

**EVALUACIÓN TÉCNICA PARA LA RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE LAS
AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA EMPRESA FANTAXÍAS LTDA POR
RESINAS DE INTERCAMGIO IONICO**

**DIANA CAROLINA AMADO DUARTE
ZAHIRA TATHIANNA GUTIERREZ GONZALEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**EVALUACIÓN TÉCNICA PARA LA RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE LAS
AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA EMPRESA FANTAXÍAS LTDA POR
RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO**

**DIANA CAROLINA AMADO DUARTE
ZAHIRA TATHIANNA GUTIERREZ GONZALEZ**

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director
HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ
Ingeniero Químico. PhD

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan su agradecimiento:

Al profesor Humberto Escalante, por brindarnos su ayuda, orientación profesional y tiempo durante el desarrollo de este proyecto.

Al grupo de investigaciones en Minerales biohidrometalurgia y Ambiente por su valiosa contribución.

A nuestros profesores, compañeros y amigos, que de una u otra manera nos ofrecieron su apoyo y conocimiento para que este proceso de aprendizaje culminara satisfactoriamente alcanzando tan importante meta.

A todos nuestros seres queridos, quienes nos entregan día a día la confianza necesaria para seguir adelante.

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 Proceso de Recubrimiento Metálico en la Empresa Fantaxías Ltda.	4
1.2 Consideraciones Ambientales	6
1.3 Intercambio Iónico	6
1.3.1 Resinas de Intercambio Iónico	7
1.3.2 Tipos de Resinas de Intercambio	8
1.3.3 Características de las resinas de intercambio iónico	8
1.4 Métodos de operación con intercambiadores iónicos	9
2. METODOLOGIA	11
2.1 Estudio Teórico Práctico de los procesos de Recubrimiento Metálico y Caracterización de los Efluentes de la Empresa Fantaxías Ltda.	11

2.2	Evaluación de la técnica de intercambio iónico	12
2.2.1	Materiales	12
2.2.2	Equipos	14
2.2.3	Remoción de metales mediante resinas de intercambio iónico en proceso Batch	14
2.2.4	Ensayos de Intercambio en Continuo	17
2.3	Diseño del proceso en continuo de recuperación de Cu, Ni y Zn mediante una columna de intercambio iónico	19
3.	Resultados y Discusión	22
3.1	Evaluación de la Técnica de Intercambio Iónico	22
3.1.1	Efecto del pH en el Intercambio Iónico (Prueba Preliminar)	22
3.1.2	Efecto del Tiempo de Contacto en el Intercambio Iónico	24
3.1.3	Isotermas de Intercambio Iónico para Cu, Ni, Zn en la resina Amberlite Ir 120-H	27
3.2	Ensayos de Remoción en Continuo	30
3.2.1	Etapa de Carga	30

3.2.2	Etapa de Regeneración y Elución	34
3.3	Diseño del proceso en continuo de recuperación de Cu, Ni y Zn mediante una columna de intercambio iónico	37
4.	CONCLUSIONES	42
	BIBLIOGRAFÍA	43
	ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla No.1 Normas para vertimientos según decreto 1594/84	6
Tabla No.2 Capacidades Efectivas de intercambio para cobre, Níquel y zinc	25
Tabla No.3 Capacidades Efectivas de intercambio para la combinación Cu-Zn	26
Tabla No.4 Capacidades Efectivas de intercambio combinación Cu-Ni-Zn	26
Tabla No.5 Datos de equilibrio para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual	28
Tabla No.6 Datos isoterma de intercambio para Cobre-Zinc	29
Tabla No.7 Datos isoterma de Intercambio para Cobre-Níquel-Zinc	29
Tabla No.8 Datos de ruptura y capacidad de intercambio para Cu, Ni y Zn en forma individual a un flujo de 21 BV/h	31
Tabla No.9 Datos de ruptura para Cu, Ni y Zn en forma individual a un flujo de 85 BV/h	33

Tabla No.10	Datos para la elución de Cu, Ni y Zn en forma individual	36
Tabla No.11	Datos para la elución de Cu, Ni y Zn en mezcla	37
Tabla No.12	Resultados de la Medición de variables Químicas con su Respectivo punto de vertimiento	38
Tabla No.13	Condiciones de operación para la columna de intercambio iónico	41

