



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**REMOCION DE UN COMPLEJO CIANURADO DE ZINC
DE UNA SOLUCION ACUOSA UTILIZANDO UNA
RESINA ANIONICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

HECTOR MANUEL GUZMAN GRIJALVA

HERMOSILLO, SONORA

MARZO, 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

HECTOR MANUEL GUZMAN GRIJALVA

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

8/03/10

Fecha

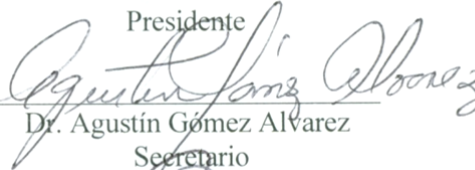


Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García

Presidente

8/03/10

Fecha



Dr. Agustín Gómez Álvarez

Secretario

8/03/10

Fecha



M.C. Jaime Varela Salazar

Vocal

8/03/10

Fecha



Dr. Wendell Phillips Ela

Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Marzo 8, de 2010.

Por la presente se hace constar que la estudiante **HECTOR MANUEL GUZMAN GRIJALVA**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.



DR. MARTIN ANTONIO ENCINAS ROMERO
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

Descargas de industrias que manufacturan productos de zinc, desagües domésticos y flujos provenientes de terrenos que contienen zinc, provocan su incorporación a corrientes de agua. Por ello, mejorar los sistemas de tratamiento existentes y aplicar nuevas tecnologías para la eliminación de metales tóxicos y otros contaminantes de soluciones acuosas descargadas al ambiente, continuará jugando un importantísimo papel a corto plazo. El intercambio iónico ofrece la posibilidad de eliminar, muchas veces selectivamente y con buena eficiencia química, las especies iónicas presentes en una fase líquida y posteriormente transferirlas a otra fase también líquida mediante la intervención de un sólido.

La presente investigación se llevo a cabo con el propósito de evaluar la efectividad de la resina anionica base fuerte, en forma cloruro, Amberlite IRA-400, en la remoción de bajas concentraciones del complejo tetracianozincato(-II) de una solución acuosa alcalina. La resina utilizada es fabricada por la compañía Sigma-Aldrich y las concentraciones iniciales de zinc que se estudiaron fueron 10, 30 y 75 mg/L. Los valores de pH considerados en esta investigación fueron 11.5, 10.5 y 9.5. Las soluciones de prueba se prepararon utilizando cianuro de sodio y cianuro de zinc como reactivos.

En lo que respecta al ámbito experimental, este proyecto comprendió la realización de pruebas de equilibrio batch con la finalidad de obtener las nueve diferentes isotermas de adsorción resultantes de combinar los tres diferentes niveles de concentración con los tres diferentes niveles de pH considerados. Los experimentos llevados a cabo para la obtención de cada una de las nueve isotermas mencionadas se efectuaron por triplicado y en todos los casos, las cantidades nominales de resina utilizadas en cada experimento individual fueron 10, 25, 50, 100 y 300 mg de resina, además de un blanco.

Las concentraciones de cianuro libre en el equilibrio se determinaron mediante titulación con una solución de nitrato de plata en los experimentos realizados para la

determinación de las nueve isothermas de adsorción. Además, se efectuó una prueba de columna a flujo continuo utilizando una solución de alimentación con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un valor de pH de 10.5.

Los resultados obtenidos de las pruebas batch llevadas a cabo para la determinación de las isothermas de adsorción indican que la remoción de zinc alcanzada fue superior al 99.6% cuando las concentraciones iniciales fueron de 30 y 75 ppm y los valores de pH fueron de 10.5 y 11.5. Para aquellas soluciones con un pH de 9.5, los porcentajes de remoción fueron de 98.22 y 98.66% cuando las concentraciones iniciales de zinc fueron de 30 y 75 ppm respectivamente. Estos resultados muestran una clara concordancia con la información disponible en la literatura científica y ponen de manifiesto el hecho de que los niveles de remoción son influenciados por el pH de la solución de prueba.

La correlación entre pH y porcentaje de remoción es aun mucho más evidente en el caso en que la concentración inicial de zinc en solución fue de 10 ppm. En este caso, los porcentajes de remoción promedios observados de zinc en solución fueron de 78.11, 94.29 y 99.46% para valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5 respectivamente.

En la prueba de columna de flujo continuo se obtuvo una remoción de zinc superior al 99% hasta el punto de ruptura, que fue alcanzado a los 600 volúmenes de leche.

La capacidad estimada de la resina fue de 1.6 meq/ml de lecho mojado, superior a la reportada por el fabricante de 1.4 meq/ml.

Los resultados de este proyecto experimental indican que la utilización de la resina ira-400 de Sigma-Aldrich en la remoción del complejo tetracianozincato(-II) resulta ser altamente efectiva para concentraciones en el rango de 30 y 75 ppm y valores de pH de 10.5 y 11.5.

ABSTRACT

Zinc is incorporated into water streams due to wastewater discharges from industries that manufacture a number of goods using zinc, domestic emissions, and, runoff from terrains with a high zinc content. For this reason, the constant improvement of existing treatment systems, in combination with the application of new technologies aimed at eliminating toxic metals and other contaminants from aqueous solutions released into the environment, will continue playing an important role in the short term. In this context, ion exchange allows for elimination of the ionic species present in a liquid phase for the purpose of subsequently transferring them into a different liquid phase through the use of a solid. The process is very often performed in a selective way and with good chemical efficiency.

The research in view was carried out for the purpose of evaluating the effectiveness of the chloride-form strong-base anionic resin, Amberlite IRA-400, for the removal of low concentrations of the complex tetracyanozincate(-II) from an aqueous alkaline solution. The resin of interest is manufactured by the Sigma-Aldrich company and the initial zinc concentrations that were studied were 10, 30 and 75 mg/L. The pH values considered for testing in this research were 11.5, 10.5 and 9.5. The reagents used to prepared test solutions were sodium cyanide and zinc cyanide.

The experimental scope of this project included the performance of batch tests at equilibrium that would allow to obtain the nine different adsorption isotherms resulting from combining the three different concentration levels with the three different pH levels of interest. Each of the nine experiments performed to obtain the nine adsorption isotherms was carried out by triplicate. The nominal amounts of resin used on each individual experiment were 10, 25, 50, 100 and 300 mg apart from a blank.

The free-cyanide concentrations for the experiments performed to obtain adsorption isotherms were determined by titration using a solution of silver nitrate.

Finally, a continuous-flow column test was carried out using an influent solution with an initial zinc concentration of 75 ppm and a pH of 10.5.

The results obtained from batch tests to obtain adsorption isotherms indicate that zinc removal was higher than 99.6% for initial concentrations of 30 and 75 ppm and pH values of 10.5 and 11.5. The percentage of zinc removal when pH was 9.5 for solutions with an initial concentration of 30 and 75 ppm was 98.22 y 98.66% , respectively.

These results clearly coincide with available information on scientific literature as they make apparent that the degree of removal is greatly influenced by the pH of test solution.

The correlation between pH and percentage of removal is even more evident when the initial concentration of zinc was 10 ppm. In this case, the observed average percentage of removal were 78.11, 94.29 and 99.46% for solution with a pH of 9.5, 10.5 and 11.5, respectively.

For the continuous-flow column test a zinc removal above 99% was obtained up to the breakthrough point. The breakthrough point was reached at 600 bed volumes.

The estimated resin capacity was 1.6 meq/ml of wet bed, higher that the value of 1.4 meq/ml provided by the manufacturer.

The results from this project show that the utilization of resin ira-400 from Sigma-Aldrich is highly effective for the removal of the complex tetracyanozincate(-II) for concentrations between 30 and 75 ppm and pH values of 10.5 and 11.5.

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme alcanzar esta meta.

A mis padres, Ana Bertha y Héctor, por su apoyo incondicional durante todos los momentos de mi vida.

A mi hermana Ana Claudia, a mis abuelas, Manuela y Amparo, a mi tía, Estela, a mis sobrinos, Samantha y Noé, a mi cuñado, José, por su cariño y apoyo.

A mis amigos, por su compañía, sinceridad, calidez y cariño.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABLAS	xvi
AGRADECIMIENTOS	xix
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1. Objetivo General	3
1.2.2. Objetivos Particulares	3
:	
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	4
2.1 Antecedentes.	4
2.2 Potencial Donan.	14
2.3 Isotermas de adsorción.	14
2.4 Aplicación del Intercambio Iónico.	17
3. METODOLOGIA	23
3.1 Materiales	23
3.2 Pruebas de equilibrio	24
3.2.1 Pruebas batch.	24
3.2.2 Prueba utilizando flujo continuo	25
4. RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1 Resultados de las Pruebas Batch	27
4.1.1 Isotermas “A”, “B” y “C”.	27

4.1.2 Isotermas “D”, “E” y “F”.	35
4.1.3 Isotermas “G”, “H” y “I”.	43
4.2 Discusión sobre resultados obtenidos en las pruebas batch	50
4.3 Resultados experimentales de titulación de cianuro libre en las pruebas batch	51
4.4 Discusión de los resultados experimentales de titulación de cianuro libre en las pruebas batch	55
4.5 Prueba de flujo continua.	57
4.6 Discusión sobre resultados de la prueba de flujo continuo	57
4.7 Cálculo de la capacidad de la resina	58
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	60
5.1 Conclusiones	60
5.2 Recomendaciones	61
APENDICE.	62
A. Preparación de Soluciones de Prueba, Diseño Experimental de Pruebas batch y Resultados Analíticos	62
B. Prueba de flujo continuo.	79
C. Titulación de Cianuro Libre.	81
BIBLIOGRAFIA	85

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructuras químicas del a) Poliestireno (wikipedia); b) Acido acrílico (wikipedia); c) Acido metacrílico; d) Divinilbenceno (Inglezakis, 1999).	7
2	Matrices poliméricas entrecruzadas; a).- Poliestireno entrecruzado (Leionen, 1999). b) Resina aniónica poliacrítica.(Novasep company, 2010).	8
3	Sistema de columna operado a flujo continuo descendente.	25
4	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “A”).	28
5	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “A”).	29
6	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “B”).	30

7	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “B”).	31
8	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “C”).	32
9	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “C”).	33
10	Gráfica comparativa que muestra los promedio de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 75 ppm.	34
11	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “D”).	36
12	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “D”).	37
13	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “E”).	38

14	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “E”).	39
15	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “F”).	40
16	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “F”).	41
17	Gráfica comparativa que muestra los promedio de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 30 ppm.	42
18	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “G”).	43
19	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “G”).	44

20	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “H”).	45
21	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “A”).	46
22	Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “I”).	47
23	Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “I”).	48
24	Gráfica comparativa que muestra los promedio de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 10 ppm.	49
25	Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 75 ppm para los tres diferentes niveles de pH.	52
26	Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades	

- de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 30 ppm para los tres diferentes niveles de pH. 53
- 27 Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 10 ppm para los tres diferentes niveles de pH 54
- 28 Curva de ruptura obtenida para una concentración inicial como Zn de 75 ppm, un pH de 10.5 y un tiempo de contacto de lecho vacío de 4.3. 57

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Grupos funcionales de las resinas de intercambio iónico comunes (IAEA, 2002; Helffercih, 1962).	10
2	Ecuaciones que establecen la manera en que se relacionan los diferentes componentes de un baño alcalino de zinc (Mackey, 1942).	21
3	Máximos porcentajes de remoción de cianuro libre logrados para cada una de las combinaciones de concentración inicial nominal de Zn y de pH consideradas en las pruebas batch.	55
4	Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg, y el volumen de solución utilizados en cada uno de los experimentos batch realizados para la determinación de las isotermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 75 ppm.	63
5	Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg, y el volumen de solución utilizados en cada uno de los experimentos batch realizados para la determinación de las isotermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 30 ppm.	65
6	Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg, y el volumen de solución utilizados en cada uno	

	de los experimentos batch realizados para la determinación de las isotermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 10 ppm.	67
7	Diluciones utilizadas en cada uno de los experimentos batch durante la preparación de muestras para ser analizadas en el equipo ICP para determinar su concentración de Zn.	69
8	Concentraciones en el equilibrio de Zn en fase líquida y en fase sólida, correspondientes a cada uno de los experimentos batch realizados con una concentración inicial nominal de Zn de 75 ppm.	70
9	Concentraciones en el equilibrio de Zn en fase líquida y en fase sólida, correspondientes a cada uno de los experimentos batch realizados con una concentración inicial nominal de Zn de 30 ppm.	71
10	Concentraciones en el equilibrio de Zn en fase líquida y en fase sólida, correspondientes a cada uno de los experimentos batch realizados con una concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm.	72
11	Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 75 ppm.	73
12	Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 30 ppm.	74

13	Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm.	75
14	Concentraciones nominales iniciales Zn y valores de pH de las muestras de control.	76
15	Concentraciones reales de Zn de de las soluciones utilizadas en las pruebas batch en base a los resultados obtenidos del análisis de las muestras de control.	77
16	Parámetros de operación del sistema continuo.	79
17	Tiempos de muestreo, grados de dilución y concentraciones finales de las muestras tomadas en el efluente de la prueba continua.	80
18	Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial de Zn de 75 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5.	82
19	Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial nominal de Zn de 30 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5 nominal.	83
20	Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5 nominal.	84

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimientos a todas las instituciones y personas que de una u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo proporcionado para la realización de mis estudios de maestría en Ciencias de la Ingeniería.

A la Universidad de Sonora, y de manera muy especial al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, por permitirme cursar los estudios para la obtención del grado de maestría en Ciencias de la Ingeniería.

A la Universidad de Arizona, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, por el gran apoyo material, moral y académico recibido para la realización de este proyecto de investigación.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Leobardo Valenzuela, a mis asesores, Dr. Agustín Gómez, M. C. Jaime Varela y a mi asesor externo, Dr. Wendell P. Ela del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Arizona, por su invaluable e insustituible contribución al desarrollo de la presente investigación.

Al Dr. James Farrel de la Universidad de Arizona por permitirme utilizar el equipo ICP a su cargo para llevar a cabo la lectura de muestras necesarias para completar esta investigación.

A mis compañeros de laboratorio en la Universidad de Arizona, Dra. Jing Lee, M. C. Fernando Alday, Dra. Antonia Luna, Dra. Valeria Ochoa, Dra. Blanca Barragán, M.C. Flor Guillén y a la estudiante Pui Fong, por su gran apoyo y ayuda y, muy especialmente

a mis grandes amigos, los M. C. Aida Tapia y Francisco Gómez, por su amistad, apoyo y cariño.

A mis asistentes en la Universidad de Arizona, Alicia Forrester, Boris Calienes, y muy particularmente a mi gran amigo, el I. Q. Stephen DiMaria, por su invaluable ayuda, su gran cordialidad y su amistad.

A mi gran entrañable amiga Ramona Guadalupe Martínez, por la cordial asistencia y orientación con la que amablemente me proveyó en todo momento durante la elaboración y revisión del texto de esta tesis y durante la presentación de mi examen de grado.

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La creciente presión ejercida sobre los recursos acuíferos, aunada al aumento en la cantidad de contaminantes tóxicos que se incorporan a embalses, lagos, ríos y mantos freáticos; originan que el suministro de agua potable de alta calidad y el tratamiento de aguas residuales para cumplir los reglamentos pertinentes, impongan, hoy por hoy, enormes retos a las autoridades competentes. Particular atención merece la presencia de metales pesados, como cobre, zinc, cadmio, plomo y mercurio en los cuerpos de agua aludidos.

En el caso particular del zinc es posible afirmar que se trata de un elemento que el cuerpo humano necesita imprescindiblemente y comúnmente forma parte de suplementos dietéticos. Sin embargo, su ingestión excesiva puede resultar perjudicial a la salud (http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60). Las descargas de industrias químicas que manufacturan productos de zinc, los desagües domésticos y los flujos provenientes de terrenos que contienen zinc, provocan la incorporación de este elemento a los cuerpos naturales de agua.

La tendencia actual en círculos comprometidos con la preservación del entorno natural y los recursos hídricos, es la de buscar e incentivar la creación de tecnologías que permitan lograr la reducción de las emisiones antes mencionadas en las mismas fuentes que las originan. En este sentido, se aboga por la optimización de los procesos industriales y mineros que permita la utilización más racional de soluciones que contengan metales pesados. De igual manera, gran respaldo han merecido los programas de manejo eficiente de desechos.

Las acciones citadas anteriormente constituyen las soluciones preferibles a largo plazo, pero es innegable que la mejora en los sistemas de tratamiento existentes así como la

aplicación de nuevas e innovadoras tecnologías para la eliminación de metales tóxicos presentes en soluciones acuosas descargadas al ambiente, continuarán teniendo gran importancia.

Los procedimientos actuales para separar iones de soluciones acuosas han sido la adsorción física por medio del uso de sílica gel, carbón activado y alúmina activada, etc. Sin embargo estos sistemas se limitan principalmente a la remoción selectiva de compuestos orgánicos y ciertos metales. Para soslayar el problema planteado por los métodos físicos y poder separar de manera eficiente iones contaminantes, se ha recurrido a métodos químicos tales como oxidación-reducción, precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción, galvanoplastia, electrodiálisis, etc. (Eom *et al.*, 2004).

Las separaciones químicas se basan en la distribución preferente de los componentes entre dos fases separadas o fácilmente separables. En los procesos de intercambio iónico, iones de carga positiva (cationes) ó de carga negativa (aniones) presentes en una solución líquida, por lo general acuosa, sustituyen a iones diferentes de la misma carga que se encuentran contenidos en un intercambiador iónico sólido y que de hecho son desplazados por los iones originalmente en solución. El intercambiador en cuestión también contiene iones inmóviles e insolubles de carga opuesta, permanentemente unidos a él. De todo lo anteriormente dicho resulta que el proceso de intercambio iónico pueda ser catiónico o aniónico.

El intercambio de iones es reversible y no ocasiona ningún cambio permanente en la estructura del intercambiador iónico sólido. Por ello, los intercambiadores iónicos puede reutilizarse una y otra vez, siempre y cuando no se produzca su obstrucción debido a compuestos orgánicos presentes en los afluentes líquidos tratados; los cuales pueden adherirse a los sitios de intercambio exteriores e interiores de los intercambiadores.

La regeneración de las resinas catiónicas y aniónicas por lo general se lleva a cabo con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, respectivamente. Los procesos de intercambio iónico pueden ser continuos o discontinuos (batch). En los procesos batch la resina y la

solución que se busca tratar se agitan en un reactor hasta que la reacción cesa. La resina agotada se retira mediante sedimentación y posteriormente se regenera para volver a usarse. En un proceso continuo, el material intercambiador se coloca en un lecho o columna empacada, y la solución a tratar pasa a través de él. Como corolario puede afirmarse que el intercambio iónico ofrece la posibilidad de eliminar una o más especies iónicas presentes en una fase líquida, mediante la intervención de un sólido intercambiador de iones, y posteriormente transferirlas a otra fase también líquida. Frecuentemente, la transferencia se logra de manera selectiva y con buena eficiencia química.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo General:

Evaluar la eficiencia de una resina aniónica para la remoción de un complejo cianurado de zinc de soluciones acuosas.

1.2.2. Objetivos Particulares:

- 1.- Evaluar los efectos sobre la sorción del complejo cianurado de zinc en la resina de las variables de operación pH, concentración inicial de zinc y la relación masa de resina/volumen de solución, en sistemas por lotes a nivel laboratorio.
- 2.- Las variables de respuesta que se utilizarán en los estudios por lotes serán la capacidad de carga de la resina y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.
- 3.- Se determinará la isoterma del sistema a las condiciones de operación óptimas.
- 4.- Realizar estudios sobre el comportamiento del sistema en columnas como referencia.

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Antecedentes.

El zinc es un metal pesado que puede ocasionar efectos desfavorables cuando su concentración, tanto en soluciones de proceso como en aguas residuales, excede cierto límite. La concentración máxima de zinc recomendable depende del uso que se pretenda dar a las soluciones en las que se encuentre presente, o bien, de la manera en que se desee disponer de ellas cuando constituyen residuos industriales. Es importante destacar que las principales fuentes de residuos industriales con elevadas concentraciones de zinc lo integran las industrias que pertenecen a los sectores de acabados metálicos y a la extracción minero-metalúrgica. (Leinonen, 1999; Bhattacharya *et al.*, 2006).

En comparación con otras tecnologías de tratamiento de aguas enfocadas a la eliminación de iones o complejos metálicos, el intercambio iónico posee atributos como los de ser capaz de tratar grandes volúmenes de solución en cortos períodos de tiempo y obtener recuperaciones superiores al 97% (Lee *et al.*, 2004).

El intercambio iónico es un proceso químico reversible que se utiliza para la remoción de uno o más iones disueltos en una fase fluida. Consiste en la sustitución de iones en solución por una cantidad equivalente de iones móviles de la misma carga; inicialmente adheridos electrostáticamente a una superficie sólida con la cual la fase fluida esta en contacto. La fase sólida es de suyo insoluble y puede ser natural o sintética.

La principal característica de los intercambiadores iónicos es que cuentan con grupos funcionales inmóviles, llamados “coiones” que poseen una carga electrostática. Los grupos funcionales se hallan en las superficies interior y/o exterior de los materiales intercambiadores y están asociados con iones móviles de carga opuesta, denominados

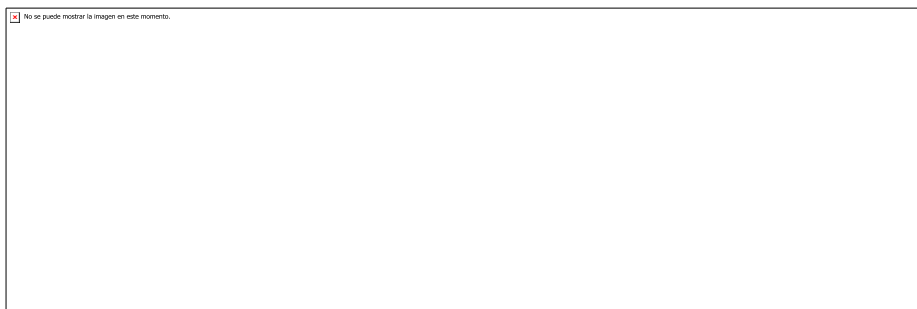
“contraiones”; de tal manera que ambas cargas, fijas y móviles, se mantienen permanentemente en equilibrio. La condición de electroneutralidad se cumple también, de manera continua, en el seno de la solución.

