos asociados al análisis termodinámico se encuentran en el Anexo 7.

Como una forma de explicar la influencia de la temperatura sobre el proceso de intercambio iónico y para confirmar la naturaleza de éste, se han calculado los siguientes parámetros termodinámicos: cambio energía libre (ΔG), cambio de entalpía (ΔH) y cambio de entropía (ΔS), utilizando las ecuaciones (31), (32), (33) y (34).

Los valores de ΔG , ΔH y ΔS calculados a partir de las constantes de equilibrio obtenidas, se encuentran tabulados en la Tabla 5, mientras que los cálculos asociados se encuentran en el Anexo 8.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos del proceso de intercambio iónico

| T (K) | K | Ln k | ΔG $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | ΔH $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ | ΔS $\frac{\text{kJ}}{\text{mol} * \text{K}}$ |
|--------------|----------|-------------|--|--|---|
| 283 | 4.2081 | 1.4370 | -3.3811 | -78.5069 | -0.2655 |
| 290 | 9.4163 | 2.2424 | -5.4066 | -5.6780 | -0.0009 |
| 323 | 11.9774 | 2.4830 | -6.6680 | -40.4593 | -0.1046 |
| 343 | 28.8321 | 3.3615 | -9.5860 | | |

Desde esta tabla se observa que los valores de ΔG son negativos indicando la naturaleza espontánea del proceso de intercambio iónico, esta espontaneidad se hace levemente mayor a medida que se incrementa la temperatura lo cual concuerda con el mínimo aumento en la remoción de Cu. Los valores negativos de ΔH indican que el proceso de intercambio iónico es exotérmico. Esta naturaleza exotérmica de la reacción de intercambio iónico, viene a respaldar el efecto inhibitorio que produce un aumento en la temperatura de trabajo sobre la reacción de intercambio iónico. Los cambios en la entropía reflejan la hidratación de la resina que ocurre durante el proceso de intercambio iónico. El valor negativo de ΔS sugiere un decrecimiento en la concentración de Cu en la interfase resina-solución indicando por consiguiente un incremento en la concentración de Cu sobre la fase resina.

5.2.5 EFECTO DE LA AGITACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COBRE

Para el efecto de la agitación en la remoción de Cu con PDAB, se trabajó a un pH constante de 5, una temperatura de 17°C, una concentración inicial de Cu de $23 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ con 80 mg de PDAB y por 360 minutos. Las agitaciones trabajadas fueron: 60, 100, 150, 200, 300 y 400 RPM. Las tomas de muestras fueron al término de las pruebas experimentales. Los resultados se pueden apreciar en la Fig. 21.

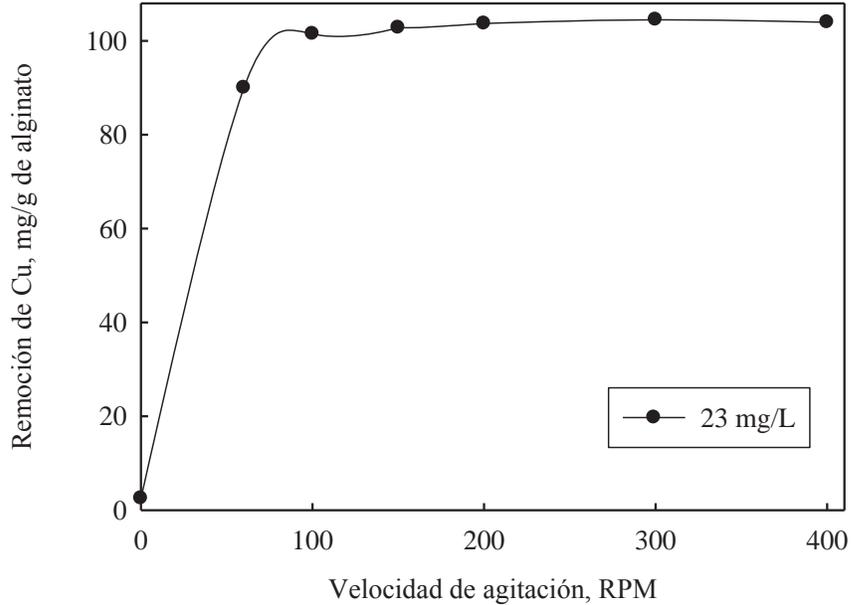


Figura 21. Remoción de Cu en función de la agitación.