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura No.1 Principio de deposición electrolítica	4
Figura No.2 Proceso de Recubrimiento metálico en la empresa Fantasías	5
Figura No.3 Representación Simbólica de una resina de intercambio iónico	7
Figura No.4 Diagrama de la Metodología	11
Figura No.5 Diagrama de bloques Procedimiento Experimental	13
Figura No. 6 Columna de intercambio iónico para los ensayos en continuo	18
Figura No. 7 Representación esquemática de un lecho empacado	20
Figura No.8 Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Cobre	22
Figura No.9 Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Níquel	22

Figura No.10	Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Zinc	23
Figura No.11	Efecto del tiempo sobre el intercambio para Cobre	24
Figura No.12	Efecto del tiempo sobre el intercambio para Níquel	25
Figura No.13	Efecto del tiempo sobre el intercambio para Zinc	25
Figura No.14	Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 Hidrógeno – Cobre	27
Figura No.15	Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 Hidrógeno –Níquel	28
Figura No.16	Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 Hidrógeno –Zn	28
Figura No.17	Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 Hidrógeno -Cobre-Zinc	29
Figura No.18	Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 Hidrógeno-Cobre-Níquel-Zinc	30
Figura No.19	Curva de Ruptura para Cobre	32
Figura No.20	Curva de Ruptura para Níquel	32
Figura No.21	Curva de Ruptura para Zinc	33

Figura No.22	Curva de Ruptura para Cobre, Níquel y Zinc	34
Figura No.23	Curva de Ruptura para Cobre, Níquel y Zinc en función de la concentración promedio del efluente	34
Figura No.24	Curva de elución para cobre	35
Figura No.25	Curva de Elución para níquel	35
Figura No.26	Curva de Elución para zinc	36
Figura No.27	Curva de elución para cobre, níquel y zinc	37
Figura No.28	Proceso propuesto para el tratamiento de los vertimientos de la empresa Fantaxías	39

LISTA DE ANEXOS

- Anexo 1.** Clasificación de las resinas de intercambio respecto al grupo funcional y matriz polimérica.
- Anexo 2.** Características y Propiedades de Los Intercambiadores Iónico.
- Anexo 3.** Curvas de Solubilidad.
- Anexo 4.** Efecto del tiempo sobre el intercambio para la mezcla Cu-Zn Amberlite Ir 120-H y Amberlite Ir 120-Na.
- Anexo 5.** Efecto del tiempo sobre el intercambio para la mezcla Cu-Ni-Zn Amberlite Ir 120-H y Amberlite Ir 120-Na.
- Anexo 6.** Plano General de la Empresa Fantasías Ltda.y puntos de muestreo seleccionados para la caracterización.
- Anexo 7.** Caudales y masas de los diferentes puntos de vertimientos para los diferentes días de muestreo.
- Anexo 8.** Curva de ruptura para Cobre.
- Anexo 9.** Curva de ruptura para Níquel
- Anexo 10.** Curva de ruptura para Zinc.
- Anexo 11.** Curva de elución para cobre.

Anexo 12. Curva de elución para Níquel.

Anexo 13. Curva de elución para Zinc

TITULO¹

EVALUACION TECNICA PARA LA RECUPERACION Y REUTILIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE LA EMPRESA FANTAXIAS LTDA. POR RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

DIANA CAROLINA AMADO D.
e-mail: dcad3348@yahoo.es

ZAHIRA T. GUTIERREZ G.**
e-mail: zahirat@hotmail.com

PALABRAS CLAVES: *Intercambio Iónico, Amberlite IR-120, Lewatit TP-207, Cobre, Níquel, Zinc, Operación en cochada y en columna.*

Resumen:

Se estudió la viabilidad de utilizar las resinas de intercambio catiónicas Lewatit TP-207 y Amberlite IR-120 para tratar las aguas de enjuague generadas en los procesos de recubrimiento metálico, conteniendo cobre, níquel y zinc. Fueron evaluados los efectos de los parámetros tales como el tiempo de contacto, pH y concentración de la solución externa sobre el intercambio iónico con la resina amberlite IR-120 en procesos de remoción en cochada. Para la determinación del comportamiento de la adsorción de la resina se construyeron isotermas de intercambio iónico descritas por la ley de acción de masas, la resina amberlite IR-120 presentó una selectividad al tratar un efluente con una mezcla de metales así: Ni>Cu>Zn. Ensayos de remoción en columna se realizaron para encontrar la influencia del flujo sobre la capacidad de intercambio, obteniendo un rango entre 15.14 y 17.19 mg de metal/ mL de resina. La elusión de los metales y la regeneración de la resina fue llevada a cabo con ácido clorhídrico 10% v/v obteniendo un bajo volumen residual de regenerante con altas concentraciones de metales. Se diseñó un equipo básico de intercambio iónico con una altura de 3.9 m y 0.64 m de diámetro, conteniendo 2.45 m de altura de lecho empacado de resina Amberlite Ir 120 para tratar un volumen de vertimientos de 28 m³ diarios.