El contraión puede exhibir una carga positiva o negativa en función de la carga del grupo funcional al que se encuentre asociado en la fase sólida. En consecuencia, el contraión será un catión si la carga del grupo funcional es negativa o, por el contrario, un anión si ésta es positiva. Cuando el contraión que se intercambia con el electrolito en solución es un catión, el intercambiador recibe la denominación de catiónico; en tanto que es conocido como aniónico en aquellos casos en que el contraión resulta ser un anión.

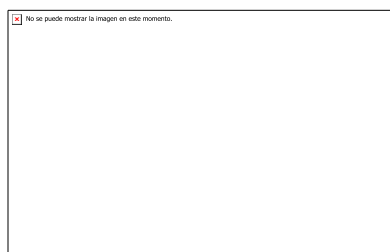
El intercambio iónico es utilizado en procesos de ablandamiento y desmineralización de agua potable para la remoción de iones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- . Además, el reciente interés suscitado por los riesgos a la salud causados por iones contaminantes de bario, radio, fluoruro, nitrato, arsenato, perclorato y uranio, entre otros, ha propiciado su empleo en plantas de tratamiento de aguas residuales (Crittenden *et al.*, 2005).

Las resinas sintéticas son hoy por hoy los materiales intercambiadores más frecuentemente utilizados en el tratamiento de aguas. Las resinas son intercambiadores orgánicos cuya matriz es una red tridimensional flexible de cadenas de hidrocarburos entrecruzadas, a la que en diferentes posiciones se unen mediante enlaces covalentes grupos funcionales con cargas fijas. Es el entrecruzamiento el que confiere la característica de insolubilidad al intercambiador iónico, y el grado en que se presenta determina muchas de sus propiedades. La magnitud del entrecruzamiento afecta la resistencia mecánica al desgaste, la porosidad, y las capacidades de hincharse (“swelling”) y absorber agua de la resina. Un mayor entrecruzamiento conduce a una estructura más rígida, que si bien presenta una mayor resistencia a la abrasión, también ve reducida su porosidad y es menos susceptible a hincharse (FECYT, 2001).

El hinchamiento se presenta cuando una resina se coloca en contacto con un solvente o una solución. Las propiedades del solvente o la solución también determinan la amplitud del hinchamiento y no únicamente la estructura del material intercambiador. Las resinas de intercambio iónico están compuestas por un copolímero elaborado típicamente a partir de estireno, de ácido acrílico o de ácido metacrílico, y de divinilbenceno (Figura 1). El estireno, el ácido acrílico o el ácido metacrílico polimerizados constituyen el armazón estructural básico de la matriz polimérica; el contenido de divinilbenceno delimita el grado de entrecruzamiento (Figura 2).



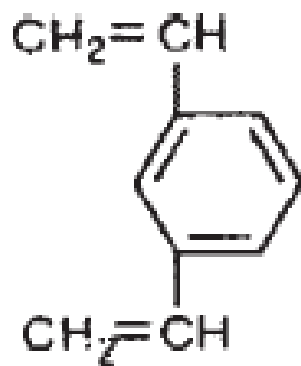
a) .- Poliestireno.



b) .- Acido acrílico.

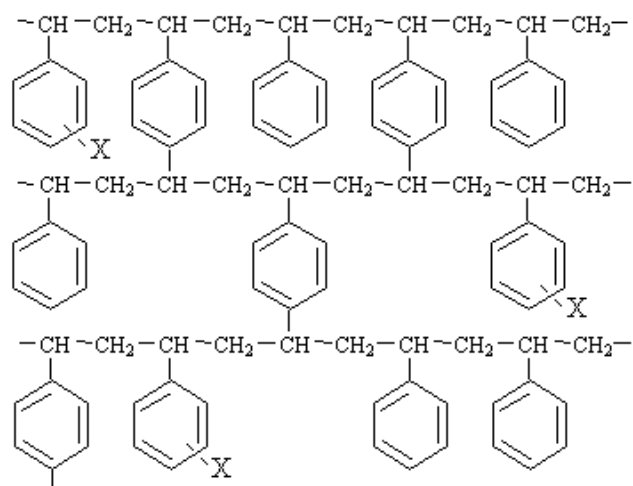


c) .- Acido metacrílico.

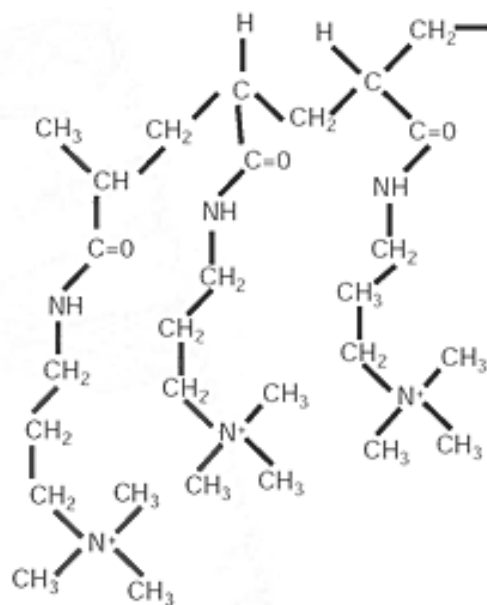


d) .- Divinilbenceno

Figura 1.- Estructuras químicas del a) Poliestireno (wikipedia); b) Acido acrílico (wikipedia); c) Acido metacrílico; d) Divinilbenceno (Inglezakis, 1999).



a).- Poliestireno entrecruzado (Leionen, 1999).



b) Resina aniónica poliacrílica.(Novasep company)

Figura 2.- Matrices poliméricas entrecruzadas; a).- Poliestireno entrecruzado (Leionen, 1999). b) Resina aniónica poliacrílica.(Novasep company, 2010)

Una manera de clasificar a las resinas de intercambio iónica es de acuerdo a la estructura de su red polimérica. Un grado de entrecruzamiento de divinilbenceno del 4 al 10% produce resinas microrreticulares o microporosas, también llamadas geles, que pueden presentar altos niveles de hinchamiento o contracción dependiendo del ión de presaturación que empleen; se tornan translúcidas cuando el contenido de agua en su interior es alto, y pierden su estructura porosa al secarse.

Niveles de entrecruzamiento de divinilbenceno del 20 al 25% permiten obtener resinas opacas del tipo macrorreticular o macroporosas; las cuales retienen su estructura porosa aún después de secarse y no se hinchan o encogen significativamente por efecto de las reacciones de intercambio iónica. También existen resinas producidas mediante la condensación de fenol y formaldehído en las que el contenido de formaldehído determina la magnitud del entrecruzamiento de la resina. (FECYT, 2001).

La capacidad de intercambiar iones se transfiere a la resina mediante la introducción de grupos funcionales inmóviles en su matriz, y en sí misma constituye un parámetro característico de suma importancia para cada resina en particular. La capacidad de intercambio puede definirse como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar bajo ciertas condiciones específicas, y se expresa en equivalentes por litro o gramo de resina. Un equivalente es el cociente que resulta de dividir el peso molecular en gramos del compuesto por su carga eléctrica. La capacidad teórica o total es el número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo; sin embargo, su valor suele ser mayor al de la capacidad efectiva dado que los sitios activos no son accesibles en su totalidad a los iones disueltos (Crittenden *et al.*, 2005).

El grupo funcional puede incorporarse a la estructura de la resina durante la polimerización; mediante el empleo de polímeros ya funcionalizados; o bien, gracias a la utilización de reacciones químicas, como las de sulfonación o cloración-aminación, que introducen los grupos funcionales en la red polimérica una vez concluido el proceso de polimerización.

En base al grupo funcional unido a su estructura, las resinas pueden clasificarse como resinas catiónicas ácido fuerte; resinas catiónicas ácido débil; resinas aniónicas base fuerte; resinas aniónicas base débil; y resinas quelantes. En la siguiente tabla se muestran los grupos funcionales correspondientes a cada tipo específico de resina (Tabla 1).

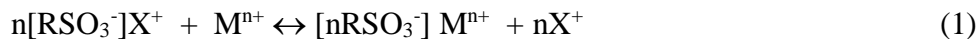
Tabla 1.- Grupos funcionales de las resinas de intercambio iónico comunes (IAEA, 2002; Helfferich, 1962).

Tipo de resina	Grupos funcionales comunes
Catiónica ácido fuerte	$-\text{SO}_3^-$
Catiónica ácido débil	$-\text{COO}^-$
Otras resinas acídicas	$-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$, $-\text{SeO}^{3-}$
Aniónica base fuerte	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})^+$
Aniónica base débil	$\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}$
Quelantes	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$
	Aminofosfonato
	8-hidoxiquinolina

Las resinas ácido fuerte se categorizan como tales en virtud de que el grupo funcional que poseen es capaz de disociarse completamente en su forma iónica a cualquier pH. La ionización ocurre por igual en su forma de ácido ($\text{R-SO}_3\text{H}$) o de sal ($\text{R-SO}_3\text{Na}$). Las resinas pueden emplearse en su forma de hidrógeno o de sodio dependiendo del uso

específico que se le vaya a dar. La forma sodio se prefiere para procesos de ablandamiento de agua. Las resinas pueden regenerarse utilizando una solución de ácido fuerte para la forma hidrógeno o una de cloruro de sodio para la forma sodio.

La reacción de intercambio de las resinas ácido fuertes es:



Los iones intercambiables, X, son H^+ o Na^+ . En su forma H^+ estas resinas pueden remover cualquier catión; en tanto que en su forma Na^+ eliminan cationes divalentes.

En las resinas ácido débil, el grupo funcional carboxilato origina que su comportamiento sea el de un ácido débil. Lo anterior implica que tanto la disociación como la capacidad de éstas resinas se vea grandemente afectada por el pH, debido a que su pK_a se localiza en el rango de 4 a 5, por lo que es necesario que el pH sea superior a 6 para que se produzca la liberación del protón; de tal suerte que la máxima capacidad total se alcanza en el intervalo de 10 a 11. La gran afinidad por el hidrógeno que se observa para valores de pH inferiores a 6, impide que éste sea intercambiado por otro catión y por consiguiente origina que para su regeneración no se requieran concentraciones de ácido tan elevadas como en el caso de las resinas ácido fuerte (Crittenden *et al.*, 2005).

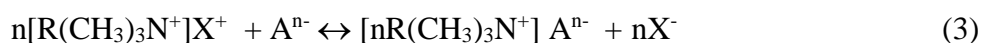
La reacción de intercambio de las resinas catiónicas ácido débil es:



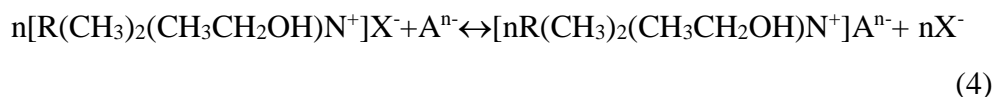
En estas resinas H^+ es el ión intercambiable. En solución, los cationes divalentes son los primeros en ser removidos por estas resinas; seguidos por los cationes monovalentes. Estas resinas se utilizan exitosamente para remoción de cationes de aguas altamente alcalinas.

En las resinas aniónicas base fuerte, la carga positiva fija se origina por la presencia de grupos amino cuaternarios que exhiben valores de pK_b de 0 a 1, por lo que los iones hidróxido que se encuentran unidos a ellos pueden intercambiarse sin dificultad por otros aniones en solución a valores de pH inferiores a 13. Estas resinas también pueden utilizarse en forma de cloruro.

La reacción de intercambio de las resinas aniónicas base fuerte Tipo 1 es:



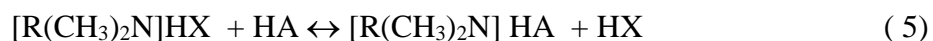
La de las resinas aniónicas base fuerte Tipo 2 es:



En ambos casos, el ión intercambiable X es OH^- o Cl^- . Estas resinas se utilizan en su forma OH^- para la eliminación de cualquier anión, en tanto que en su forma se aplican para la Cl^- eliminación de iones sulfato, nitrato, perclorato, etc.

Las resinas aniónicas base débil se caracterizan por tener grupos aminos terciarios carentes de carga positiva fija. Estas resinas están disponibles en forma de cloruro o de base libre. La designación “base libre” significa que los grupos amino terciarios no se encuentran ionizados; sino que en realidad poseen moléculas de agua asociadas a ellos.

La reacción fundamental de las resinas aniónicas base débil es:



El ión intercambiable de estas resinas es OH^- . Estas resinas eliminan primeramente los aniones divalentes y después los monovalentes hasta que los ácidos fuertes en solución son removidos.

Las resinas quelantes cuentan con grupos funcionales cuyas propiedades les permiten formar quelatos selectivamente con ciertos iones metálicos. Sus grupos funcionales poseen átomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo capaces de formar enlaces coordinados que reúnen atributos tanto de enlaces covalentes como iónicos, con los iones metálicos.

La eficiencia de los procesos de intercambio iónico depende de la afinidad de la resina por cada ión en particular presente en la solución con la que esta en contacto, del pH, de la concentración y de la temperatura.

La afinidad o preferencia de una resina por un ión en particular se conoce como selectividad y se cuantifica utilizando el coeficiente de selectividad, K . Las características físicas y químicas tanto de la resina como del intercambiador iónico afectan directamente esta propiedad. La valencia y el número atómico de un ión son de gran relevancia ya que un intercambiador favorecerá a los iones con los que pueda formar enlaces más fuertes. Por otra parte; la distribución de tamaños de poro, la elasticidad y el grupo funcional de la matriz polimérica influyen decisivamente en la selectividad de la resina. (FECYT, 2001).

Las resinas sintéticas son los materiales intercambiadores más frecuentemente utilizados en el tratamiento de aguas debido a su gran capacidad intercambiadora y a la facilidad con que se logra su regeneración.

2.2 Potencial Donan.

Se conoce como potencial Donan a la diferencia de potencial generada entre el interior de los gránulos de resina y la solución que los rodea, debido a la migración de contraiones desde el interior de la resina al seno de la solución y de iones con carga del mismo signo que la de los coiones presentes en la resina en sentido opuesto. Inicialmente, la migración se produce en virtud a la diferencia de concentraciones existente entre la solución en el interior de la resina con respecto a la solución circundante, de los iones que se desplazan, de acuerdo a la ley de acción de masas. Dicha migración da lugar a que en el interior de la resina la concentración de coiones, y de iones con carga de igual polaridad que migran desde la solución al interior de la resina, sea mayor que la de los contraiones presaturantes originalmente unidos a los grupos funcionales. Lo anterior ocasiona un exceso de carga de igual polaridad a la de los coiones en el interior de la resina. Por otra parte, en la solución adyacente, se produce un exceso de carga de signo contrario debido al incremento en concentración de los contraiones provenientes de la resina y de la movilización de iones de carga opuesta, originalmente en solución, hacia el interior de la misma. La necesidad de que la electroneutralidad se restablezca es lo que en última instancia origina el traslado de contraiones, originalmente en solución, hacia el interior de la resina; en donde ocupan las posiciones en las que en un principio se hallaban los iones presaturantes (Crittenden *et al.*, 2005).

2.3 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se utilizan para representar la distribución en el equilibrio del material potencialmente adsorbido (sorbato) entre las fases sólida adsorbente y fluida en los sistemas de adsorción y de intercambio iónico. La principal diferencia es que mientras para el caso de la adsorción existe únicamente una isoterma asociada a una temperatura particular; en el intercambio iónico pueden existir varias isotermas a una

misma temperatura pero correspondiente cada una a una normalidad diferente. Esto significa que los sistemas de intercambio iónico describen isotermas de adsorción específicas relacionadas a valores de temperatura y normalidad únicos y constantes (Iglezakis and Pouloupoulos, 2006).

Las isotermas de adsorción se calculan mediante la exposición de una cantidad conocida de adsorbato, contenida en un volumen definido de líquido, a diferentes dosis de adsorbente hasta alcanzar el equilibrio. Una vez logrado el equilibrio, se procede a medir la concentración del adsorbato en la fase líquida para, posteriormente, calcular la capacidad de adsorción o intercambio de la fase sólida mediante el siguiente balance de masa:

$$q_e = (C_o - C_f) * \frac{V}{M} \quad (6)$$

Donde q_e es el valor de la concentración en la fase sólida que se obtiene al dividir la masa de soluto adsorbida o intercambiada (adsorbato) entre la masa del adsorbente una vez alcanzado el equilibrio, y se expresa como mg/g. C_o es la concentración inicial de soluto en solución (mg/l); C_f es la concentración de soluto en el equilibrio en mg/l; V es el volumen de la solución en litros (l), y M es la masa del material adsorbente o de intercambiador iónico (g).

Los tipos más importantes de isotermas de adsorción son la isoterma de Langmuir y la de Freundlich. Los adsorbentes que describen una isoterma de Langmuir, en teoría contienen sitios de adsorción fijos, capaces de adsorber solo una molécula, dando lugar a la formación de una monocapa, es decir, una capa con una molécula de espesor. Las isotermas de Freundlich, por su parte, corresponden a adsorbentes de superficie heterogénea cuyos sitios poseen potenciales de adsorción diferentes.

El modelo de Langmuir se expresa de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{bKC_e}{1 + KC_e} \quad (7)$$

donde b y K constituyen parámetros ajustables; b representa el valor de $q_{e,max}$ al que se accede cuando C_e alcanza también un valor alto (máxima cantidad adsorbible).

Para el análisis de datos experimentales en equilibrio la ecuación (Ec. 7) puede escribirse como :

$$\frac{q_e}{C_e} = K_d = bK - Kq_e \quad (8)$$

Por definición, el cociente de las concentraciones de las fases sólida y líquida en el equilibrio se denomina coeficiente de distribución, K_d . La ecuación anterior corresponde a una recta con una pendiente negativa igual a K ; obtenida al graficar el coeficiente de distribución, K_d , contra la concentración de la fase sólida una vez alcanzado el equilibrio para cada una de las diferentes dosis de sorbente o intercambiador utilizadas.

Por otra parte, el modelo de Freundlich, usado en la descripción de datos obtenidos al utilizar adsorbentes heterogéneos, se basa en la siguiente relación empírica:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

En donde K es el parámetro de capacidad de adsorción de Freundlich, cuyas unidades son $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$, y $1/n$ es parámetro adimensional de intensidad de adsorción de Freundlich.

La forma logarítmica de la ecuación (Ec. 9), da por resultado la linearización de la expresión:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

En donde la utilización de escalas logarítmicas para graficar los valores de q_e contra C_e permite obtener una línea recta.

2.4 Aplicación del Intercambio Iónico.

El intercambio iónico ha sido utilizado en procesos de purificación en la industria farmacéutica; en sistemas de ablandamiento de agua; en la obtención y catálisis de agua ultrapura para su utilización en el procesamiento de semiconductores; y en diversos procesos de separación y purificación en industrias de alimentos, entre otros.

En el caso concreto de las soluciones de lixiviación utilizadas para la extracción de oro y plata mediante el proceso Merrill-Crowe; Kurama *et al.* (2000) han recurrido al empleo de resinas de intercambio iónico con el fin de mantener una elevada eficiencia de tales soluciones como solventes; aún a pesar de reciclarse repetidamente al proceso de extracción (Kurama *et al.*, 2000) A este respecto, cabe mencionar que el proceso Merrill-Crowe, ampliamente aplicado como método convencional para la recuperación de metales preciosos, incluye la lixiviación de los minerales en que éstos se encuentran presentes mediante soluciones alcalinas de cianuro, acompañada de la posterior precipitación de los referidos valores metálicos mediante el empleo de polvo de zinc. La cantidad de zinc necesaria para la precipitación esta sujeta al contenido de metales preciosos presentes en la solución lixivante. Sin embargo, cuando el proceso da lugar a altas concentraciones de zinc en dicha solución, principalmente en forma de tetracianozincato(II) de calcio o sodio, se origina una disminución significativa en su eficiencia cuando se reutiliza en el proceso de extracción (Kurama *et al.*, 2000).

En este caso, como en muchos otros procesos industriales, un gran número de estudios se ha enfocado en tratar las soluciones recicladas mediante intercambio iónico, en lugar de utilizar los procedimientos habituales; que en el caso específico del método Merrill-Crowe es la acidificación acompañada de filtración con el fin de abatir los niveles de zinc.

Las ventajas que comporta el empleo de resinas de intercambio iónico en relación al método tradicional son lograr una mayor separación de los complejos cianuro-zinc y eliminar la formación de vapores de ácido cianhídrico (Kurama *et al.*, 2000).

Kurama *et al.* (2000) utilizaron exitosamente la resina de intercambio aniónico Lewait MP62 en experimentos a escala de laboratorio de lecho fijo, para el tratamiento selectivo del complejo cianuro-zinc presente en la solución alcalina de lixiviación empleada en la planta de plata “100th Year “ en Etibank, Turquía, Los investigadores encontraron que la capacidad óptima se alcanzaba cuando la solución se mantenía a un pH de 7.8 (el pH normal de la solución de lixiviación a tratar fue de 11.8); y que al punto de quiebre, 1200 ml conteniendo 330 mg/L de Zn y 530 mg/l de cianuro fueron alimentados a través de la columna experimental de 30.6 gr de resina, lográndose en este período la remoción total del zinc y una concentración de 5 mg/l de cianuro total.

Por otro lado, el intercambio iónico ha suscitado un gran interés entre los investigadores por ser un proceso de separación versátil con amplias aplicaciones en los procesos de galvanizado ya que permite la recuperación de aguas de desecho, baños de electrodeposición, enjuagues, metales y otros productos químicos (Marañón *et al.*, 2005). Esto con la finalidad de atenuar las descargas de metales al ambiente realizadas por las plantas galvanizadoras y estar con ello en posibilidades de hacer frente a los actuales, y cada vez más estrictos, reglamentos sobre la calidad de los efluentes de desecho.