La Fig. 21 entrega los resultados del efecto de la agitación para la remoción de Cu con PDAB, se visualiza que para una agitación de 100 RPM ya se alcanza un equilibrio en la remoción con $101 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ y finalizando con $103.95 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para una agitación de 400 RPM, experimentalmente se visualizó que desde una agitación de 100 RPM la velocidad fue importante porque permitió la suspensión de las partículas en movimiento facilitando la transferencia de masa. Por otro lado, se infiere que para una agitación de 100 RPM la barrera de difusión formada en la interfase medioresinato tiende a desaparecer a medida que aumenta la turbulencia (capa de Nernst). Como dato importante se observa que sin agitación si existe una remoción para el mismo tiempo experimental alcanzando un valor de $2.5 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$.

5.3 ESTUDIO DE LA ELUCIÓN DE COBRE

Las pruebas estándar de elución se realizaron en un reactor batch (vaso precipitado de 500 mL), el cual contenía 400 mL de solución ácida diluida, a una agitación constante de 300 RPM por 120 minutos, los tiempos de toma de muestras fueron: 0, 7, 15, 30, 45, 60, 75 y 120 minutos, se controlaban las variables a analizar (concentración de ácido, temperatura y ácido a utilizar) y finalmente se agregaba el PDAB cargado con $20.79 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ de Cu dando comienzo a las pruebas de elución respectivas.

5.3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO

Como primer parámetro se analizó la importancia de la concentración de ácido sulfúrico en la elución de PDAB con Cu, las concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas fueron 0.0005, 0.0010, 0.0036, 0.0056, 0.0092, 0.0122 y 0.0153 M a una temperatura constante de 17°C. Los resultados de estas pruebas experimentales se pueden apreciar en la Fig. 22.

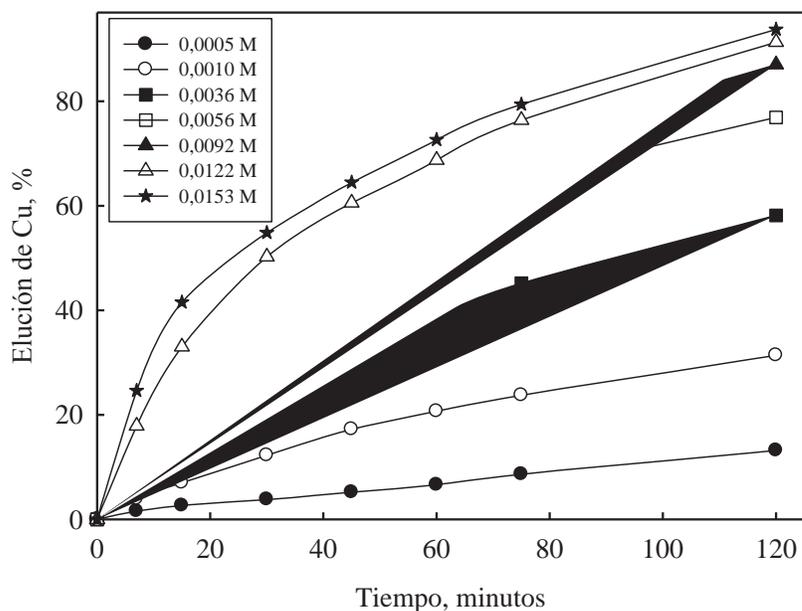
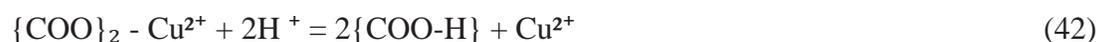


Figura 22. Elución de Cu en función de la concentración del ácido sulfúrico.

La Fig. 22 representa la elución de Cu en función de la concentración del ácido sulfúrico, se desprende que a medida que aumentan las concentraciones de ácido también lo hace la elución. Para una concentración inicial de 0.0005 M la elución de Cu fue de 13.17%, mientras que para una concentración de 0.0056 M la elución fue de 76.92%, concentraciones superiores obtienen resultados similares, los mejores resultados se obtienen con una concentración de 0.0153 M, con un 93.75% de elución de Cu a los 120 minutos.