¹ Trabajo de Grado

** Director PhD. Humberto Escalante Hernández, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, Colombia.

TITLE*

TECHNICAL EVALUATION FOR RECOVERY AND REUSE OF RESIDUAL INDUSTRIAL WATERS USING ION EXCHANGE RESINS AT FANTAXIAS LTDA.

DIANA CAROLINA AMADO D.
e-mail: dcad3348@yahoo.es

ZAHIRA T. GUTIERREZ G.**
e-mail: zahirat@hotmail.com

KEY WORDS: *Ion exchange, Amberlite IR-120, Lewatit TP-207, Copper, Nickel, Zinc, Batch and Column Operation.*

Summary

The project assessed the viability of using the cationic exchange resins Lewatit TP-207 and Amberlite IR-120 to treat the rinsing waters used during the process of metallic coating with copper, nickel and zinc. It also evaluated the effects of parameters such as exposure time, pH and concentration of the external solution over the ionic exchange with the resin Amberlite IR-120 in batch removal processes. Ionic exchange isothermals were built to determine the resin's adherence behavior, according to the mass action law. The resin Amberlite IR-120 presented the following selectivity when treating fluids with a combination of metals: Ni>Cu>Zn. Removal in Column tests were carried out to determine the impact of the flow over the capacity of exchange, resulting in a range of 15.14 to 17.19 mg of metal/ mL of resin. The elusion of the metals and the resin regeneration were carried out using Hydrochloric acid 10% v/v which resulted in a low residual volume of regenerant with high metal concentrations. A basic equipment of ionic exchange (Height= 3.9m, Diameter= 0.64 m) with packed bed was designed to process a daily volume of waters of 28 m³.

* Grade Work

** *Managing phD. HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ, Universidad Industrial de Santander, Abilityde physiochemical, School of Chemical Engineering Bucaramanga, Colombia.*

INTRODUCCION

La empresa Fantaxías Ltda. desempeña su actividad principal dentro del sector de transformados metálicos, concretamente en el sector de hebillas y herrajes, consistiendo su proceso de fabricación en el tratamiento superficial de piezas de zamac, en donde se lleva a cabo un tratamiento mecánico, desengrase, decapado, activado; baño de recubrimiento por electrodeposición, enjuague y secado.

En todos los procesos que se desarrollan dentro de la actividad de transformados metálicos se generan vertimientos industriales, sin embargo, la mayor parte de los efluentes líquidos se producen por la realización de enjuagues y descarga de baños agotados que contienen altos niveles de níquel, cobre, zinc y compuestos cianógenos, los cuales por causa de desconocimiento de tecnologías de tratamiento o de disposición de residuos, deben disponerse como vertimiento líquido al sistema de alcantarillado público. Al no adelantarse una recuperación o disposición adecuada de los efluentes, se da lugar a su acumulación en el ambiente por encima de niveles tolerables, generando de manera individual o combinada, afectaciones al entorno donde se localiza la industria en diferentes niveles e intensidades.

Dentro de las técnicas existentes y emergentes para el tratamiento de metales pesados en los efluentes de la industria galvánica se encuentran las siguientes tecnologías: de uso amplio precipitación como hidróxido, de uso limitado precipitación con sulfuros e intercambio iónico y de uso potencial ósmosis inversa, electrodiálisis y ultra-filtración. Aunque el intercambio iónico es una tecnología de uso limitado, numerosos estudios convergen en clasificarla como una posible

solución al tratamiento de efluentes procedentes de la industria de recubrimiento metálico, esta técnica ha sido desarrollada como una de las mejores opción para el tratamiento de aguas residuales durante las últimas décadas¹⁰, el empleo de resinas selectivas reducen la concentración residual de metales pesados por debajo de los límites máximos, demostrando ser una alternativa económicamente factible (Suárez 2002; Lee 2003).