A esta exigencia, se suman nuevas tendencias en la investigación que propugnan no solo por la retención sino, además, por el reciclamiento de los materiales tóxicos. Sapari *et al.*, (1995) reportaron remociones del 100% para el zinc y el cromo, y hasta del 98.9%, 96.5% y 99.9% para los sólidos disueltos totales (SDT), dureza y cianuro respectivamente, utilizando un sistema de tratamiento a escala de laboratorio implementado en una fábrica de acabados metálicos en la ciudad de Klang, Malasia. La investigación incluyó la utilización de dos columnas de intercambio iónico en serie, la primera catiónica, conteniendo resina Amberlite IR-120, y la segunda aniónica, con resina Dowex 2-XA, para lograr la purificación de los efluentes combinados de los enjuagues localizados después de baños de zinc y cromo.

De manera análoga, Marañón *et al.* (2005) también enfocaron sus estudios en determinar la viabilidad de la utilización de resinas de intercambio catiónico para tratar aguas de enjuague generadas en los procesos de galvanización. Las resinas elegidas fueron Lewatit SP-112 y, nuevamente, Amberlite IR-120. Los experimentos se realizaron en columnas de vidrio de 2 cm. de diámetro interno, y con una solución de 100 mg/L de Zn(II). Su conclusión final fue que el uso de resinas catiónicas ácido fuerte pueden ser adecuadas para eliminar zinc de este tipo de soluciones. En su trabajo, Marañón *et al.* (2005) analizaron el efecto del flujo durante la etapa de adsorción en la resina y para ello llevaron a cabo pruebas con valores de 0.25, 0.5, 0.75 y 1.0 Vol. de lecho /min; observando que la capacidad de intercambio varía de acuerdo al flujo empleado durante la etapa de agotamiento de las resinas y concluyendo que un decremento en la misma se produce para flujos superiores a 0.5 Vol. de lecho/min.

Las principales características de las aguas de enjuague usadas durante las diferentes etapas de los procesos de galvanización son su alto volumen y la presencia de concentraciones de metales que varían de los 25 a los 100 mg/L en el caso del zinc (Marañón *et al.*, 2005) y de 500 a 2000 mg/L para el níquel (Lee *et al.*, 2004), con un pH de 4 a 6. Es importante recordar que de acuerdo a la operación específica que se lleve a cabo (cobreado, niquelado, cromado, estañado, cadmiado, zincado, etc.), muchos

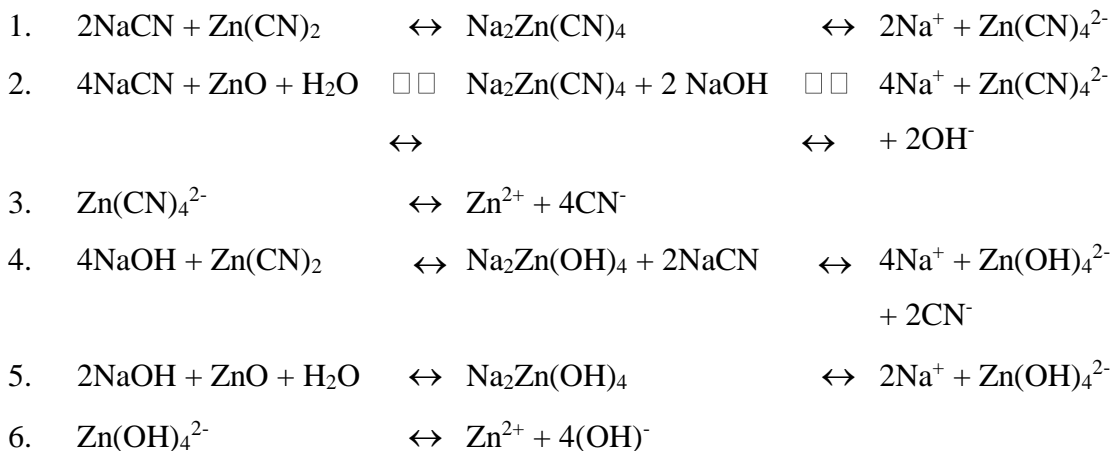
otros metales pueden encontrarse presentes en las aguas de enjuague desechadas, como son, aluminio, cobre, níquel, estaño, magnesio, sodio, cromo, potasio, etc. incluyendo sulfatos, cloruros, fluoruros, cianuros, etc. y que los valores de pH pueden ser ácidos o alcalinos en función de la acidez o alcalinidad de los baños del proceso.

De un modo general, el aumento de la concentración de las sales en solución en los baños de proceso, que constituyen el electrolito, permite elevar la densidad de la corriente. Sin embargo, un electrolito no comprende tan solo la sal del metal que se desea depositar; también incluye otros diversos cuerpos en mayor o menor cantidad. La adición de estos cuerpos tiene como finalidad aportar mejoras; por ejemplo, aumentar la conductibilidad de la solución, afirmar el grano del metal depositado, facilitar la corrosión de los ánodos, etc. (Arbellot, 1965).

Los recubrimientos electrolíticos de zinc pueden obtenerse a partir de baños alcalinos a base de cianuro o a partir de baños ácidos a base de sulfatos o cloruros. Las principales sales de zinc utilizadas en electrólisis son óxido de zinc (ZnO), cloruro de zinc ($ZnCl$), sulfato de zinc ($ZnSO_4$), cianuro de zinc $Zn(CN)_2$, y cianuro doble $Na_2Zn(CN)_4$ (Arbellot, 1965).

Los baños alcalinos pueden prepararse utilizando cianuro de zinc u óxido de zinc y cantidades adecuadas de cianuro de sodio e hidróxido de sodio, tal como se indica en las ecuaciones de la Tabla 1 (Lowenheim, 1942).

Tabla 2.- Ecuaciones que establecen la manera en que se relacionan los diferentes componentes de un baño alcalino de zinc (Mackey, 1942).



A este respecto, una extensa gama de intercambiadores iónicos quelantes han sido probados en virtud de su capacidad para eliminar zinc, níquel, cobre y cadmio de soluciones que simulan los efluentes de desecho propios de industrias de acabados metálicos mediante electrodeposición.

Koivula *et al.* (2000) destacan, que si bien, normalmente se considera que la presencia de soluciones metálicas acomplejantes pueden afectar el desempeño de los intercambiadores en virtud de la competencia que se suscita entre los procesos de acomplejamiento metálico e intercambio iónico; en su investigación no se observaron efectos adversos importantes debidos a agentes acomplejantes débiles, como sulfamato, borato y amonio. Lo anterior, en los casos en que se utilizaron únicamente aquellas resinas previamente seleccionadas por haber mostrado un mejor desempeño en un conjunto de pruebas batch realizadas ex profeso para evaluarl su funcionamiento. Incluso ciertas resinas, como la de aminofosfonato, vieron grandemente aumentada su capacidad de adsorción de zinc y especialmente de cadmio a niveles inclusive superiores a la capacidad teórica de la resina.

Por otra parte, Koivula *et al.* (2000) señalan que soluciones con agentes acomplejantes fuertes, como el cianuro, fueron difíciles de tratar mediante intercambio iónico ya que el cianuro forma varios complejos fuertes metal-cianuro; aniónicos, neutros o catiónicos, y únicamente unos cuantos pudieron eliminarse con las resinas utilizadas en la investigación.

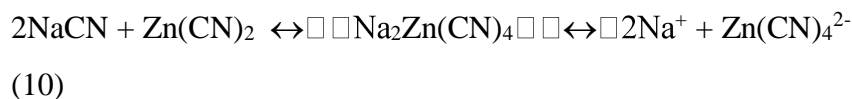
CAPITULO 3

METODOLOGIA

3.1 Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo y las soluciones se prepararon con milli-q water. Las soluciones son sintéticas con concentraciones totales de zinc de 10, 30 y 75 ppm.

La reacción de acomplejamiento que conduce a la formación del complejo aniónico tetracianozincato ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) que se busca remover de la solución sintética de prueba utilizando una resina aniónica base fuerte es la siguiente:



Los reactivos utilizados se adquirieron de la compañía Aldrich. Los reactivos son cianuro de zinc con grado de pureza del 98% y cianuro de sodio con grado de pureza del 97%. El número de producto del fabricante es 256498-250 G para el cianuro de zinc y 380970-100G para el cianuro de sodio.

Se utilizó la resina de intercambio aniónico Tipo I, base fuerte, forma cloro y tipo gel Amberlite IRA-400 para evaluar su desempeño en la remoción de un complejo cianurado de zinc. Los grupos funcionales de la mencionada resina están constituidos por grupos amonio cuaternarios. De acuerdo a la información proporcionada por el fabricante (Sigma-Aldrich), las características de la resina IRA-400 es que posee un 8% de entrecruzamiento; su matriz es de estireno-divinilbenceno; el rango operacional de

valores de pH es entre 0 y 14; su capacidad es de 1.4 meq/ml en base a volumen de lecho mojado y la temperatura máxima de operación recomendada es 60 C.

3.2 Pruebas de equilibrio

3.2.1 Pruebas batch.

Se efectuaron 9 diferentes pruebas, cada una de ellas por triplicado, que permitieron evaluar el efecto de la variación de los parámetros a controlar como pH, concentración inicial de zinc (10, 30 y 75 ppm), la relación resina/solución y se obtuvieron las isotermas de adsorción (ver apéndice A).

La concentración de los iones de zinc en las soluciones sintéticas de prueba se determinaron mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP). Las mediciones de pH se realizaron utilizando un medidor de pH con electrodo de vidrio, marca VWR-Symphony, modelo SB70P y serial number D00982, previamente calibrado con las soluciones buffer correspondientes.

Se prepararon soluciones estándares disolviendo cianuro de zinc y cianuro de sodio en agua Milli-Q en presencia de hidróxido de sodio para ajustar el pH.

Los experimentos batch consistieron en colocar diferentes cantidades de resina (10, 25, 50, 100 y 300 mg) en contacto con soluciones conteniendo 85, 30 y 10 mg/L de zinc, en botellas de plástico de 250 ml que se sometieron a agitación mecánica durante el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Al cabo de dicho lapso se analizaron las muestras de las soluciones sobrenadantes en cada uno de los recipientes mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma (ICP). Se elaboraron gráficas que muestren las concentraciones de soluto en fase líquida contra las de la fase sólida una vez alcanzado el equilibrio con el propósito de determinar la capacidad de la resina.

3.2.2 Prueba utilizando flujo continuo

A continuación se procedió a realizar una prueba de columna operada a flujo continuo descendente para determinar el tiempo de ruptura. Para ello, el efluente de las columnas se recolectó periódicamente para su análisis. El sistema utilizado para llevar a cabo la prueba continua se muestra en Figura 3. En base a la información arrojada por la prueba de columna se elaborará una curva de ruptura para evaluar el desempeño de la resina en sistemas continuos.

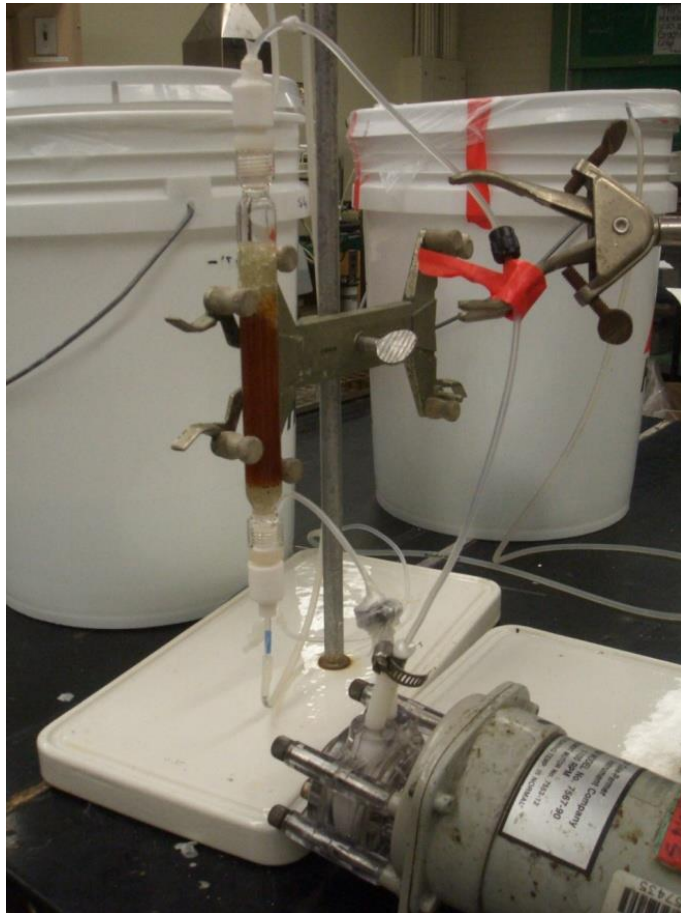


Figura 3.- Sistema de columna operado a flujo continuo descendente.

En la ejecución de la prueba continua se utilizó una bomba peristáltica modelo 7507-90 manufacturada por Cole-Parmer Instrument Company.

Los detalles sobre las dimensiones de la columna, el flujo utilizado y la concentración de la solución influente se muestran en el apéndice B.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Resultados de las Pruebas Batch

Los efectos del pH en la adsorción se cuantificaron en 3 diferentes valores de concentraciones iniciales de zinc: 75 ppm, 30 ppm y 10 ppm.

4.1.1 Isotermas “A”, “B” y “C”.

A continuación se muestra el efecto de los tres niveles de pH considerados; 11.5, 10.5 y 9.5; en la adsorción del complejo cianurado de zinc cuando la concentración inicial es de 75 ppm como zinc.

En primer término se exhiben las isotermas de adsorción, denominadas isotermas “A”, obtenidas de las tres replicas llevadas a cabo con una concentración inicial de 75 ppm de zinc y un valor de pH de 11.5 (réplicas A). Las isotermas se obtuvieron como resultado de graficar los correspondientes valores en el equilibrio de las concentraciones de Zn en la resina y en solución se designaron “isotermas A” (Figura 4).

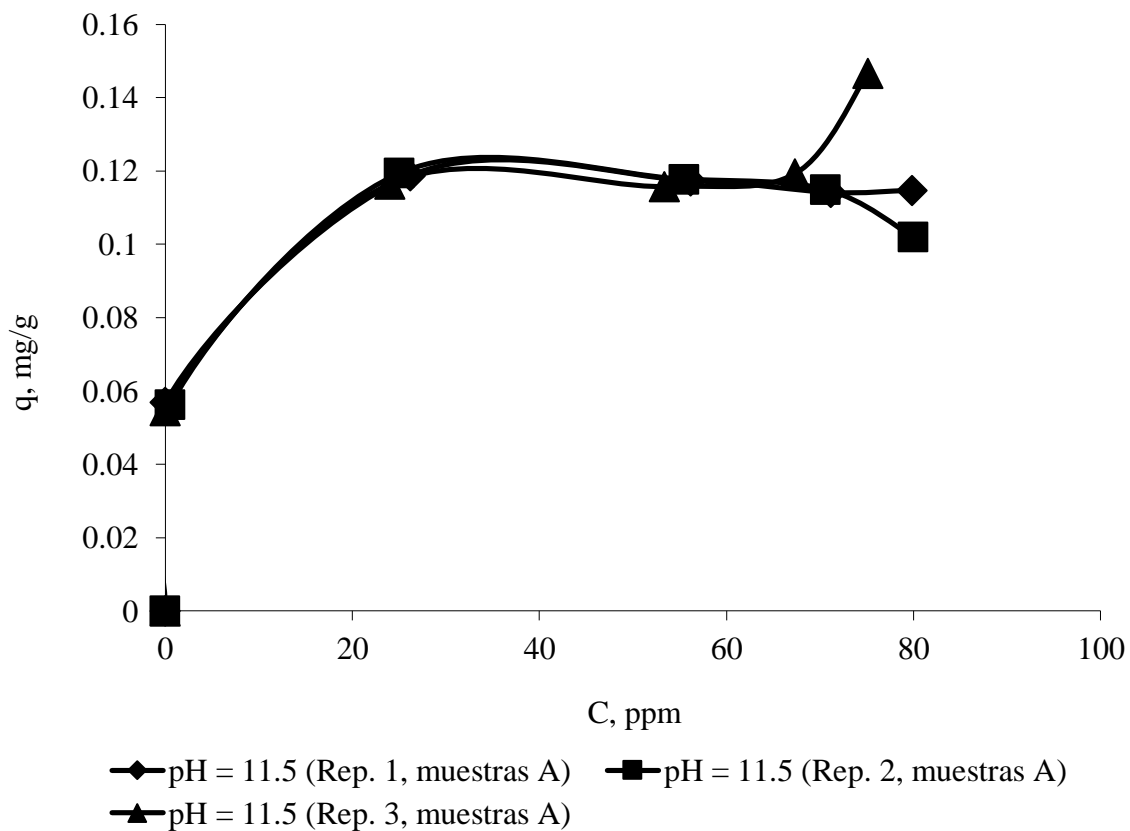


Figura 4.- Isothermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 11.5 (isothermas “A”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “A” se muestra en la siguiente Figura 5.

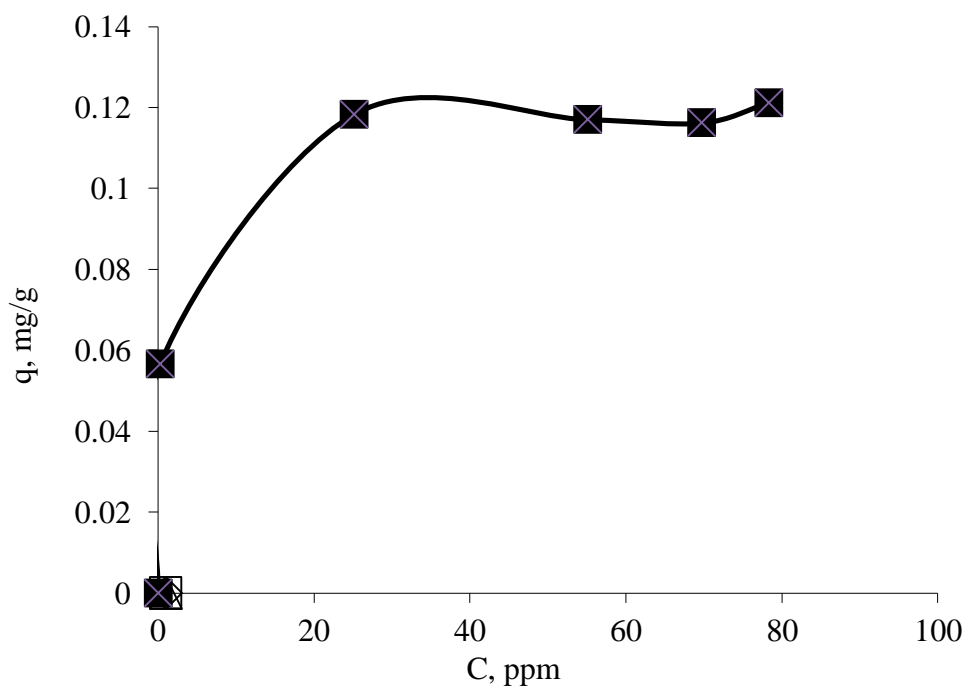


Figura 5.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “A”).

En la Figura 6 aparecen las isothermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 10.5 (isothermas “B”).

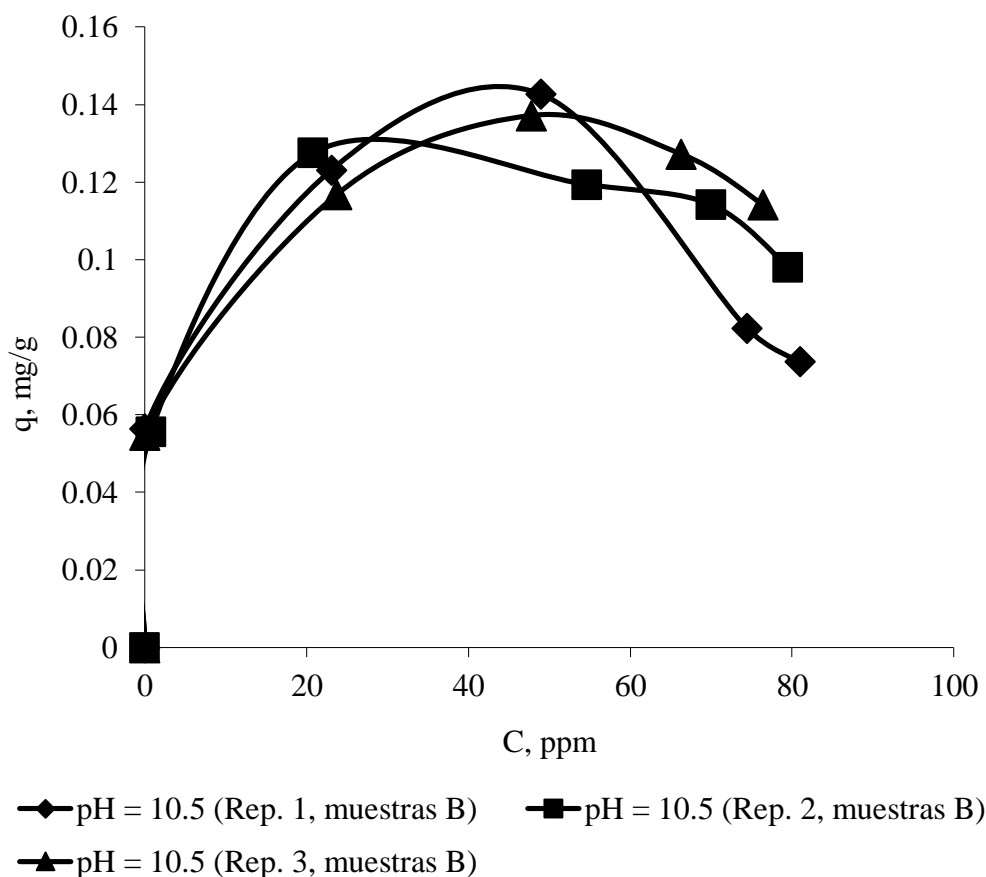


Figura 6.- Isothermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 10.5 (isothermas “B”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “B” se muestra en la Figura 7.