Si se analiza la elución de cobre obtenida durante los primeros 30 minutos, se observa que para concentraciones que están por debajo de los 0.0056 M de ácido sulfúrico, la cinética de elución de cobre es más lenta, llegando a valores de 22% de elución para una concentración de 0.0036 M, mientras que para concentraciones por sobre de 0.0056 M, la cinética de elución es más rápida para los primeros 30 minutos alcanzando valores de hasta 54.84% a una concentración de 0.0153 M.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 22 la elución se produce con una liberación de iones de Cu, la cual está dada por el consumo de ácido sulfúrico. A continuación se presenta un mecanismo de intercambio iónico la cual estará presente durante el proceso de elución de cobre desde la solución de ácido. Este intercambio iónico puede ser representado por la ecuación (42).



5.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO EN LA ELUCIÓN DE COBRE

Para estas pruebas experimentales las temperaturas analizadas fueron: 5, 10, 17, 40, 60 y 80°C, la concentración de ácido sulfúrico fue la misma para todas las pruebas, 0.0056 M (se escogió esta concentración de ácido debido a que se podrá apreciar el efecto de la temperatura, ya sea al aumentarla o al disminuirla, ya que a una temperatura de 17°C la elución de Cu fue de 76.92%) y una agitación constante de 300 RPM por 120 minutos. Los resultados se pueden apreciar en la Fig. 23.

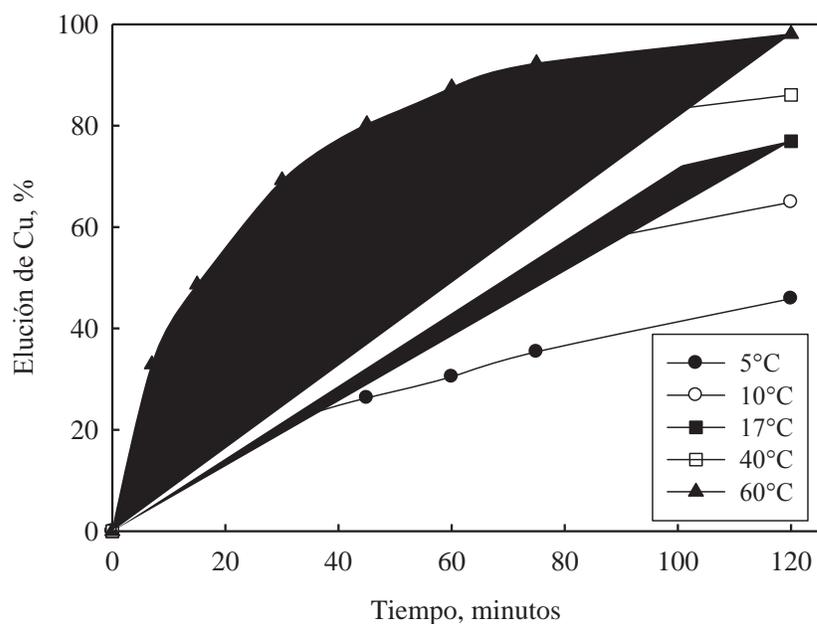


Figura 23. Elución de Cu en función de la temperatura.

En la Fig. 23 se puede apreciar que a medida que se aumenta la temperatura la elución también se incrementa. Por otro lado, al disminuir la temperatura la elución también lo hace. Para una temperatura de 5°C la elución fue de un 45.87%, mientras que a temperatura ambiente, 17°C, la elución fue de 76.92%. Los mejores resultados se aprecian para la curva de 60°C, con un 98.07% de elución de Cu.

El fenómeno que explica el aumento de temperatura sobre el aumento de elución de iones de cobre, se traduce en que la temperatura influye profundamente en la solubilidad de sólidos en líquidos y, por consiguiente, en su velocidad de disolución. Según la Ley Le Chatelier, un proceso endotérmico es favorecido por el aumento de temperatura, no aquellos procesos exotérmicos que exhiben calores de difusión negativos. La mayoría de los sólidos presentan calores de disolución positivos y, por lo tanto, un aumento de temperatura, favorece la solubilidad y la velocidad de disolución.

5.3.3 COMPARACIÓN DE DIFERENTES ÁCIDOS EN LA ELUCIÓN

Los ácidos utilizados fueron: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico, la concentración analizada fue de 0.0056 M para cada ácido, la temperatura se mantuvo constante a 17°C por 120 minutos a una agitación constante de 300 RPM y la toma de muestra fue realizada de la misma forma anterior (prueba con ácido sulfúrico). Los resultados experimentales se pueden observar en la Fig. 24.

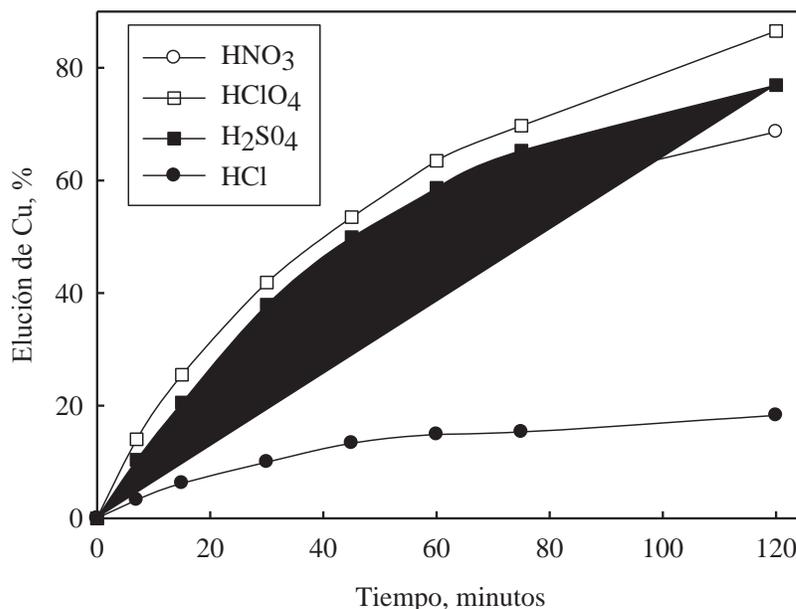


Figura 24. Elución de Cu en función de diferentes ácidos.

La Fig. 24 representa la elución de Cu en función de diferentes ácidos. Los 4 ácidos lograron el objetivo principal, pero con diferentes eficiencias. En la primera hora de prueba el ácido clorhídrico es el reactivo que presenta menor elución de cobre alcanzando un 14.89%, a diferencia del ácido nítrico que presenta un 50.55% de elución. Sin embargo, el ácido sulfúrico predomina junto con el ácido perclórico debido a que alcanzan un 58.69% y un 63.50% de elución de cobre, respectivamente.

Si se continúa analizando los resultados de elución de Cu en la segunda hora de prueba, los resultados más bajos de elución lo obtiene el ácido clorhídrico con 18.28%, por otro lado, los mejores resultados se obtuvieron con el ácido perclórico, con una elución de 86.54%.

Estos resultados dejan en evidencia, que los ácidos más eficaces para trabajar con cobre son el ácido sulfúrico y el perclórico. El fenómeno que ocurre con estos ácidos es que actúan como disolventes de los metales, rompiendo las moléculas del cobre que se encuentran en las esferas.

CONCLUSIONES

Para el proceso de remoción de cobre, en relación al efecto del pH, se concluye que a medida que se incrementa el pH de la solución, la remoción de cobre también se incrementa, alcanzándose la máxima remoción a pH 5 y 6, con valores de 100.50 y 103.95 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ de alginato.

El valor más bajo de remoción se obtuvo con un pH = 1 con 2 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ de alginato, respectivamente.

Respecto a la influencia del tiempo en la remoción se concluye que con un tiempo de 240 minutos, la remoción de cobre se vuelve casi constante, alcanzando el equilibrio finalmente a los 360 minutos de remoción, alcanzando una remoción de 95.45 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para una concentración inicial de 23 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ de Cu.

El mecanismo de remoción se explica mediante el intercambio iónico de cobre desde la solución hacia el alginato es por protones que se encuentran en la cadena del ácido algínico del alginato.

El modelo cinético que más se ajusta a los resultados obtenidos es el modelo de Lagergren Pseudo primer orden, por lo que se concluye que el mecanismo que controla la reacción de intercambio iónico es la difusión intraparticular.