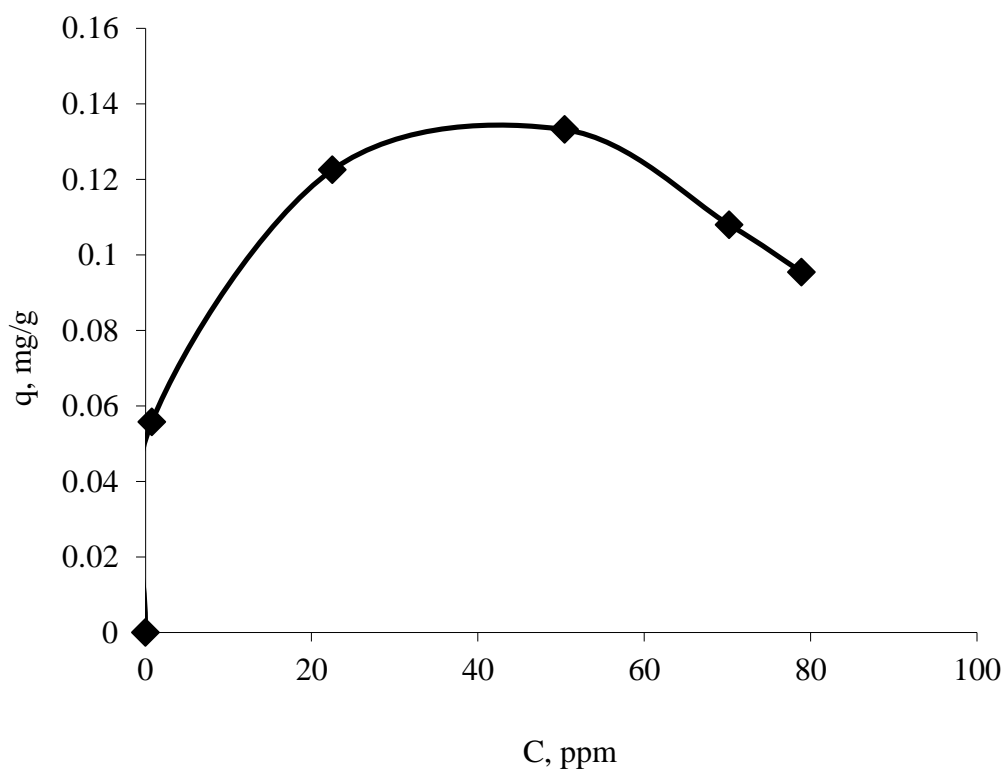


Figura 7.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “B”).

En la Figura 8 se exhiben las isothermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH e 9.5 (isothermas “C”).

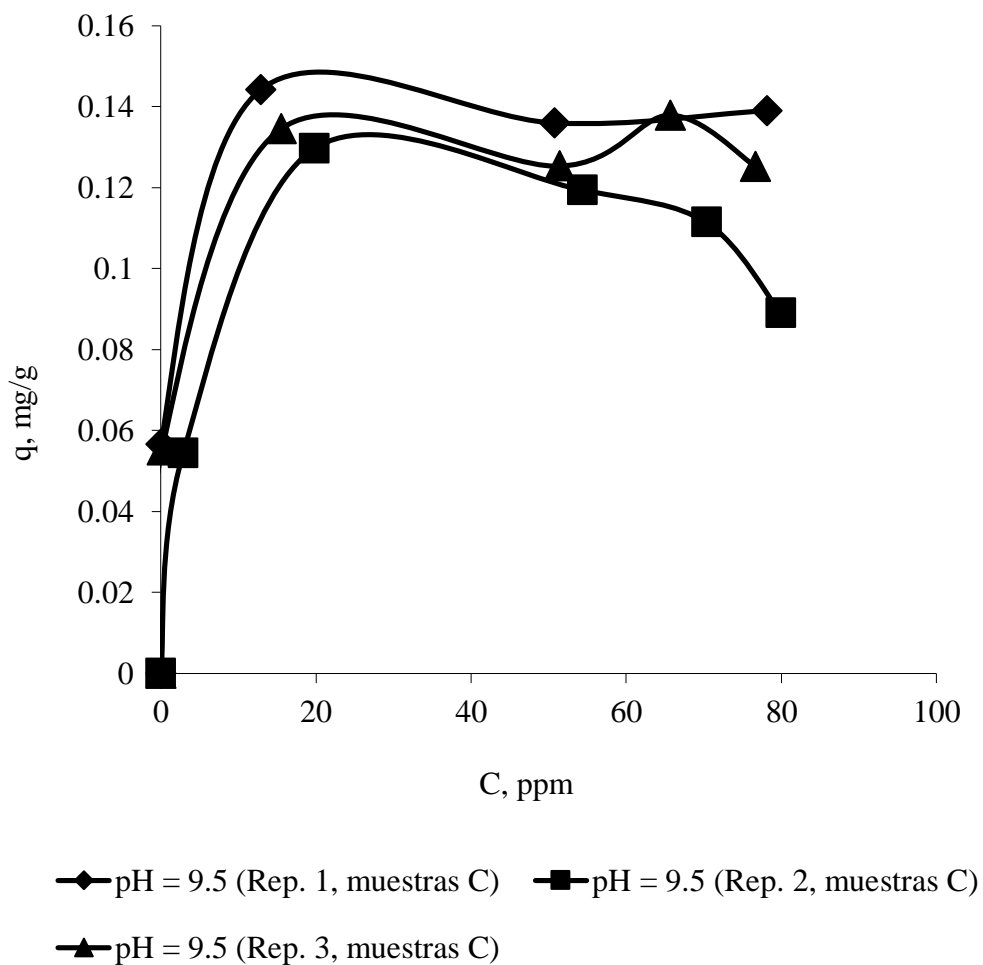


Figura 8.- Isothermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 9.5 (isothermas “C”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “C” se muestra en la siguiente gráfica.

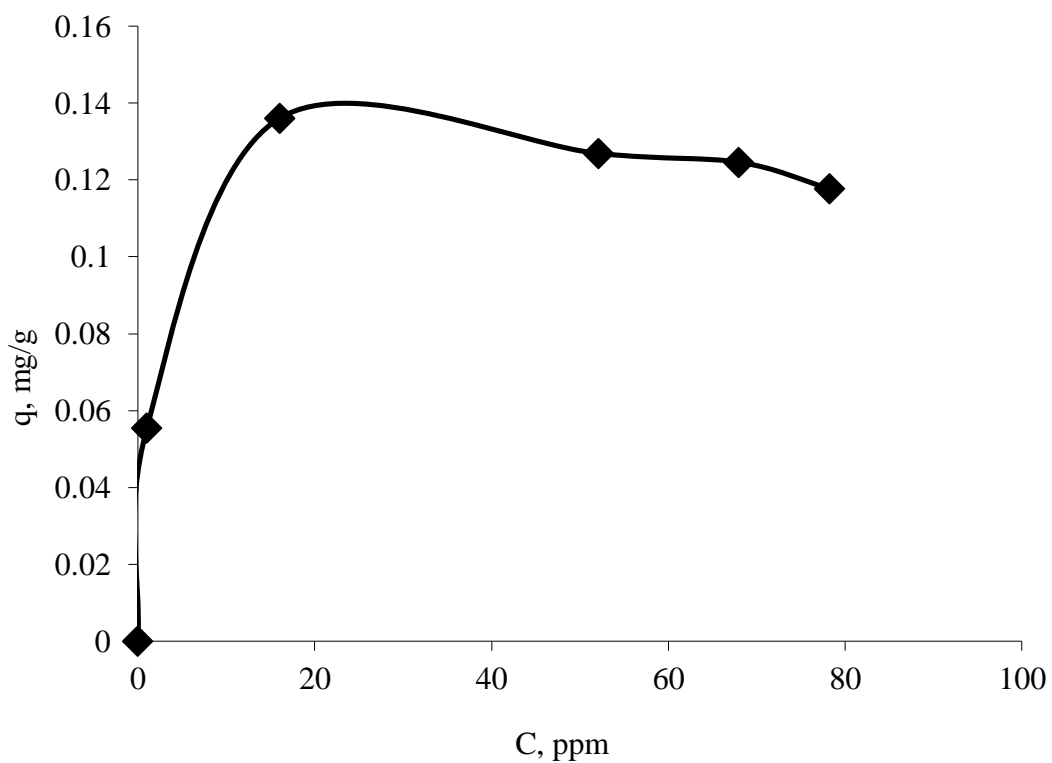


Figura 9.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 75 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “C”).

En la Figura 10 se muestran comparativamente los promedios de las tres réplicas llevadas a cabo para cada uno de los tres valores de pH considerados cuando la concentración inicial fue, en todos los casos, de 75 ppm.

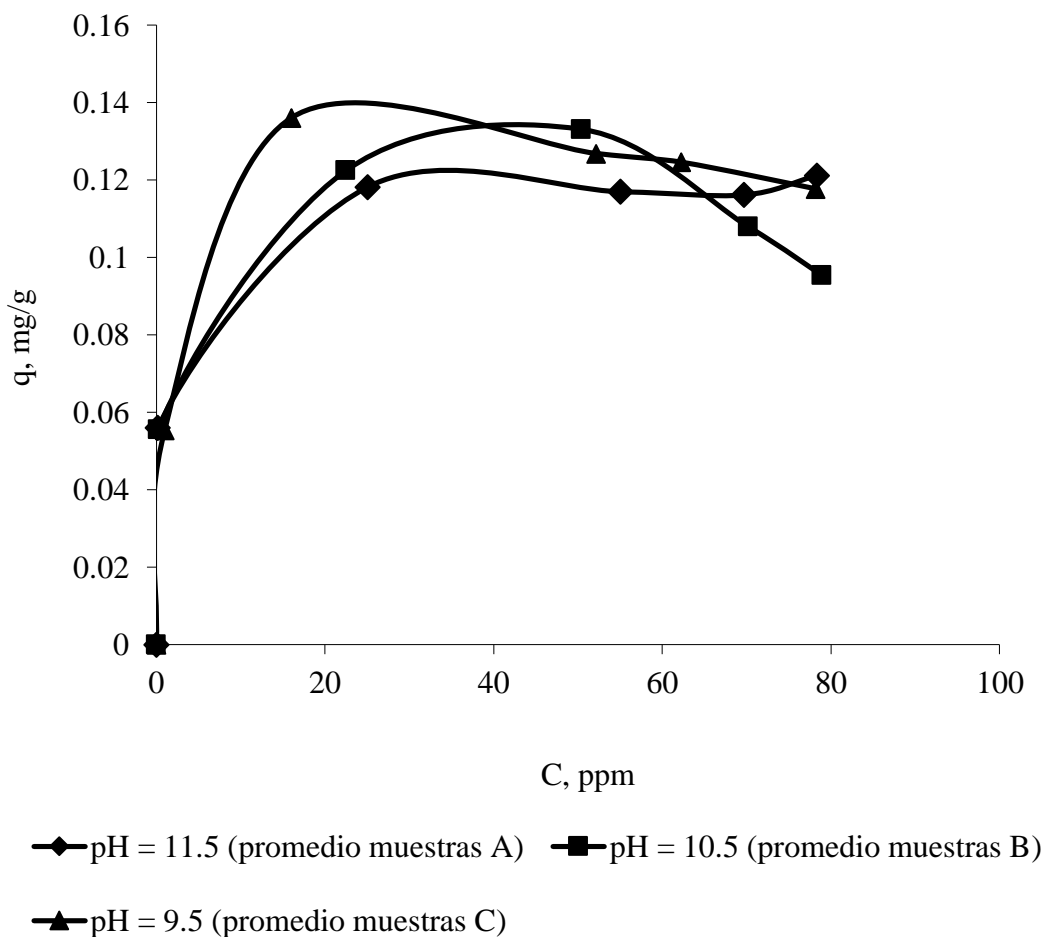


Figura 10.- Gráfica comparativa que muestra los promedios de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 75 ppm.

4.1.2 Isotermas “D”, “E” y “F”.

Seguidamente se muestran las isotermas de adsorción resultantes cuando una concentración inicial de 30 ppm se se evaluó a los 3 valores de pH seleccionados.

En primer término se exhiben las isotermas de adsorción, denominadas isotermas “D”, obtenidas de las tres replicas llevadas a cabo con una concentración inicial de 30 ppm de zinc y un valor de pH de 11.5 (réplicas “D”). Las isotermas se obtuvieron como resultado de graficar los correspondientes valores en el equilibrio de las concentraciones de Zn en la resina y en solución se designaron “isotermas D” (Figura 11).

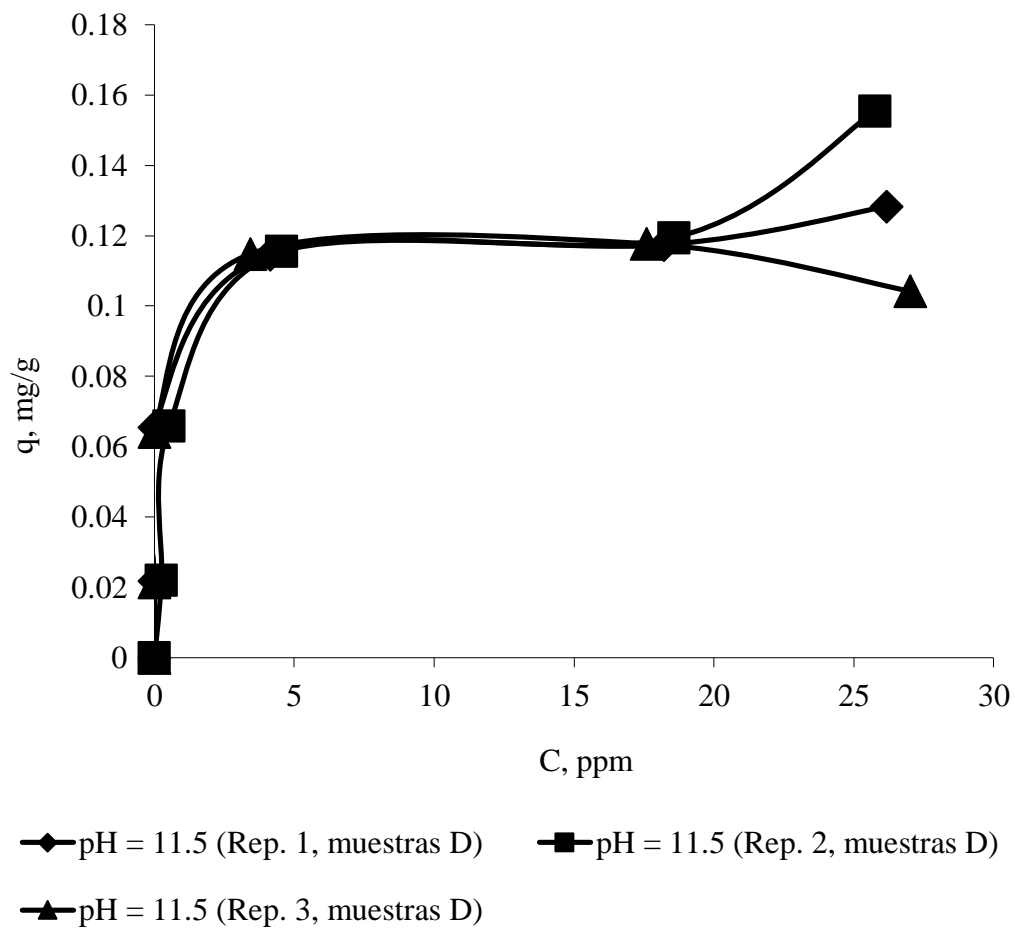


Figura 11.- Isothermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 11.5 (isothermas “D”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “D” se muestra en la Figura 12.

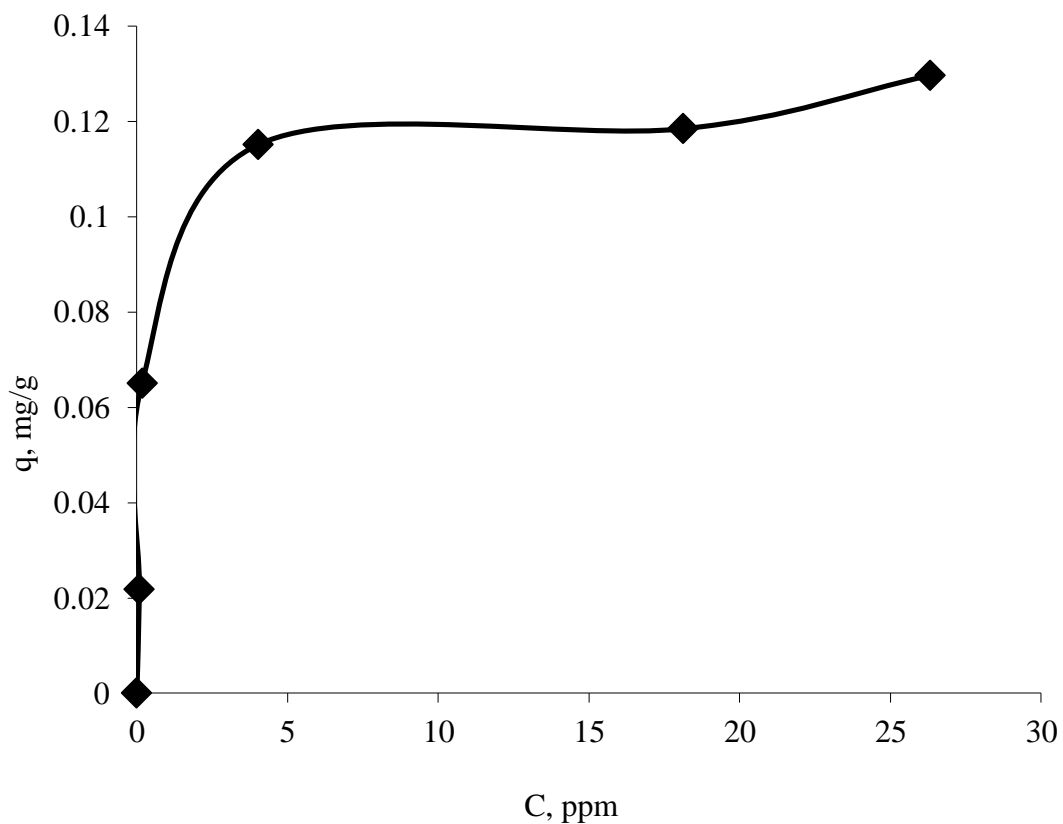


Figura 12.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “D”).

En la Figura 13 aparecen las isotermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “E”).

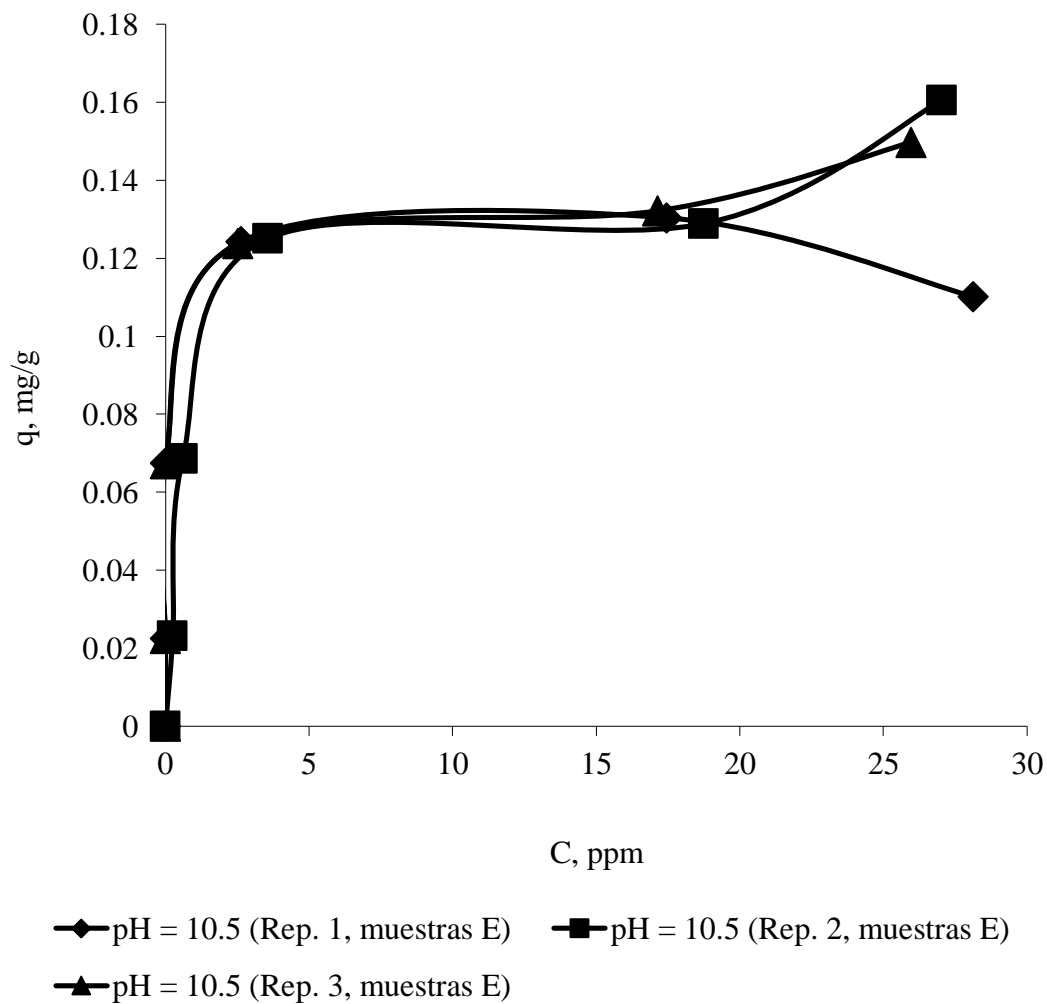


Figura 13.- Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “E”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “E” se muestra en la Figura 14.