Para la concentración en equilibrio de cobre se concluye que la completa saturación de PDAB se alcanza con 260 $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$ de alginato para una concentración inicial de cobre de 500 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ para un pH = 5, para pH más bajos (2.5 y 3.5) y la misma concentración inicial de cobre los resultados fueron más bajos quedando en manifiesto que un aumento en la basicidad aumenta la capacidad de carga del PDAB.

Respecto al modelo de capacidad de carga que se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir por lo que se concluye que las moléculas se intercambian sobre la superficie y que esta es enérgicamente homogénea.

Según los resultados del efecto de la temperatura en la remoción de cobre se determinó que a medida que aumenta la temperatura de trabajo, la remoción también se incrementa. Para una temperatura de 70°C la remoción alcanzó un valor de $105.50 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ para un tiempo de 360 minutos, siendo esta temperatura donde se obtuvieron los mejores resultados, mientras que para una temperatura de 10°C, se obtuvo una remoción de $85.09 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$. Respecto al modelo cinético aplicado (Lagergren), este se ajusta cada vez más a medida que se aumenta la temperatura de trabajo desde los 10°C hasta los 70°C, con coeficientes de correlación de $R^2 = 0.9854$ y 0.9928 , respectivamente.

Se obtuvo un valor de energía de activación de $7.30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, quedando en manifiesto que predomina la interacción física del proceso.

Por otro lado, respecto al análisis termodinámico se concluyó que el proceso de intercambio iónico posee una naturaleza espontánea, que es exotérmico y que durante ocurre el proceso de intercambio el PDAB experimenta un proceso de hidratación.

Para el efecto de la agitación en la remoción de cobre se concluyó que para una velocidad de agitación de 100 RPM se obtiene el equilibrio en lo que la remoción de cobre respecta con un valor de $101 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$, esto se debe a que la barrera de difusión formada en la interfase medio-resina tiende a disminuir (capa de Nernst). Los mejores resultados se obtienen para la velocidad de agitación de 400 RPM con $103.95 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$.

Con respecto a los procesos de elución, se estudió el efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la elución de iones de cobre, se presentó un efecto importante en la elución de cobre, dado que al aumentar la concentración del ácido, la elución de cobre también se incrementó, siendo las concentraciones de 0.0005, 0.0010, 0.0122 y 0.0153 M. La concentración de 0.0153 M de ácido sulfúrico es la que logró obtener la máxima elución de un 93.75%.

La influencia de la temperatura tuvo un efecto preponderante sobre la elución de cobre, debido a que la elución aumentó con el incremento de temperatura, siendo las temperaturas más altas, 40 y 60°C, las que obtuvieron eluciones de cobre de 86.06% y 98.08%, respectivamente para un tiempo de 120 minutos de elución. Se debe notar que a temperaturas bajas tales como 5 y 10°C, igual se lograron eluciones de cobre significativas llegando a valores 45.87% y 64.90% respectivamente.

Al analizar el efecto de la elución de cobre con distintos ácidos se concluyó que el mejor reactivo para la elución fueron el ácido sulfúrico y el ácido perclórico, puesto que alcanzaron una elución de cobre de 76.92% y 86.54%, respectivamente, al finalizar los 120 minutos de la prueba experimental, mientras que el valor más bajo de elución se alcanzó con el ácido clorhídrico alcanzando una elución de 18.28%.

BIBLIOGRAFÍA

1. Summary Review of the Health Effects Associated with Copper: Health issue assessment. Cincinnati, OH, US. Environmental Protection Agency, 1987 (EPA 600/8-87/001).
2. K. DAVIS, W. MERTZ, Copper. In: Mertz W, ed. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 5th ed. New York, NY, Academic Press, 1986, 301-364.
3. J. RUBIO, I. SCHENEIDER. New Processes for Heavy Metals Separation From Waste Water Streams In The Mining Industry. In: University of Concepción, Ed. Clean Technology for the Mining Industry. Santiago de Chile, M.A. Sánchez, 1996, 85-97.
4. A. ARACENA, J. IBÁÑEZ and N. GUAJARDO, Remoción de Ni desde soluciones diluidas mediante esferas de alginato, Hidrometallurgy, 2013, 1-5.
5. J. IBÁÑEZ, Y. Umetsu, Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, Hidrometallurgy, 2013, 1-9.
6. J. IBÁÑEZ, Y. UMETSU, Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads, Hidrometallurgy, 2013, 1-8.
7. LENNTECH COMPANY, Elementos tabla periódica, 2015.
8. E. SIMON, los metales pesados en las aguas residuales, 2009, 1-5
9. M. MEDIR, Tratamiento aguas residuales programa Apqua, Universidad Rovira, Tarragona, 1996.