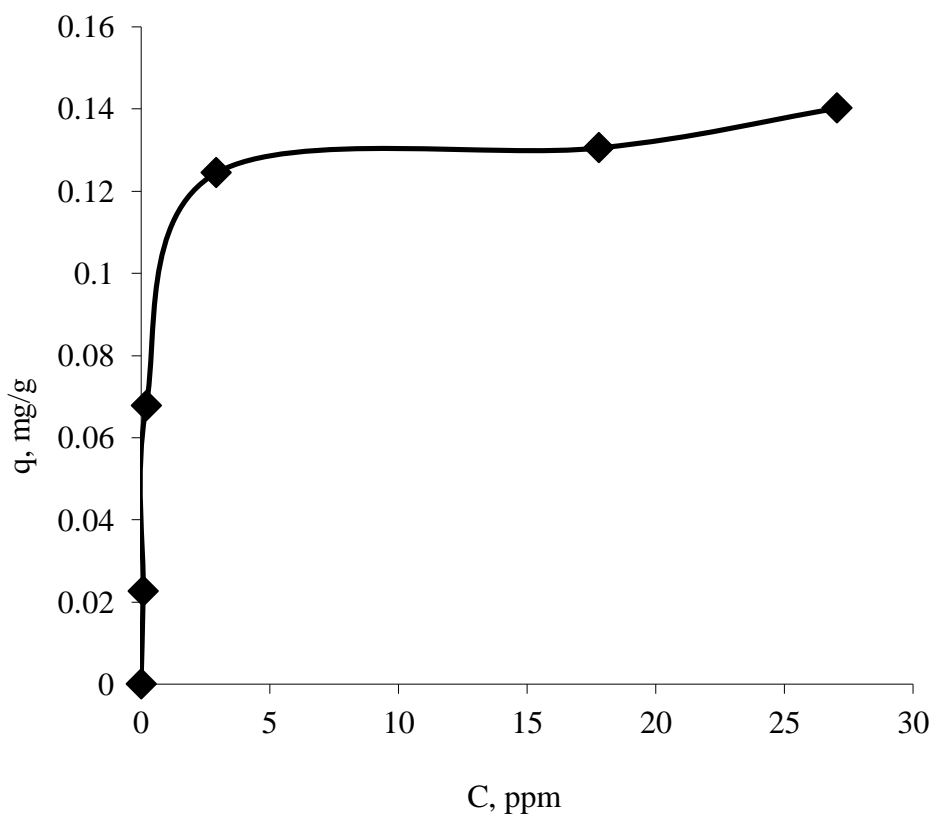


Figura 14.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “E”).

En la Figura 15 se exhiben las isotermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “F”).

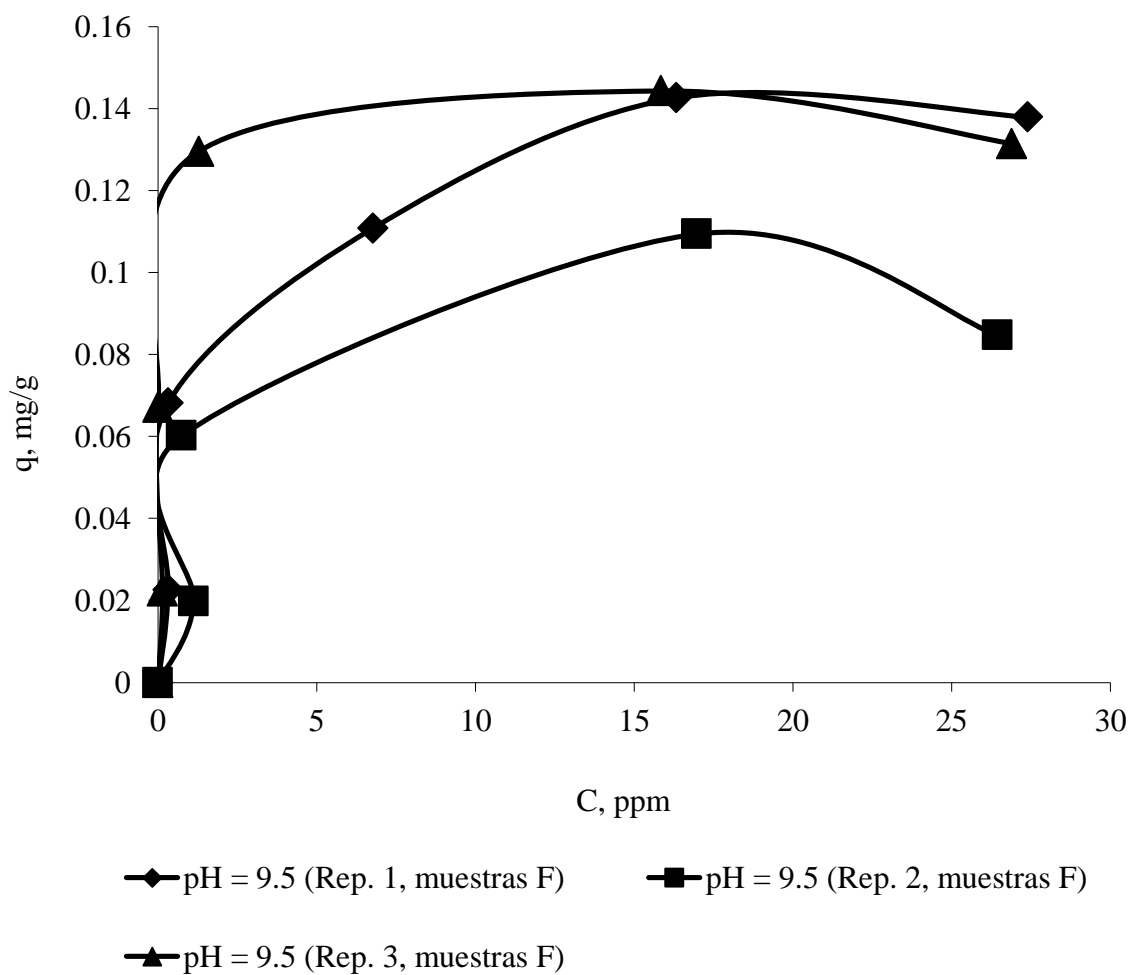


Figura 15.- Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “F”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “F” se muestra en la siguiente gráfica.

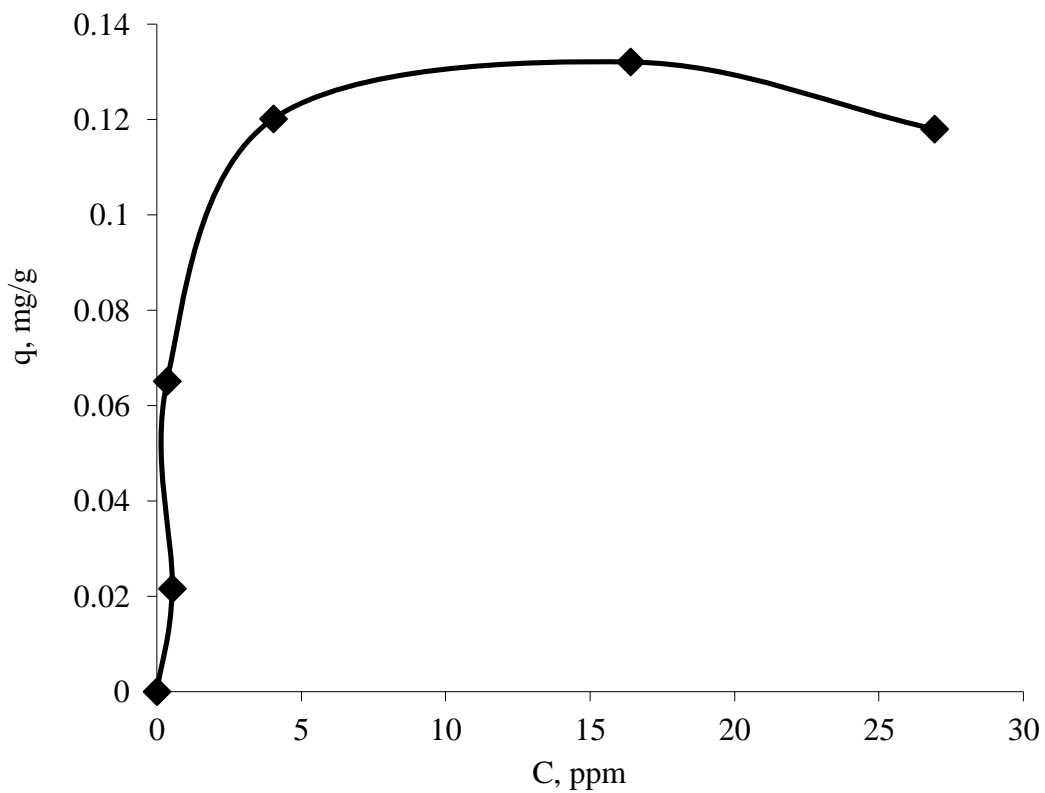


Figura 16.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 30 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “F”).

En la siguiente figura (Figura 17) se muestran comparativamente los promedios de las tres réplicas llevadas a cabo para cada uno de los tres valores de pH considerados cuando la concentración inicial fue, en todos los casos, de 30 ppm.

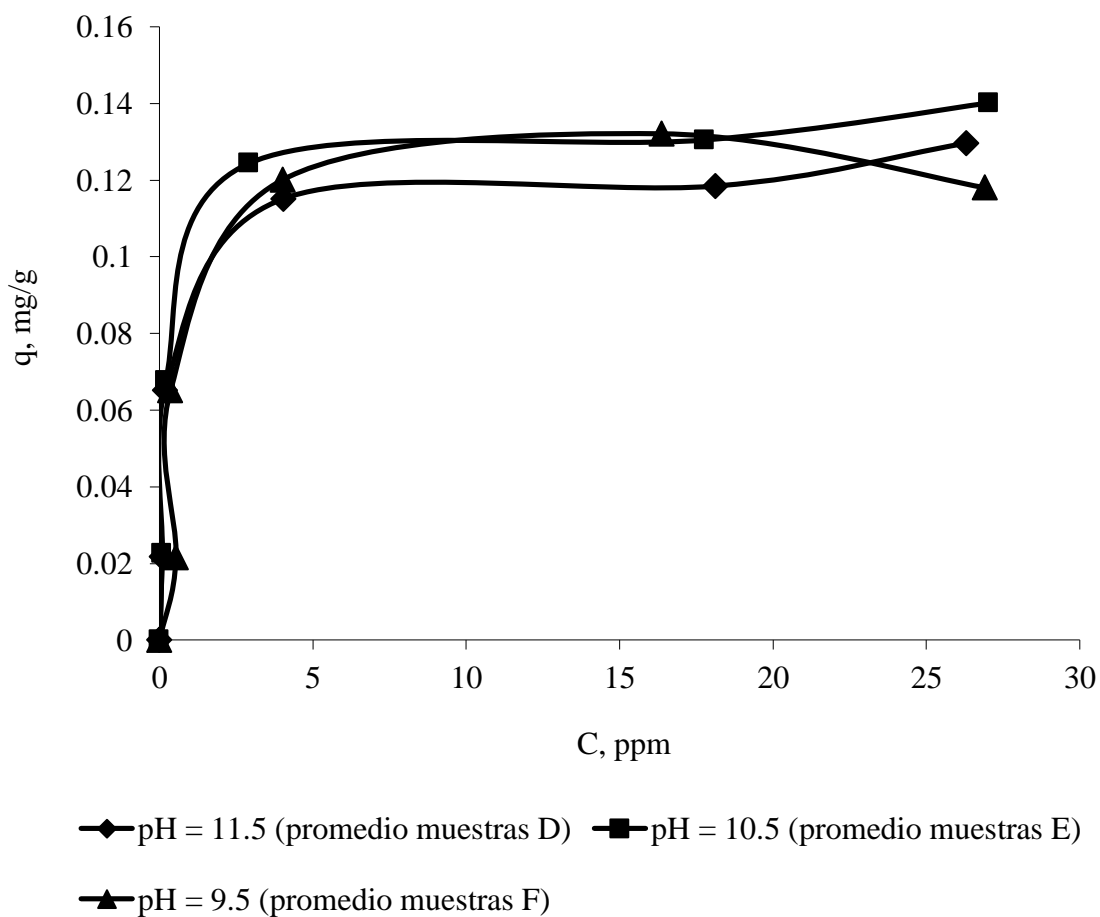


Figura 17.- Gráfica comparativa que muestra los promedios de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 30 ppm.

4.1.3 Isotermas “G”, “H” y “I”.

Seguidamente se muestran las isotermas de adsorción resultantes cuando una concentración inicial de 10 ppm se se evaluó a los 3 valores de pH seleccionados.

En primer término se exhiben (Figura 18) las isotermas de adsorción, denominadas isotermas “G”, obtenidas de las tres replicas llevadas a cabo con una concentración inicial de 10 ppm de zinc y un valor de pH de 11.5 (réplicas “G”).

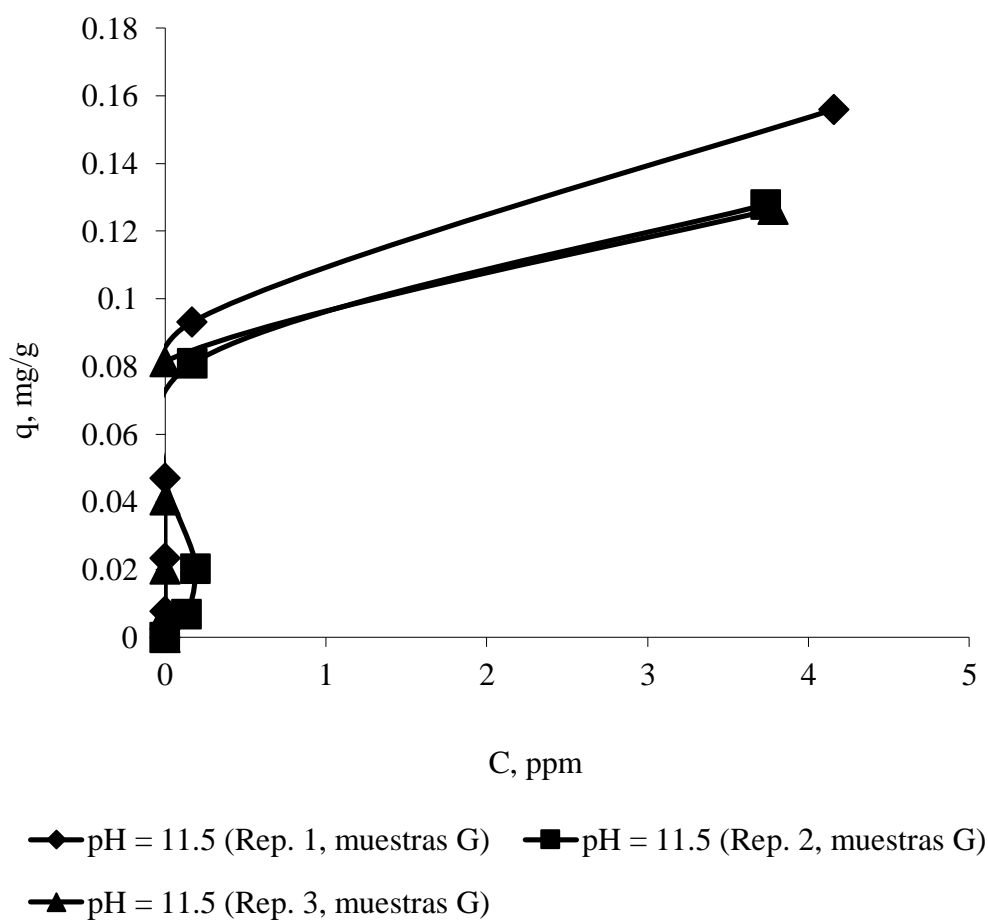


Figura 18- Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “G”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “G” se muestra en la Figura 19.

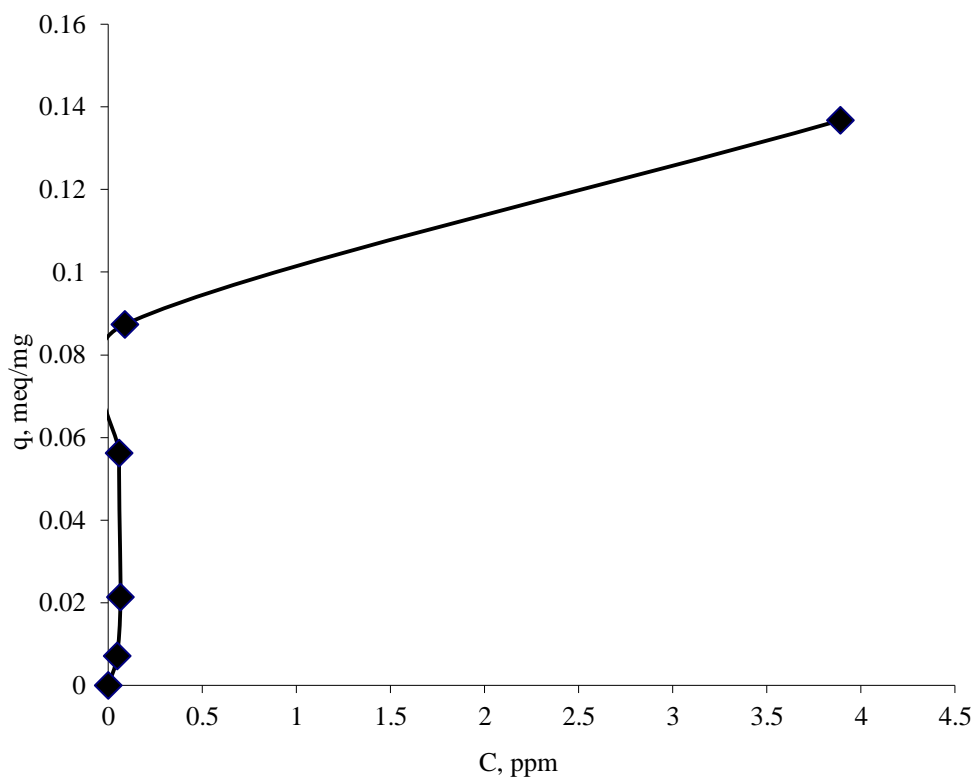


Figura 19.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 11.5 (isotermas “G”).

En la Figura 20 aparecen las isotermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “H”).

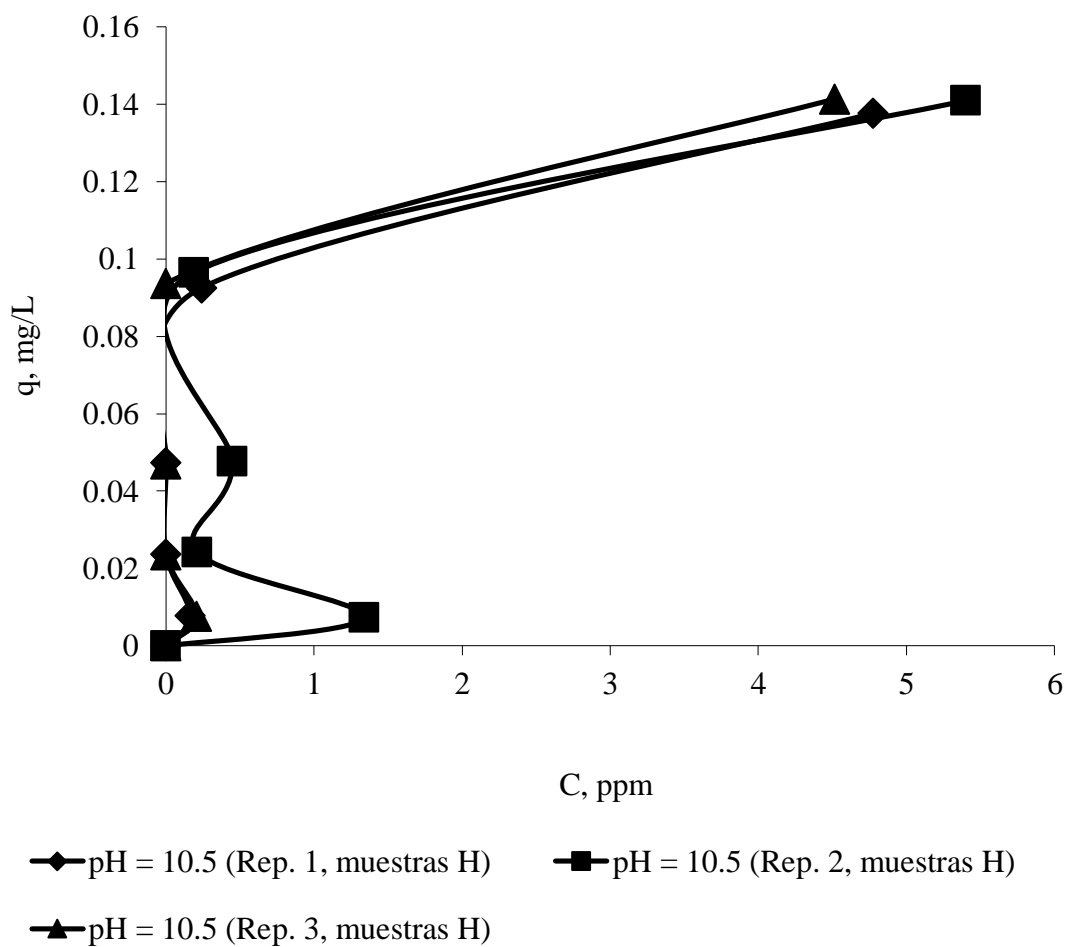


Figura 20.- Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “H”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “H” se muestra en la Figura 21.

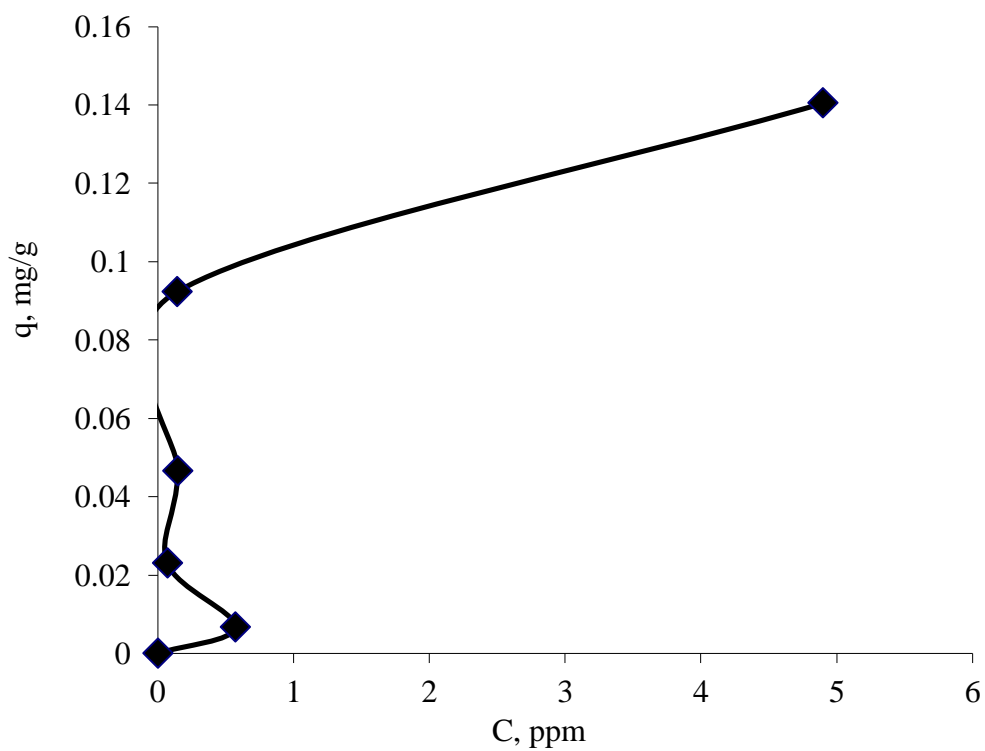


Figura 21.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 10.5 (isotermas “A”).

En la Figura 22 se exhiben las isotermas correspondientes a las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “I”).

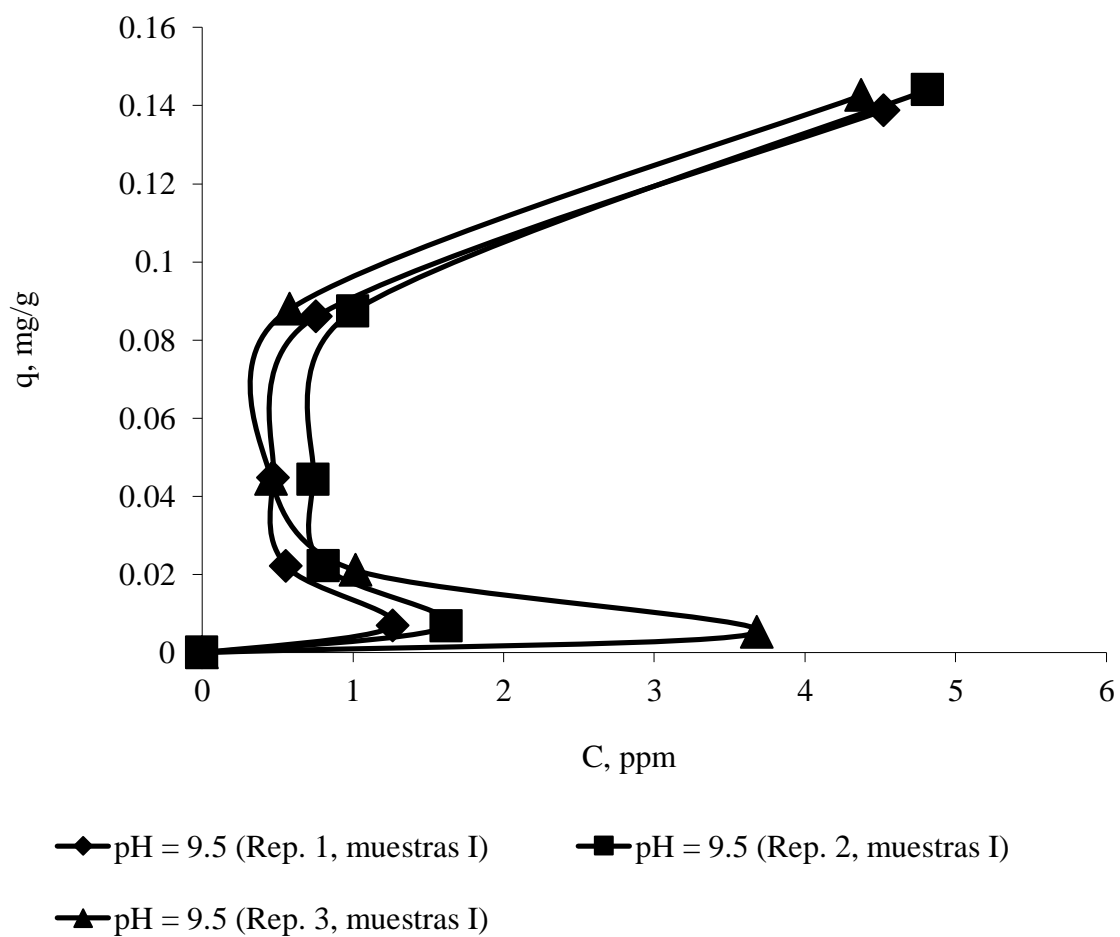


Figura 22.- Isotermas de adsorción correspondientes a cada una de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “I”).

La isoterma de adsorción obtenida utilizando los valores promedio de las tres réplicas “I” se muestra en la siguiente gráfica.

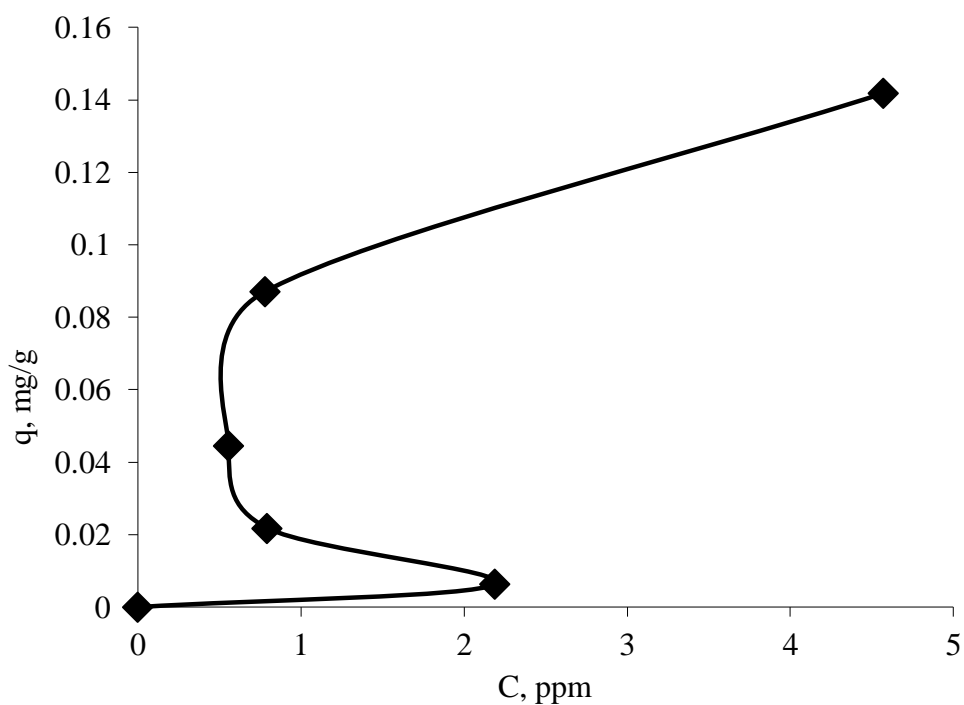


Figura 23.- Isotermas de adsorción correspondientes a los valores promedio de concentración en las fases líquida y sólida obtenidos de las tres réplicas llevadas a cabo con una concentración inicial de zinc de 10 ppm y un pH de 9.5 (isotermas “I”).

En la siguiente figura (Figura 24) se muestran comparativamente los promedios de las tres réplicas llevadas a cabo para cada uno de los tres valores de pH considerados cuando la concentración inicial fue, en todos los casos, de 10 ppm.

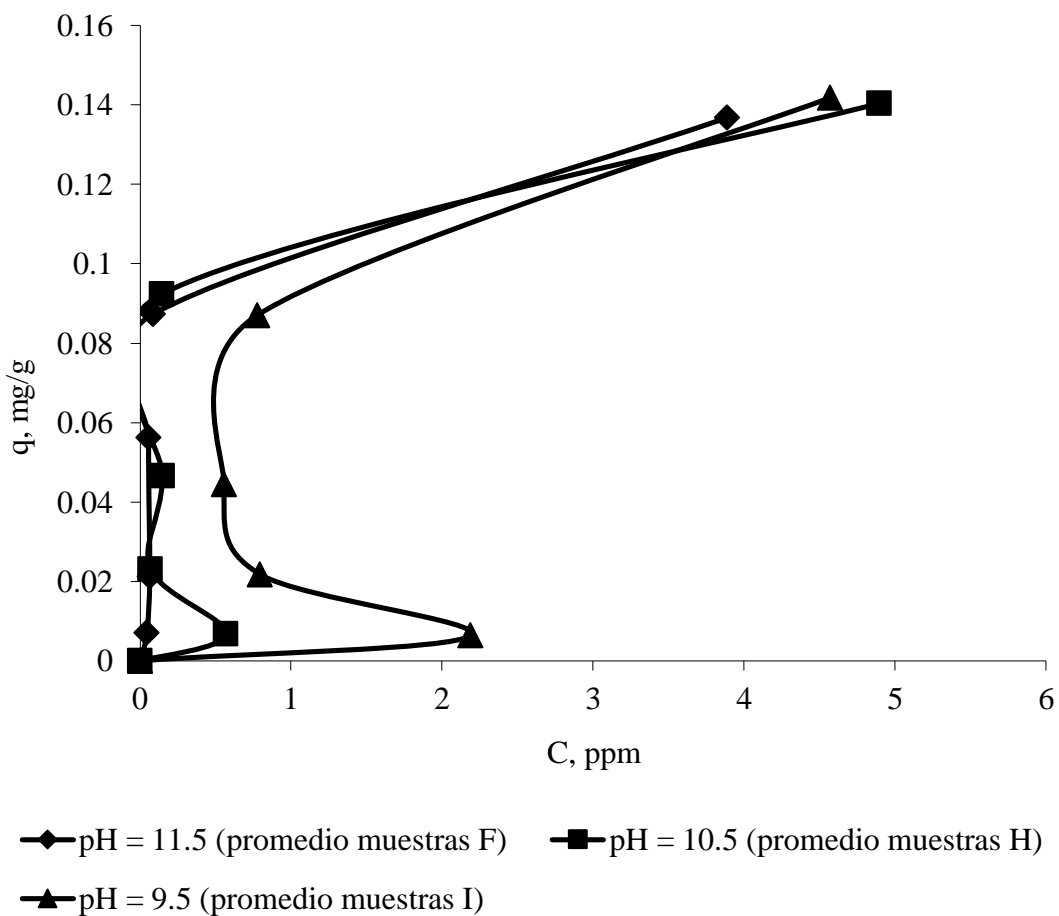


Figura 24.- Gráfica comparativa que muestra los promedios de las 3 réplicas correspondientes a cada uno de los tres valores de pH considerados para una concentración inicial de zinc de 10 ppm.

4.2 Discusión sobre resultados obtenidos en las pruebas batch.

La remoción de zinc en aquellas situaciones en que las concentraciones iniciales de Zn fueron de 75 y 30 ppm fueron iguales o mayores al 99.7% para valores de pH de 11.5 o 10.5. Para un valor de pH de 9.5 la remoción de zinc fue de 98.38% y de 98.8% cuando su concentración inicial fue 30 y 75 ppm, respectivamente. La disminución en el porcentaje de zinc removido de las soluciones cuyo pH fue 9.5 puede deberse a la cercanía de este valor al pK_a del ácido cianhídrico (HCN) que es de 9.24 (M. M. Benjamín, 2002). La proximidad de estos dos valores puede repercutir en la afinidad del ión cianuro para acomplejarse con el ión Zn^{2+} y dar lugar al anión tetracianozincato, $Zn(CN)_4^{2-}$, en virtud de que la tendencia del ión cianuro a asociarse con hidrógeno y así formar ácido cianhídrico se incrementa grandemente.

Cabe mencionar que los niveles de remoción de zinc coinciden con los reportados en la literatura científica en aquellos casos en que se han utilizado resinas de intercambio iónico para la remoción de iones o complejos metálicos presentes en concentraciones superiores a las 100 ppm de soluciones acuosas alcalinas (Kurama *et al.*, 2000; Marañón *et al.*, 2005); tanto sintéticas como de las utilizadas o generadas en procesos industriales.

El efecto del pH en la remoción del complejo cianurado de zinc cuando su concentración inicial como Zn fue 10 ppm es mucho mayor que en los casos en que las concentraciones iniciales fueron de 30 y 75 ppm. Los resultados observados en este nivel de concentración fueron comparables, en términos de porcentaje de remoción, con los niveles alcanzados cuando las concentraciones iniciales fueron 75 y 30 ppm, solamente en el caso específico en que el pH fue de 11.5. Para valores de pH de 10.5 y sobre todo de 9.5, no observó una clara correlación entre el porcentaje de remoción de zinc y la cantidad de resina utilizada en cada experimento en particular. Dicha correlación fue, sin embargo, evidente para las concentraciones iniciales de Zn de 75 y 30 ppm. Cuando la concentración inicial nominal de Zn fue de 10 ppm las mayores

remociones se obtuvieron en los experimentos en los que se utilizaran las cantidades intermedias de resina (25, 50 y 100 mg) pero no cuando se utilizaran 300 mg.

4.3 Resultados experimentales de titulación de cianuro libre en las pruebas batch

La concentración de cianuro libre se determinó, como referencia, para cada una de los diferentes combinaciones de niveles de los factores de pH y concentración inicial de zinc considerados en la realización de las pruebas batch efectuadas. Esto es, se procedió a determinar la concentración en el equilibrio de cianuro libre mediante titulación con una solución conocida de nitrato de plata, en una de las tres réplicas realizadas para la determinación de las isothermas de adsorción para cada nivel de pH (9.5, 10.5 y 11.5) y de concentración inicial de zinc (10, 30 y 75 ppm) considerados.

Los resultados obtenidos, expresados como la concentración de cianuro libre en ppm al alcanzarse el equilibrio, con respecto a la masa de resina utilizada en cada una de las pruebas batch individuales, se muestran a continuación (Figuras 25, 26 y 27).

En todos los casos, sin importar la concentración inicial de la solución o su pH, fue evidente que la remoción es función directa de la cantidad de resina utilizada en cada experimento.

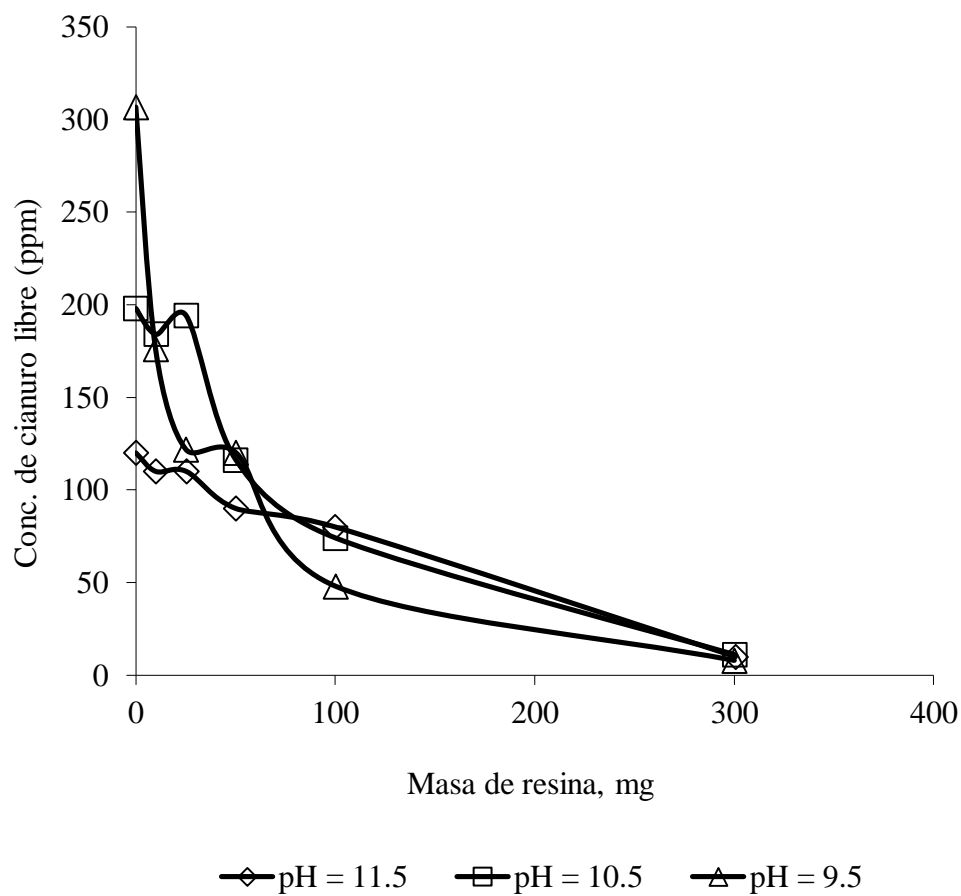


Figura 25.- Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 75 ppm para los tres diferentes niveles de pH.

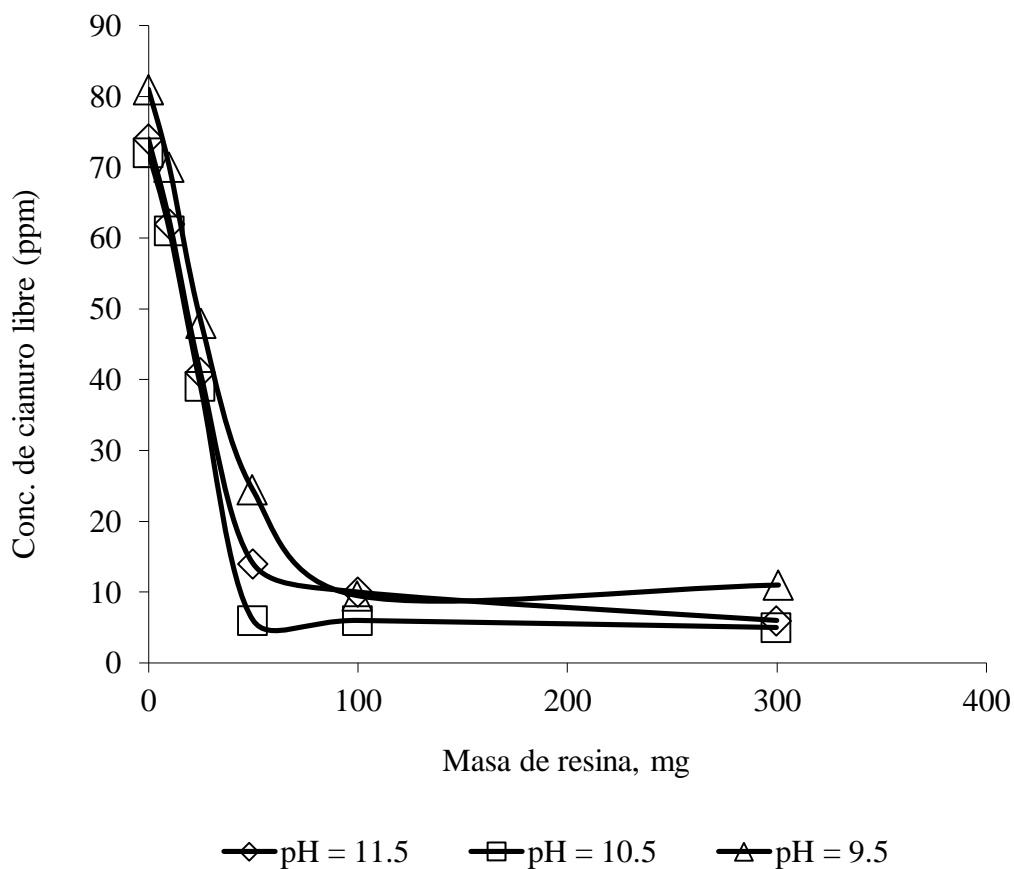


Figura 26.- Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 30 ppm para los tres diferentes niveles de pH.