10. R. CAÑIZARES, Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, Instituto politécnico Nacional, México, 2000.
11. G. MEJÍA, Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos, 77-99.
12. C. VILLANUEVA, Biosorción de cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de citrus sinensis, citrus limonium y opuntia ficus, 2007-130-146.
13. Y HO, G. MCKAY, Sorption of dyes and copper ion onto biosorbents, 2003, 1047-1061.
14. E. COCHRANE, S LU, S, GIBB and I. VILLAESCUSA, Comparison of low-cost biosorbents and comercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, 2006, 198-206.
15. F. XIAO, J. HOWARD, Comparison of biosorbents with inorganic sorbents for removing copper (II) from aqueous solution, 2009, 3105-3109.
16. A. HASSAN, A. ABDEL and M. FOUDA. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, 2014, 192-198.
17. P. NAVARRO, C. VARGAS, V. REVECO and J. ORELLANA. Recuperación de oro desde un medio amoniaco-tiosulfato con resina de intercambio iónico amberlite ira-410, revista metalurgia, 2006, 354-366.
18. F. HELFFERICH, Ion exchange, Dover Publications, inc. New York, 5.
19. F. HABASHI, Textbook of hydrometallurgy, F. Habashi (Eds), Pub. Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Quebec City, Canada, 1999, 405-436.

20. R. TREYBAL, Operaciones de transferencia de masa, 2ª Edición, R,Treybal (Eds), Pub. McGraw-Hill, D.F., México, 1991.
21. R. GRIESSBACH, Austauschadsorption in theorie und praxis, akademie-Verlag, Berlin, 1957.
22. K. DORFNER, Ion exchangers, K. Dorfner (Eds), Pub. W. der Gruyter Publisher, Berlin, vol 1, 1991.
23. M. VALCARCEL, A. GÓMEZ, Técnicas analíticas de separación, Pub. Reverté, Barcelona, España, 1994.
24. F. HELFFERICH, Ion exchange, Pub. Dover Publications, inc., New York, 1995, 125-151.
25. H. URRUTIA, Precisiones relativas a teoría de flujos de materias en sistemas biofísicos, Series de Biofísica Matemática, Pub. Hum Ediciones, Chile, 2005, 66-71.
26. M. CALVO, Bioquímica de los alimentos, 2004.
27. Y. VIVAR, Estudio cinético de la disolución de tenorita en ambiente amoniacal, Memoria de Ingeniero Civil en Metalurgia Extractiva, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Valparaíso, 2014, 15-28.

ANEXOS

Anexo 1

Cálculo de la solución de cloruro de bario ($50 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) para el entrecruzamiento del alginato:

$$\frac{50 \text{ mmol}}{\text{L}} * \frac{0.001 \text{ mol}}{1 \text{ mmol}} = 0.05 \text{ mol BaCl}_2$$

$$0.05 \text{ mol BaCl}_2 = \frac{\text{masa}}{208.246 \text{ (peso molecular BaCl}_2\text{)}}$$

$$\text{masa} = 10.4123 \text{ (g)}$$

Anexo 2

Cálculo de la preparación de la solución de ácido nítrico ($1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) para la protonación del alginato:

Respecto al ácido nítrico proveniente de Vimaroni:

$$M = \frac{\text{Porcentaje} * \text{densidad} * 10}{\text{Peso molecular}}$$

$$M = \frac{65 * 1.39 * 10}{63.01} = 14.34 \text{ M}$$

Volumen necesario:

$$M_c * V_c = M_d * V_d$$

$$1 \text{ M} * 1 \text{ L} = 14.34 \text{ M} * X$$

$$X = 0.0697 \text{ L}$$

Anexo 3

Cálculo de la masa de sulfato de cobre penta-hidratado necesaria para una solución de 23

$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ Cu:

$$23 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{249.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (\text{peso molecular reactivo})}{63.55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (\text{peso molecular Cu})} * \frac{100\%}{99\% (\text{pureza})} = 0.0913 \text{ mg}$$

Anexo 4

Cálculo de la concentración de ácido (0.0056 M) para la elución de cobre:

Para el ácido sulfúrico:

$$M = \frac{\text{Porcentaje} * \text{densidad} * 10}{\text{Peso molecular}}$$

$$M = \frac{98 * 1.84 * 10}{98.08} = 18.39 \text{ M}$$

Volumen necesario:

$$M_c * V_c = M_d * V_d$$

$$0.0056 \text{ M} * 1000 \text{ mL} = 18.39 \text{ M} * X$$

$$X = 0.3 \text{ mL}$$

Anexo 5

Cálculo modelos cinéticos:

Pseudo segundo orden:

A partir de la ecuación de la recta generada:

$$y = 0.0071x + 0.8408$$

Siendo $m = 0.0071$ y $b = 0.8408$

$$q_e = \frac{1}{m} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

$$q_e = \frac{1}{0.0071} = 140.85 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$h = \frac{1}{b} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g} * \text{min}} \right)$$

$$h = \frac{1}{0.8408} = 1.9 \frac{\text{mg}}{\text{g} * \text{min}}$$

$$k = \frac{h}{q_e^2} = 6 \times 10^{-5}$$

Lagergren Pseudo primer orden:

A partir de la ecuación de la recta generada.

$$y = -0.0056x + 2.0511$$

Siendo $m = 0.0056$ y $b = 2.0511$

$$q_e = 10^b \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

$$q_e = 10^{2.0511} = 112.49 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

$$k = 2.303 * m$$

$$k = 2.303 * 0.0056 = 0.0129$$

Anexo 6

Cálculo modelos para la concentración en equilibrio del cobre:

Modelo Langmuir:

A partir de la ecuación de la recta generada:

$$y = 0.0037x + 0.0852$$

Siendo $m = 0.0037$ y $b = 0.0852$

$$q_0 = \frac{1}{m} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

$$q_0 = \frac{1}{0.0037} = 270.3 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$$

$$b' = \frac{1}{b * q_0}$$

$$b' = \frac{1}{0.0852 * 270.3} = 0.0430$$

Modelo Freundlich:

A partir de la ecuación de la recta generada:

$$y = 0.2842x + 2.3050$$

Siendo $m = 0.2842$ y $b = 2.3050$

$$n = m$$

$$n = 0.2842$$

$$k = 10^b$$

$$k = 10^{2.3050} = 224.1$$

Modelo Temkin:

A partir de la ecuación de la recta generada:

$$y = 29.3610x + 61.0410$$

siendo $m = 29.3610$ y $b = 61.0410$

$$a = b$$

$$a = 61.0410$$

$$b' = m$$

$$b' = 29.3610$$

Anexo 7

Cálculo Arrhenius:

A partir de la ecuación de la recta generada:

$$y = 0.8784x - 1.3800$$

siendo $m = 0.8784$ y $b = 1.3800$

$$\ln k_0 = b$$

$$\ln k_0 = 1.3800$$

$$k_0 = e^{\ln k_0}$$

$$k_0 = e^{1.3800} = 3.97$$

$$\frac{-E_a}{R} = m$$

$$\frac{-E_a}{8.314} = 0.8784$$

$$-E_a = 7.3 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Anexo 8

Cálculo análisis termodinámico:

Para una temperatura de $10^{\circ}\text{C} = 283 \text{ K}$

$$k = \frac{\text{Concentración de Cu en la resina}}{\text{Concentración de cobre en la solución}}$$

$$k = \frac{18.6}{4.42} = 4.2081$$

$$\ln K = \ln 4.2081 = 1.4370$$

$$\Delta G = -R * T * \ln K$$

$$\Delta G = -0.008134 * 283 * 1.4370 = -3.3811 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \frac{R * T_1 * T_2}{T_1 - T_2} * \ln \frac{K_2}{K_1}$$

$$\Delta H = \frac{0.008134 * 283 * 290}{283 - 290} * \ln \frac{9.4163}{4.2081} = -78.5069 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S = \frac{-78.5069 + 3.3811}{283} = -0.2655 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} * \text{K}}$$