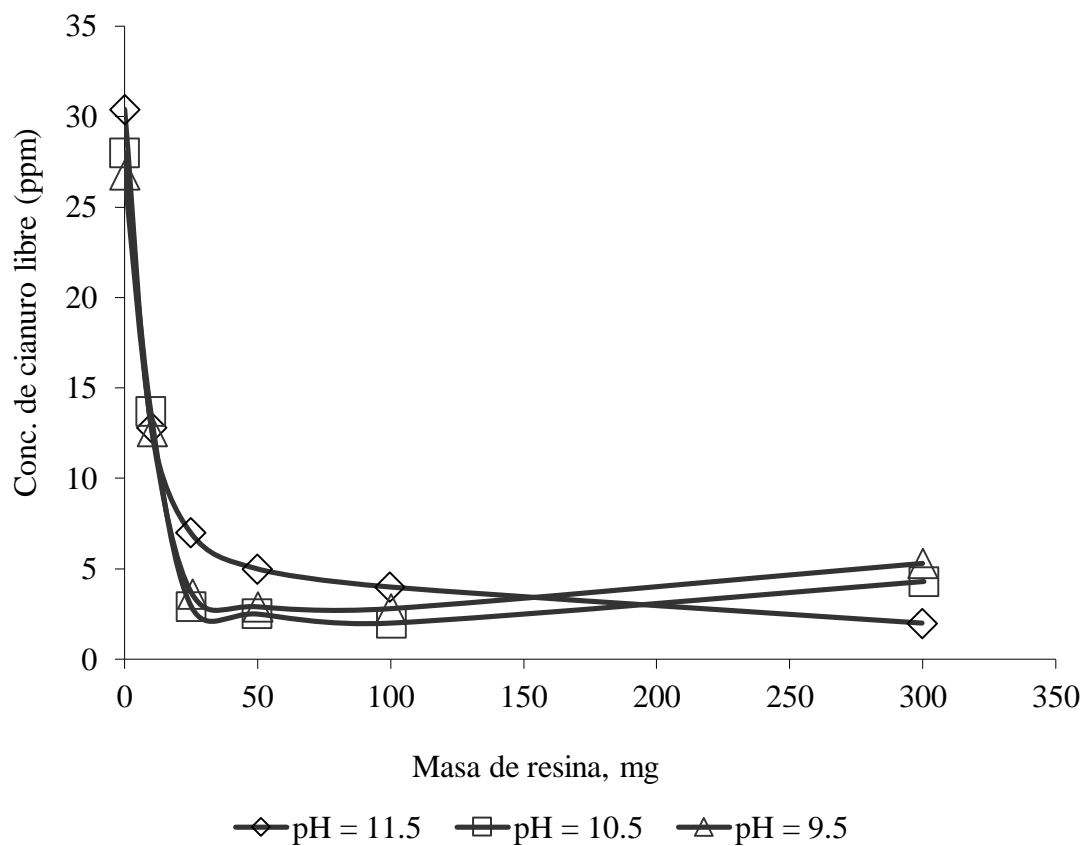


Figura 27.- Gráfica que muestra la concentración de cianuro libre en el equilibrio correspondiente a cada una de las diferentes cantidades de resina, en mg, utilizadas en los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de Zn en solución fue de 10 ppm para los tres diferentes niveles de pH.

Los máximos porcentajes de remoción de cianuro libre para cada una de las combinaciones de concentración inicial de Zn y de pH considerados se muestran a continuación (Tabla 3).

Tabla 3: Máximos porcentajes de remoción de cianuro libre logrados para cada una de las combinaciones de concentración inicial nominal de Zn y de pH consideradas en las pruebas batch.

Conc. nominal de Zn (ppm)	pH de la solución	Máximo porcentaje de remoción de cianuro libre
75	11.5	91.97
75	10.5	94.44
75	9.5	97.39
30	11.5	91.89
30	10.5	93.06
30	9.5	86.42
10	11.5	93.42
10	10.5	99.92
10	9.5	89.55

4.4 Discusión de los resultados experimentales de titulación de cianuro libre en las pruebas batch

El aspecto más interesante observado en los resultados obtenidos de las titulaciones del cianuro libre se relacionan con el paulatino declive de la concentración de cianuro en el equilibrio con respecto a la cantidad de resina presente cuando la concentración inicial

de zinc fue de 75 ppm. Este comportamiento, observado en los tres niveles de pH, contrasta con el abrupto declive en dicha concentración cuando las concentraciones de zinc fueron de 30 y 10 ppm, también para los tres niveles de pH.

Lo anterior parece indicar una mayor tendencia del ión cianuro a formar el complejo aniónico tetracianozincato (-II) cuando las concentraciones, tanto de zinc como de cianuro, son relativamente altas. Esto está en concordancia con el hecho de que en las pruebas de equilibrio batch no solo los mayores porcentajes de remoción de zinc, sino también las más bajas concentraciones de zinc en solución (< 1.00 ppm), se alcanzaron cuando las concentraciones iniciales de zinc fueron también mayores (30 y 75 ppm) en los tres valores de pH considerados.

En el apéndice 3 se indican las concentraciones de cianuro libre en el equilibrio para cada uno de los experimentos de equilibrio batch realizados con las diferentes cantidades de resina utilizadas. De acuerdo a los resultados obtenidos con el proceso de titulación, la mínima cantidad de cianuro libre en solución se sitúa entre 2 y 11 ppm cuando la cantidad de resina fue de 300 mg. La NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 establece que los límites máximos permisibles de cianuro en descargas al ambiente es de 2 ppm. En base a lo anterior, los resultados obtenidos de las pruebas de equilibrio batch indican que aún en los casos en que la mínima concentración de cianuro se alcanzó, la solución no cumple con la normatividad pertinente para poder descargarse a cuerpos de agua naturales. Sin embargo, las bajas concentraciones de cianuro presente y las muy bajas concentraciones de zinc que pueden alcanzarse permiten pensar en la posibilidad de reciclar esta solución al proceso de producción cuando se utilice en procesos de electrodeposición.

4.5 Prueba de flujo continua.

Los resultados del experimento en una columna de flujo continuo, utilizando una solución con una concentración de 75 ppm y un pH de 10.5 se muestran en la siguiente figura. El tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT por sus siglas en inglés) es de 4.3 min.

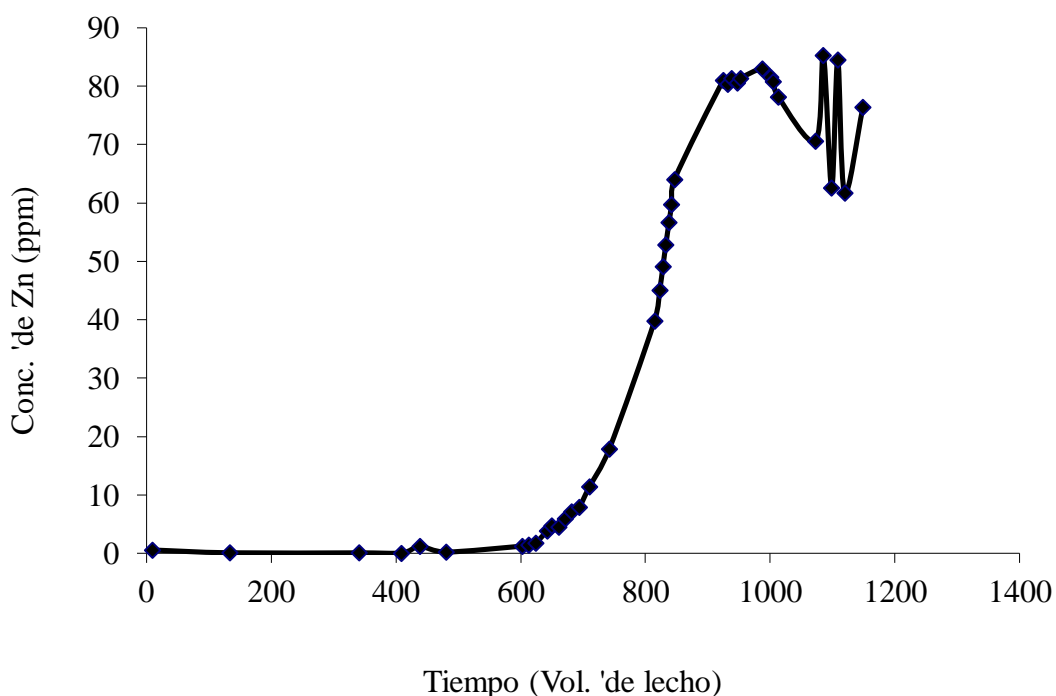


Figura 28.- Curva de ruptura obtenida para una concentración inicial como Zn de 75 ppm, un pH de 10.5 y un tiempo de contacto de lecho vacío de 4.3.

4.6 Discusión sobre resultados de la prueba de flujo continuo.

Los resultados obtenidos de la prueba en columna a flujo continuo indican que el nivel de remoción alcanzado hasta el momento en que se presentó al punto de ruptura, aproximadamente a los 600 volúmenes de lecho, fue superior al 99.00 %. Esto significa

que la concentración de zinc en el efluente fue, en promedio, mucho menor a 1 ppm durante dicho lapso. Una vez alcanzado el punto de ruptura, las concentraciones de zinc en el efluente de la columna se incrementaron rápidamente hasta alcanzar valores iguales a los de la solución de alimentación.

El hecho de que el punto de ruptura se haya presentado tras haber sido tratados aproximadamente 600 volúmenes de lecho vacío, permite establecer que la eficiencia de este proceso, en las condiciones en las que se desarrolló la prueba de columna, es mayor que la de procesos similares reportados en la literatura científica (Koivula *et al.*, 2000).

Los resultados experimentales a flujo continuo indican que la eliminación del complejo cianurado de zinc fue altamente efectiva en virtud de que las concentraciones de zinc en el efluente cumplen cabalmente con la NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, la cual establece que los límites máximos permisibles de zinc en descargas al ambiente es de 10 o 20 ppm en función del tipo de cuerpo de agua en el que se efectúe la descarga.

4.7 Cálculo de la capacidad de la resina

De la prueba continua fue posible calcular la densidad del lecho mojado con respecto a la cantidad de resina seca utilizada, ya que 8.076 g de resina previamente sometida a un proceso de secado a una temperatura de 35 °C hasta que su peso final se estabilizó, produjeron un volumen de lecho mojado de 18.234 cm³ en el reactor de columna utilizado en la prueba de flujo continuo. La densidad resultante en función de la cantidad de resina seca utilizada es, por tanto, 2.26 cm³ de lecho mojado/g de resina seca o 0.00226 ml/mg de resina.

La máxima concentración en fase sólida en el equilibrio fue, en promedio, 0.12 mg de Zn/ mg de resina, tal como puede observarse la Fig. 10. En el caso del zinc, 32.69 mg de zinc equivalen a 1.0 meq (32.69 mg de zinc/meq) por lo que la máxima concentración de

zinc en el equilibrio puede expresarse como 0.0037 meq/mg. Expresando la cantidad de resina como volumen de lecho mojado se obtiene un valor para la concentración en el equilibrio de 1.64 meq/ml de lecho mojado. Este valor es ligeramente superior al de 1.4 meq/ml proporcionado por el proveedor.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- La capacidad de la resina calculada a partir de la información experimental obtenida fue de 1.64 meq/ml, la cual es superior a la capacidad proporcionada por el proveedor de 1.4 meq/ml.
- Las pruebas batch produjeron isotermas de adsorción claramente favorables para los tres niveles de pH cuando las concentraciones iniciales de Zn en solución fueron de 75 y 30 ppm; alcanzándose concentraciones mínimas de Zn en solución en el equilibrio muy por debajo de 1 ppm. Los mismos resultados se obtuvieron en las pruebas batch cuando la concentración inicial fue de 10 ppm y el pH de 11.5.
- Las isotermas de adsorción cuando la concentración fue de 10 ppm y el pH de 10.5 y 9.5 indican que las concentraciones mínimas de Zn no se correlacionan con la cantidad de resina utilizada en las pruebas individuales.
- En función del pH de la solución de prueba, las pruebas batch produjeron isotermas de adsorción claramente favorables para los tres niveles de concentración considerados cuando el pH fue 11.5 y 9.5.
- La concentración de zinc en el efluente de la prueba continua fue consistentemente inferior a 1 ppm hasta el punto de ruptura.
- Los niveles de cianuro libre en el equilibrio se sitúan entre 2 y 11 ppm para las pruebas batch.

- La remoción de cianuro libre muestra un comportamiento muy diferente en función a la cantidad de resina utilizada cuando las concentraciones iniciales en solución, tanto de zinc como de cianuro, fueron elevadas en relación con los casos en que la concentración inicial de zinc fue de 10 y 30 ppm.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar las siguientes investigaciones con la finalidad de poder llegar a diseñar un proceso para el tratamiento real de las aguas residuales procedentes de los enjuagues de los procesos de zincado.

- Pruebas batch de selectividad utilizando soluciones sintéticas con otros iones en solución.
- Pruebas batch utilizando soluciones reales de procesos de zincado.
- Pruebas continuas utilizando soluciones sintéticas con diferentes concentraciones del complejo cianurado de zinc y diferentes pH.
- Pruebas continuas para evaluar la selectividad de la resina utilizando soluciones sintéticas con otras concentraciones de complejo cianurado de zinc.
- Estudio de la eficiencia de la regeneración de la resina.
- Diseño y modelación de un proceso a nivel piloto aplicado a las condiciones reales existentes en una planta de zincado.

APENDICE.

APENDICE A

Preparación de Soluciones de Prueba, Diseño Experimental de Pruebas Batch y Resultados Analíticos.

Con el propósito de obtener las isothermas de adsorción para el complejo cianurado de zinc en una resina aniónica, se procedió a preparar las siguientes soluciones:

1.- Se prepararon 4 L de cada una de tres soluciones con una misma concentración de Zn (75 ppm) aunque cada una de ellas con diferente valores de pH (11.5, 10.5 y 9.5).

Las cantidades nominales de los reactivos utilizados fueron las siguientes: 138.255 mg/L de $Zn(CN)_2$ y 134.080 mg/L de Na(CN).

La cantidad de $Zn(CN)_2$ agregada fue calculada considerando una pureza del 98% en el reactivo utilizado, en base a las indicaciones en la etiqueta del propio reactivo .

La cantidad añadida de Na(CN) es superior en un 15% a la estimada estequiométricamente.

Las isothermas obtenidas mediante la utilización de la solución con un valor de pH igual a 11.5 se designaron como “isothermas A”; las elaboradas con un pH de 10.5 se denominaron “isothermas B”, y aquellas en las que el pH fue de 9.5 se les adjudicó el nombre de “isothermas C”.

Las isothermas fueron preparadas mediante la adición de diferentes cantidades de resina a un volumen de 200.00 ml de solución. Las cantidades de resina agregadas fueron 0, 10, 25, 50, 100 y 300mg. Cada experimento se realizó por triplicado.

Tabla 4.- Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg , y el volumen de solución utilizados en cada uno de los experimentos batch realizados para la determinación de las isotermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 75 ppm.

Experimento	Q (mg)	V (ml)	Co, ppm	pH	Réplicas		
					1a.	2a.	3a.
A0	0	200	75	11.5	A0-1	A0-2	A0-3
A1	10	200	75	11.5	A1-1	A1-2	A1-3
A2	25	200	75	11.5	A2-1	A2-2	A2-3
A3	50	200	75	11.5	A3-1	A3-2	A3-3
A4	100	200	75	11.5	A4-1	A4-2	A4-3
A5	300	200	75	11.5	A5-1	A5-2	A5-3
B0	0	200	75	10.5	B0-1	B0-2	B0-3
B1	10	200	75	10.5	B1-1	B1-2	B1-3
B2	25	200	75	10.5	B2-1	B2-2	B2-3
B3	50	200	75	10.5	B3-1	B3-2	B3-3
B4	100	200	75	10.5	B4-1	B4-2	B4-3
B5	300	200	75	10.5	B5-1	B5-2	B5-3
C0	0	200	75	9.5	C0-1	C0-2	C0-3
C1	10	200	75	9.5	C1-1	C1-2	C1-3
C2	25	200	75	9.5	C2-1	C2-2	C2-3
C3	50	200	75	9.5	C3-1	C3-2	C3-3
C4	100	200	75	9.5	C4-1	C4-2	C4-3
C5	300	200	75	9.5	C5-1	C5-2	C5-3

2.- A continuación, se prepararon 4 L de cada una de tres soluciones con una concentración inicial de Zn igual a 30 ppm. aunque cada una de ellas con diferente valor de pH. Los valores de pH utilizados fueron nuevamente 11.5, 10.5 y 9.5.

Las cantidades nominales de los reactivos utilizados fueron las siguientes: 55.302 mg/L de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ y 53.632 mg/L de $\text{Na}(\text{CN})$.

La cantidad de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ agregada fue calculada considerando una pureza del 98% en el reactivo utilizado, en base a las indicaciones en la etiqueta del propio reactivo.

La cantidad añadida de $\text{Na}(\text{CN})$ es superior en un 15% a la estimada estequiométricamente.

Las isothermas obtenida mediante la utilización de la solución con un valor de pH igual a 11.5 se designaron como “isothermas D”; las elaboradas con un pH de 10.5 se denominaron “isothermas E”, y aquellas en las que el pH fue de 9.5 se les adjudicó el nombre de “isothermas F”.

Las isothermas fueron preparadas mediante la adición de diferentes cantidades de resina a un volumen de 200.00 ml de solución. Las cantidades de resina agregadas fueron 0, 10, 25, 50, 100 y 300mg. Cada isoterma se realizó por triplicado.

Tabla 5.- Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg , y el volumen de solución utilizados en cada uno de los experimentos batch realizados para la determinación de las isothermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 30 ppm.

Experimento	Q (mg)	V (ml)	Co, ppm	pH	Réplicas		
					1a.	2a.	3a.
D0	0	200	30	11.5	D0-1	D0-2	D0-3
D1	10	200	30	11.5	D1-1	D1-2	D1-3
D2	25	200	30	11.5	D2-1	D2-2	D2-3
D3	50	200	30	11.5	D3-1	D3-2	D3-3
D4	100	200	30	11.5	D4-1	D4-2	D4-3
D5	300	200	30	11.5	D5-1	D5-2	D5-3
E0	0	200	30	10.5	E0-1	E0-2	E0-3
E1	10	200	30	10.5	E1-1	E1-2	E1-3
E2	25	200	30	10.5	E2-1	E2-2	E2-3
E3	50	200	30	10.5	E3-1	E3-2	E3-3
E4	100	200	30	10.5	E4-1	E4-2	E4-3
E5	300	200	30	10.5	E5-1	E5-2	E5-3
F0	0	200	30	9.5	F0-1	F0-2	F0-3
F1	10	200	30	9.5	F1-1	F1-2	F1-3
F2	25	200	30	9.5	F2-1	F2-2	F2-3
F3	50	200	30	9.5	F3-1	F3-2	F3-3
F4	100	200	30	9.5	F4-1	F4-2	F4-3
F5	300	200	30	9.5	F5-1	F5-2	F5-3

3.- Finalmente, se prepararon 4 L de cada una de tres soluciones con una concentración inicial de Zn igual a 10 ppm. aunque cada una de ellas con diferente valor de pH. Los valores de pH utilizados fueron nuevamente 11.5, 10.5 y 9.5.

Las cantidades nominales de los reactivos utilizados fueron las siguientes: 18.434 mg/L de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ y 17.877 mg/L de $\text{Na}(\text{CN})$.

La cantidad de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ agregada fue calculada considerando una pureza del 98% en el reactivo utilizado, en base a las indicaciones en la etiqueta del propio reactivo.

La cantidad añadida de $\text{Na}(\text{CN})$ es superior en un 15% a la estimada estequiométricamente.

Las isotermas obtenidas mediante la utilización de la solución con un valor de pH igual a 11.5 se designaron como “isotermas D”; las elaboradas con un pH de 10.5 se denominaron “isotermas E”, y aquellas en las que el pH fue de 9.5 se les adjudicó el nombre de “isotermas F”.

Las isotermas fueron preparadas mediante la adición de diferentes cantidades de resina a un volumen de 200.00 ml de solución. Las cantidades de resina agregadas fueron 0, 10, 25, 50, 100 y 300mg. Cada isoterma se realizó por triplicado.

Tabla 6.- Tabla que muestra las cantidades nominales de resina, Q, expresada en mg , y el volumen de solución utilizados en cada uno de los experimentos batch realizados para la determinación de las isothermas de adsorción en cada uno de los tres niveles de pH considerados cuando la solución inicial de Zn fue de 10 ppm.

Experimento	Q (mg)	V (ml)	Co, ppm	pH	Réplicas		
					1a.	2a.	3a.
G0	0	200	10	11.5	G0-1	G0-2	G0-3
G1	10	200	10	11.5	G1-1	G1-2	G1-3
G2	25	200	10	11.5	G2-1	G2-2	G2-3
G3	50	200	10	11.5	G3-1	G3-2	G3-3
G4	100	200	10	11.5	G4-1	G4-2	G4-3
G5	300	200	10	11.5	G5-1	G5-2	G5-3
H0	0	200	10	10.5	H0-1	H0-2	H0-3
H1	10	200	10	10.5	H1-1	H1-2	H1-3
H2	25	200	10	10.5	H2-1	H2-2	H2-3
H3	50	200	10	10.5	H3-1	H3-2	H3-3
H4	100	200	10	10.5	H4-1	H4-2	H4-3
H5	300	200	10	10.5	H5-1	H5-2	H5-3
I0	0	200	10	9.5	I0-1	I0-2	I0-3
I1	10	200	10	9.5	I1-1	I1-2	I1-3
I2	25	200	10	9.5	I2-1	I2-2	I2-3
I3	50	200	10	9.5	I3-1	I3-2	I3-3
I4	100	200	10	9.5	I4-1	I4-2	I4-3
I5	300	200	10	9.5	I5-1	I5-2	I5-3

Resultados Analíticos

Después de alcanzar el equilibrio, la concentración en la fase líquida de cada una de los experimentos se midió en un ICP, previa dilución de cada una de las muestras en una proporción adecuada en virtud de la máxima concentración esperada. Las diluciones utilizadas son:

Tabla 7.- Diluciones utilizadas en cada uno de los experimentos batch durante la preparación de muestras para ser analizadas en el equipo ICP para determinar su concentración de Zn.

Réplicas			Factor de dilución
1a.	2a	3ra	
A0-1	A0-2	A0-3	6
A1-1	A1-2	A1-3	6
A2-1	A2-2	A2-3	6
A3-1	A3-2	A3-3	6
A4-1	A4-2	A4-3	6
A5-1	A5-2	A5-3	6
B0-1	B0-2	B0-3	6
B1-1	B1-2	B1-3	6
B2-1	B2-2	B2-3	6
B3-1	B3-2	B3-3	6
B4-1	B4-2	B4-3	6
B5-1	B5-2	B5-3	6
C0-1	C0-2	C0-3	6
C1-1	C1-2	C1-3	6
C2-1	C2-2	C2-3	6
C3-1	C3-2	C3-3	6
C4-1	C4-2	C4-3	6
C5-1	C5-2	C5-3	6
D0-1	D0-2	D0-3	3
D1-1	D1-2	D1-3	3
D2-1	D2-2	D2-3	3
D3-1	D3-2	D3-3	3
D4-1	D4-2	D4-3	3
D5-1	D5-2	D5-3	3
E0-1	E0-2	E0-3	3
E1-1	E1-2	E1-3	3
E2-1	E2-2	E2-3	3
E3-1	E3-2	E3-3	3
E4-1	E4-2	E4-3	3
E5-1	E5-2	E5-3	3

Réplicas			Factor de dilución
1a.	2a	3ra	
F0-1	F0-2	F0-3	3
F1-1	F1-2	F1-3	3
F2-1	F2-2	F2-3	3
F3-1	F3-2	F3-3	3
F4-1	F4-2	F4-3	3
F5-1	F5-2	F5-3	3
G0-1	G0-2	G0-3	SIN DILUIR
G1-1	G1-2	G1-3	SIN DILUIR
G2-1	G2-2	G2-3	SIN DILUIR
G3-1	G3-2	G3-3	SIN DILUIR
G4-1	G4-2	G4-3	SIN DILUIR
G5-1	G5-2	G5-3	SIN DILUIR
H0-1	H0-2	H0-3	SIN DILUIR
H1-1	H1-2	H1-3	SIN DILUIR
H2-1	H2-2	H2-3	SIN DILUIR
H3-1	H3-2	H3-3	SIN DILUIR
H4-1	H4-2	H4-3	SIN DILUIR
H5-1	H5-2	H5-3	SIN DILUIR
I0-1	I0-2	I0-3	SIN DILUIR
I1-1	I1-2	I1-3	SIN DILUIR
I2-1	I2-2	I2-3	SIN DILUIR
I3-1	I3-2	I3-3	SIN DILUIR
I4-1	I4-2	I4-3	SIN DILUIR
I5-1	I5-2	I5-3	SIN DILUIR

Tabla 10.- Concentraciones en el equilibrio de Zn en fase líquida y en fase sólida, correspondientes a cada uno de los experimentos batch realizados con una concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm.

	C, mg/mg		C, mg/mg		C, mg/mg		Promedio C, mg/mg				
	ppm		ppm		ppm		ppm				
pH = 11.5	G0-1	12.19	G0-2	10.72	G0-3	10.1	11.005				
	G1-1	4.157	0.156	G1-2	3.736	0.1279	G1-3	3.779	0.1265	3.8909	0.1368
	G2-1	0.171	0.0932				G2-3	0.001	0.0815	0.0853	0.0873
	G3-1	0.001	0.0471	G3-2	0.171	0.0809	G3-3	0.001	0.0406	0.057	0.0562
	G4-1	0.001	0.0235	G4-2	0.192	0.0202	G4-3	0.001	0.0203	0.0639	0.0213
	G5-1	0.001	0.0078	G5-2	0.137	0.0068	G5-3	0.001	0.0067	0.0455	0.0071
		0	0		0	0		0	0	0	0
pH = 10.5	H0-1	11.86			H0-2	12.31	H0-3	11.8	11.989		
	H1-1	4.775	0.1376	H1-2	5.401	0.141	H1-3	4.515	0.1414	4.8971	0.14
	H2-1	0.243	0.0926	H2-2	0.191	0.0965	H2-3	0.001	0.0936	0.1446	0.0943
	H3-1	0.001	0.0478	H3-2	0.45	0.0476	H3-3	0.001	0.0471	0.1501	0.0474
	H4-1	0.001	0.0239	H4-2	0.214	0.0241	H4-3	0.001	0.0236	0.0712	0.0238
	H5-1	0.166	0.0078	H5-2	1.34	0.0073	H5-3	0.206	0.0077	0.5709	0.0076
		0	0		0	0		0	0	0	0
pH = 9.5	I0-1	11.67			I0-2	11.88	I0-3	11.58	11.709		
	I1-1	4.524	0.1388	I1-2	4.816	0.1441	I1-3	4.376	0.1426	4.5718	0.1418
	I2-1	0.753	0.086	I2-2	1.001	0.0873	I2-3	0.583	0.088	0.7789	0.0871
	I3-1	0.472	0.0448	I3-2	0.738	0.0443	I3-3	0.458	0.0445	0.5561	0.0445
	I4-1	0.555	0.0222	I4-2	0.807	0.0221	I4-3	1.017	0.0211	0.7932	0.0218
	I5-1	1.264	0.0069	I5-2	1.62	0.0068	I5-3	3.682	0.0053	2.1884	0.0063
		0	0		0	0		0	0	0	0

Los valores de contenidos en celdas de color rojo corresponden a valores de concentración por debajo del límite de detección del ICP y, en consecuencia, no fueron incluidos en el cálculo de concentraciones promedio en las fases líquida y sólida. En la determinación de las concentraciones en equilibrio de la fase sólida se emplearon los valores correspondientes a los pesos reales de resina utilizada en cada isoterma; no los valores nominales. La cantidad de resina utilizada en cada experimento fue la siguiente:

Tabla 11.- Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 75 ppm.

Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg
A0-1	0	B0-1	0	C0-1	0
A1-1	10	B1-1	10.3	C1-1	10
A2-1	25.3	B2-1	25.3	C2-1	25.3
A3-1	50.1	B3-1	50.3	C3-1	50.5
A4-1	100	B4-1	100.3	C4-1	100.3
A5-1	300.6	B5-1	300.5	C5-1	300.5
A0-2	0	B0-2	0	C0-2	0
A1-2	9.9	B1-2	9.9	C1-2	10
A2-2	25	B2-2	25.2	C2-2	25.2
A3-2	50.1	B3-2	49.8	C3-2	50.3
A4-2	100.4	B4-2	99.7	C4-2	99.6
A5-2	300.3	B5-2	300.4	C5-2	299.7
A0-3	0	B0-3	0	C0-3	0
A1-3	9.8	B1-3	10	C1-3	9.9
A2-3	25.1	B2-3	24.9	C2-3	25
A3-3	50	B3-3	50	C3-3	50.3
A4-3	100.1	B4-3	100	C4-3	100.2
A5-3	300.6	B5-3	299.7	C5-3	300

Tabla 12.- Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 30 ppm.

Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg
D0-1	0	E0-1	0	F0-1	0
D1-1	10.3	E1-1	10.1	F1-1	10
D2-1	24.8	E2-1	24.9	F2-1	25.2
D3-1	50	E3-1	50	F3-1	49.7
D4-1	100.1	E4-1	100	F4-1	99.7
D5-1	299.9	E5-1	299.7	F5-1	300.7
D0-2	0	E0-2	0	F0-2	0
D1-2	9.8	E1-2	9.9	F1-2	10.3
D2-2	24.8	E2-2	25.2	F2-2	25.3
D3-2	49.9	E3-2	50.2		
D4-2	99.8	E4-2	100.3	F4-2	100
D5-2	300.2	E5-2	300.1	F5-2	300.2
D0-3	0	E0-3	0	F0-3	0
D1-3	9.9	E1-3	10.2	F1-3	10.3
D2-3	24.8	E2-3	24.9	F2-3	24.7
D3-3	50.1	E3-3	50.2	F3-3	50
D4-3	100.2	E4-3	100	F4-3	100.3
D5-3	300.3	E5-3	299.8	F5-3	300.6

Tabla 13.- Cantidad real de resina utilizada en cada una de las réplicas de los experimentos batch con concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm.

Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg	Experimento	Resina, mg
G0-1	0	H0-1	0	I0-1	0
G1-1	9.7	H1-1	10.3	I1-1	10.3
G2-1	24.8	H2-1	25.1	I2-1	25.4
G3-1	49.8	H3-1	50.1	I3-1	50
G4-1	99.9	H4-1	99.8	I4-1	100
G5-1	300	H5-1	300.4	I5-1	300
G0-2	0	H0-2	0	I0-2	0
G1-2	10.3	H1-2	9.8	I1-2	9.8
G2-2	25.1	H2-2	25.1	I2-2	24.9
G3-2	49.8	H3-2	49.8	I3-2	50.3
G4-2	100.3	H4-2	100.2	I4-2	100.2
G5-2	300.8	H5-2	300.5	I5-2	300.3
G0-3	0	H0-3	0	I0-3	0
G1-3	10	H1-3	10.1	I1-3	10.1
G2-3	24.8	H2-3	25.2	I2-3	25
G3-3	49.8	H3-3	50.1	I3-3	50
G4-3	99.5	H4-3	100	I4-3	100.1
G5-3	299.8	H5-3	300.4	I5-3	300.2

Cálculo de la concentración de zinc en la fase sólida

El cálculo de la concentración de zinc en la fase sólida se efectuó de la siguiente manera:

1.- Primeramente se calculó la masa inicial de zinc presente en la fase acuosa de cada experimento. Lo anterior se llevó a cabo mediante la multiplicación del valor de la concentración obtenido para cada uno de las muestras de control introducidas en los análisis efectuados utilizando el ICP, para cada una de las tres replicas correspondientes a los tres valores de concentración y pH considerados.

Las concentraciones iniciales nominales y los valores de pH de las muestras de control son los siguientes:

Tabla 14.- Concentraciones nominales iniciales Zn y valores de pH de las muestras de control.

Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	pH	Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	pH	Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	pH
A0-1	75	11.5	D0-1	30	11.5	G0-1	10	11.5
A0-2	75	11.5	D0-2	30	11.5	G0-2	10	11.5
A0-3	75	11.5	D0-3	30	11.5	G0-3	10	11.5
B0-1	75	10.5	E0-1	30	10.5	H0-1	10	10.5
B0-2	75	10.5	E0-2	30	10.5	H0-2	10	10.5
B0-3	75	10.5	E0-3	30	10.5	H0-3	10	10.5
C0-1	75	9.5	F0-1	30	9.5	I0-1	10	9.5
C0-2	75	9.5	F0-2	30	9.5	I0-2	10	9.5
C0-3	75	9.5	F0-3	30	9.5	I0-3	10	9.5

Las concentraciones reales que se obtuvieron mediante el análisis con el equipo ICP, y la utilización de la respectiva curva de calibración, son las siguientes:

Tabla 15.- Concentraciones reales de Zn de de las soluciones utilizadas en las pruebas batch en base a los resultados obtenidos del análisis de las muestras de control.

Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	Conc. real de Zn, ppm	Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	Conc. real de Zn, ppm	Muestras de control	Conc. nominal de Zn, ppm	Conc. real de Zn, ppm
A0-1	75	85.613	D0-1	30	25.902	G0-1	10	12.1927
A0-2	75	85.028	D0-2	30	33.379	G0-2	10	10.7191
A0-3	75	82.312	D0-3	30	32.187	G0-3	10	10.1029
B0-1	75	84.814	E0-1	30	33.696	H0-1	10	11.8641
B0-2	75	84.355	E0-2	30	34.975	H0-2	10	12.3074
B0-3	75	82.096	E0-3	30	36.539	H0-3	10	11.7966
C0-1	75	85.089	F0-1	30	34.3	I0-1	10	11.6723
C0-2	75	83.985	F0-2	30	30.815	I0-2	10	11.8747
C0-3	75	82.874	F0-3	30	33.665	I0-3	10	11.5796

Los valores reales obtenidos mediante el análisis de las muestras de control se multiplicaron por el volumen utilizado en cada experimento (0.2 L) para así determinar la cantidad total de Zn contenida inicialmente en cada uno de ellos. La masa de Zn en fase acuosa para cada una de las soluciones en equilibrio con la resina se determinó de la manera análoga. La cantidad de Zn adsorbida por la resina se determinó sustrayendo a la

cantidad de Zn en fase acuosa ya determinada para las muestras de control, la cantidad de Zn presente en solución después de haberse llegado al equilibrio para cada una de las isothermas. Dicha cantidad se dividió entre la cantidad de resina utilizada en cada caso, expresada en gramos, para determinar la concentración de zinc en fase sólida.

APENDICE B

Prueba de flujo continuo.

Los parámetros de operación utilizados durante la realización de la prueba continua se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16.- Parámetros de operación del sistema continuo

Valor nominal de la conc. inicial de Zn, Co (ppm)	75
Valor real de la conc. inicial de Zn, Co (ppm)	86.144
Diámetro de la columna (cm)	1.58
Altura del lecho de resina (cm)	9.3
Volumen del lecho de resina (cm³)	18.234
Q (cm³/min)	4.243
Q (Vol. de lecho/min)	0.2326
Tiempo de contacto de lecho vacío (min)	4.29

Los tiempos de muestreo, los grados de dilución y las concentraciones finales de las muestras tomadas del efluente de la prueba continua se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17.- Tiempos de muestreo, grados de dilución y concentraciones finales de las muestras tomadas en el efluente de la prueba continua.

#	Tiempo (min)	Tiempo (Vol. de lecho)	Longitud de onda (nm)	Conc. de Zn (ppm)	Factor de dil.	Conc. de Zn (ppm)
2			334.501	14.36	6	86.14
4	39	9.07	334.501	0.10	6	0.60
8	573	133.28	334.501	0.02	6	0.12
11	1,758.00	408.91	334.501	0.01	6	0.09
12	1,885.00	438.45	334.501	0.20	6	1.23
14	2,588.00	601.97	334.501	0.21	6	1.27
15	2,635.00	612.90	334.501	0.24	6	1.44
16	2,683.00	624.07	334.501	0.31	6	1.84
17	2,764.00	642.91	334.501	0.65	6	3.93
18	2,794.00	649.88	334.501	0.78	6	4.70
19	2,839.00	660.35	334.501	0.75	6	4.48
20	2,884.00	670.82	334.501	0.99	6	5.93
21	2,929.00	681.29	334.501	1.19	6	7.14
22	2,981.00	693.38	334.501	1.32	6	7.90
23	3,052.00	709.90	334.501	1.90	6	11.41
24	3,190.00	741.99	334.501	2.99	6	17.92
25	3,501.00	814.33	334.501	6.63	6	39.80
26	3,537.00	822.71	334.501	7.51	6	45.04
27	3,559.00	827.82	334.501	8.19	6	49.12
28	3,579.00	832.48	334.501	8.81	6	52.85
29	3,601.00	837.59	334.501	9.45	6	56.69
30	3,619.00	841.78	334.501	9.96	6	59.76
31	3,639.00	846.43	334.501	10.67	6	64.04
32	3,976.00	924.82	334.501	13.50	6	81.02
33	4,004.00	931.33	334.501	13.39	6	80.33
34	4,031.00	937.61	334.501	13.55	6	81.27
35	4,073.00	947.38	334.501	13.43	6	80.57
36	4,092.00	951.80	334.501	13.55	6	81.33
37	4,245.00	987.39	334.501	13.83	6	83.00
38	4,303.00	1000.88	334.501	13.59	6	81.52
39	4,319.00	1004.60	334.501	13.46	6	80.76
40	4,355.00	1012.97	334.501	13.02	6	78.12
41	4,611.00	1072.52	334.501	6.42	11	70.62
42	4665	1085.08	334.501	7.75	11	85.24
43	4,722.00	1098.34	334.501	5.69	11	62.63
44	4,764.00	1108.11	334.501	7.68	11	84.47
45	4,811.00	1119.04	334.501	5.61	11	61.75

APENDICE C

Titulación de Cianuro Libre

Para la titulación del CN⁻ libre. Se utilizan el siguiente material y equipo:

- Nitrato de plata AgNO₃.
- Vaso de precipitado.
- Una bureta.
- Solución de lixiviación.
- Soporte.

Se prepara el nitrato de plata (4.333 gr en un litro de agua demonizada) y se coloca en la bureta que se encuentra en el soporte y se llena de esta solución. Se toman 25 ml de la solución de lixiviación y se empieza a adicionar poco a poco el nitrato de plata en el vaso de precipitado y se deja de agregar cuando la solución de lixiviación tiene un cambio de color.

Cada ml. consumido de nitrato de plata equivale a 100 grCN⁻/ton de cianuro libre en la solución.

Las concentraciones de cianuro libre que se obtuvieron al analizar mediante titulación un conjunto de muestras representativas de los experimentos batch realizados se muestran a continuación.

Tabla 18.- Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial de Zn de 75 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5

	Muestra usada en titulación	Resina (mg)	Concentración de cianuro libre (ppm)		
			pH = 11.5	pH = 10.5	pH = 9.5
Concentración inicial nominal de Zn = 75 ppm	A0-1	0	120		
	A1-1	10	110		
	A2-1	25.3	110		
	A3-1	50.1	90		
	A4-1	100	80		
	A5-1	300.6	10		
	B0-1	0		198	
	B1-1	10.3		184	
	B2-1	25.3		194	
	B3-1	50.3		116	
	B4-1	100.3		74	
	B5-1	300.5		11	
	C0-3	0			306.7
	C1-3	9.9			176
	C2-3	25			122
	C3-3	50.3			120
	C4-3	100.2			48
	C5-3	300			8

Tabla 19.- Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial nominal de Zn de 30 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5 nominal

	Muestra usada en titulación	Resin (mg)	Concentración de cianuro libre (ppm)		
			pH = 11.5	pH = 10.5	pH = 9.5
Concentración inicial nominal de Zn = 30 ppm	D0-1	0	74		
	D1-1	10.3	62		
	D2-1	24.8	41		
	D3-1	50	14		
	D4-1	100.1	10		
	D5-1	299.9	6		
	E0-1	0		72	
	E1-1	10.1		61	
	E2-1	24.9		39	
	E3-1	50		6	
	E4-1	100		6	
	E5-1	299.7		5	
	F0-1	0			81
	F1-1	10			70
	F2-1	25.2			48
	F3-1	49.7			24.5
	F4-1	99.7			9.5
	F5-1	300.7			11

Tabla 20.- Concentraciones de cianuro libre en muestras con una concentración inicial nominal de Zn de 10 ppm y valores de pH de 9.5, 10.5 y 11.5 nominal

	Muestra usada en titulación	Resin (mg)	Concentración de cianuro libre (ppm)		
			pH = 11.5	pH = 10.5	pH = 9.5
Concentración inicial nominal de Zn = 10 ppm	G0-3	0	30.4		
	G1-3	10	12.8		
	G2-3	24.8	7		
	G3-3	49.8	5		
	G4-3	99.5	4		
	G5-3	299.8	2		
	H0-2	0		28	
	H1-2	9.8		13.7	
	H2-2	25.1		2.9	
	H3-2	49.8		2.5	
	H4-2	100.2		2	
	H5-2	300.5		4.3	
	I0-1	0			26.8
	I1-1	10.3			12.6
	I2-1	25.4			3.6
I3-1	50			2.9	
I4-1	100			2.8	
I5-1	300			5.3	

BIBLIOGRAFIA

- Adams, M.; Lloyd, V. Cyanide recovery by tailings washing and pond stripping. *Minerals Engineering* 21 (2008) 501-508.
- Arbellot, L. “Manual Práctico de Recubrimientos Electrolíticos”. Tr. del francés Federico Hernández de Góncer. Editorial Hispano Europea. 1965. Barcelona, España.
- Alyüz, B.; Veli, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- Bhattacharya, A. K.; Mandal, S. N.; Das, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 123 (2006) 43-51.
- Crittenden, J. C.; Trussell, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G. *Water Treatment: Principles and Design*. 2a. edición. John Wiley & Sons. 2005. Hoboken, New Jersey.
- Dabrowski, A.; Hubicki, Z.; Podkoscielny, P.; Robens, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewater by ion-exchange method. *Chemosphere* 56 (2004) 91-106.
- Eom, T. H.; Kim, J. H.; Lee, C. H. Development of an ion Exchange system for plating wastewater treatment. *Desalination* 180 (2005) 163-172.

- Fernando, K.; Tran, T.; Laing, S.; Kim, M. J. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1 – process development of selective base metal elution. *Minerals Engineering* 15 (2002) 1163–1171.
- González, M.; Maurelia, R.; Ledesma, D. Recuperación de Complejos Cianurados a partir de Efluentes Industriales de Procesos Merrill Crowe mediante Resinas Intercambiadoras Aniònicas. *Afinidad* 59 (501), (2002) 571-575.
- Iglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G. “Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Application”. Editorial Elsevier. 2006. Amsterdam. Capítulo 4.
- Jouad, E. M.; Jourjon, F. G.; Le Guillanton; Elothmani, D. Removal of metal ions in aqueous solutions by organic polymers: use of a polydiphenylamine resin. *Desalination* 180 (2005) 271-276.
- Koivula, R.; Lehto, J.; Pajo, L.; Gale, T.; Leinonen, H. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. *Hydrometallurgy* 56 (2000) 93-108.
- Kurama, H.; Catalarik; T. Removal of zinc cyanide from leach solution by an anionic ion-exchange resin. *Desalination* 129 (2000) 1-6.
- Mackey, R. W. Cyanide Zinc Plating. *Modern Electroplating*. Edit. John Wiley & Sons. 3ra. ed. USA. 1974.
- Marañón, E.; Fernández, Y.; Castrillón, L. Ion Exchange Treatment of Rinse Water Generated in the Galvanizing Process. *Water Environment Research* 77, 7 (2005) 3054-3058.

- Morgan, S. M.; Lee, C. M. Metal and acid recovery options for the plating industry. *Resources, Conservation and Recycling* 19 (1997) 55-71.
- Nachod, F. C.; Schubert, J. "Ion Exchange Technology". Editorial Academia Press Inc. 1956. Nueva York, N. Y.
- Nava-Alonso, F.; Elorza-Rodriguez, E.; Uribe-Salas, A.; Pérez-Garibay, R. Análisis químico de cianuro libre en el proceso de cianuración: revision de los principales métodos. *Revista Metalúrgica*, 43(1), enero-febrero, 20-28, 2007.
- Safari, N.; Idris, A; Hamid, N. H. A. "Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewaters". *Desalination* 106 (1996) 419-422.
- Short, A. E.; Haselmann, S. F. The GM-IX Process: a pilot study for Recovering Zinc Cyanides. *J. of Environmental Science Health*, A32(I), 215-239 (1997).
- Wild, S. R.; Rudd, T.; Neller, A. Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes. *The Science of the Total Environment* 156 (1994) 93-107
- Resumen de salud Pública. Cinc. CAS# 7440-66-6. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). División de Toxicología y Medicina Ambiental. 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32 Atlanta, GA 30333.
http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.pdf
- "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers". 2a. Ed. McGraw-Hill Book Company. 1988. EE.UU. Chapter Ion Exchange, pp 387-443.