En el presente trabajo se evalúa el empleo de resinas de intercambio iónico como posible alternativa para la recuperación de los vertimientos de la empresa Fantaxías Ltda. Partiendo de la caracterización de sus efluentes realizada en la tesis de grado "Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la Empresa de Herrajes Fantaxías Ltda.", se encontró un considerable contenido de cianuros, alta concentración de los metales cobre, níquel y zinc y la presencia de grasas y aceites en los vertimientos, se concluyo que no es factible un tratamiento en forma directa con resinas de intercambio iónico, por lo cual se hace necesario realizar un tratamiento primario de los efluentes, que consiste en la eliminación de los cianuros por oxidación con hipoclorito de sodio, seguida de una fase de precipitación de los metales para reducir su concentración. Se espera con ese tratamiento, se eliminen los cianuros y se reduzca la concentración de contaminantes metálicos a un máximo de 100 ppm, de esta forma proceder con el proceso de intercambio iónico mediante resinas sintéticas.

Para evaluar la técnica de intercambio iónico se utilizaron las resinas sintéticas Amberlite IR-120 (Rohm and Haas) y Lewatit TP-207 (Bayer), para remover el cobre, níquel y zinc de las aguas de los efluentes galvánicos de la empresa Fantaxías Ltda. Se realizaron estudios de remoción en batch con soluciones patrón de cobre, níquel y zinc, para conocer la eficiencia de las resinas, valorar su comportamiento en el equilibrio, efecto del pH y del tiempo, posteriormente se efectuaron ensayos de remoción en columna para estudiar la influencia del flujo sobre la capacidad de intercambio de las resinas, mediante la elaboración de

curvas de ruptura y curvas de elución. La obtención de estos datos experimentales a nivel de laboratorio se utilizaron en un diseño básico de un equipo de intercambio iónico.

El rango de aplicación de la técnica de intercambio iónico es bastante amplio, concretamente en la industria de galvanotécnica resulta ser un proceso de separación versátil que permite la recuperación de aguas residuales de baños agotados y enjuagues de galvanización (Chiarle 2000; Lacour 2001; Rengaraj 2003), las ventajas de utilizar intercambiadores iónicos son la posibilidad de usar el agua de los enjuagues en un circuito cerrado compacto con el equipo de intercambio, la reutilización de las resinas después de un alto número de ciclos de regeneración y la posibilidad de recuperar los metales perdidos en los enjuagues (Suárez y Maraño 1997).

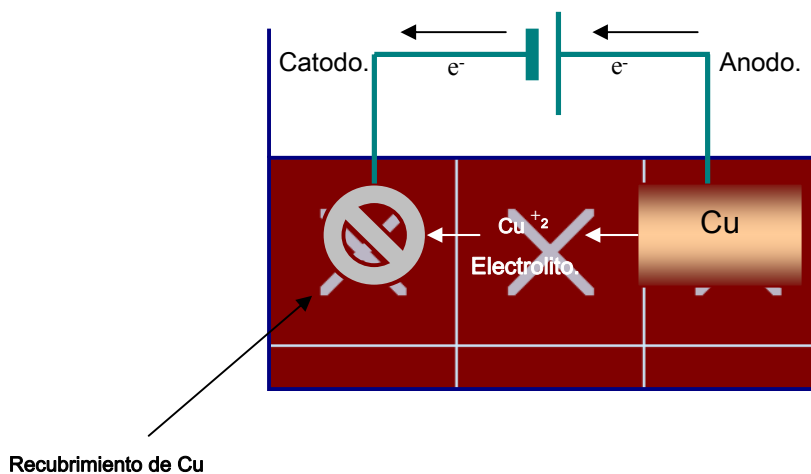
En el desarrollo del trabajo de grado se encontró que la resina apropiada para el tratamiento por intercambio iónico de los vertimientos líquidos de la empresa Fantaxías Ltda es Amberlite Ir 120 en su ciclo iónico hidrógeno, por los buenos resultados obtenidos en su capacidad de intercambio para los metales cobre, níquel y zinc, y por las excelentes condiciones de operación ofrecidas, este intercambiador mostró preferencia en su orden por los metales Ni>Cu>Zn. Se diseñó un equipo básico de intercambio iónico con una altura de 3.9 m y 0.64 m de diámetro conteniendo 2.45 m de altura de lecho empacado de resina Amberlite Ir 120 para tratar un volumen de vertimientos de 28 m³ diarios.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 Proceso de Recubrimiento Metálico en la Empresa Fantaxías Ltda¹⁷:

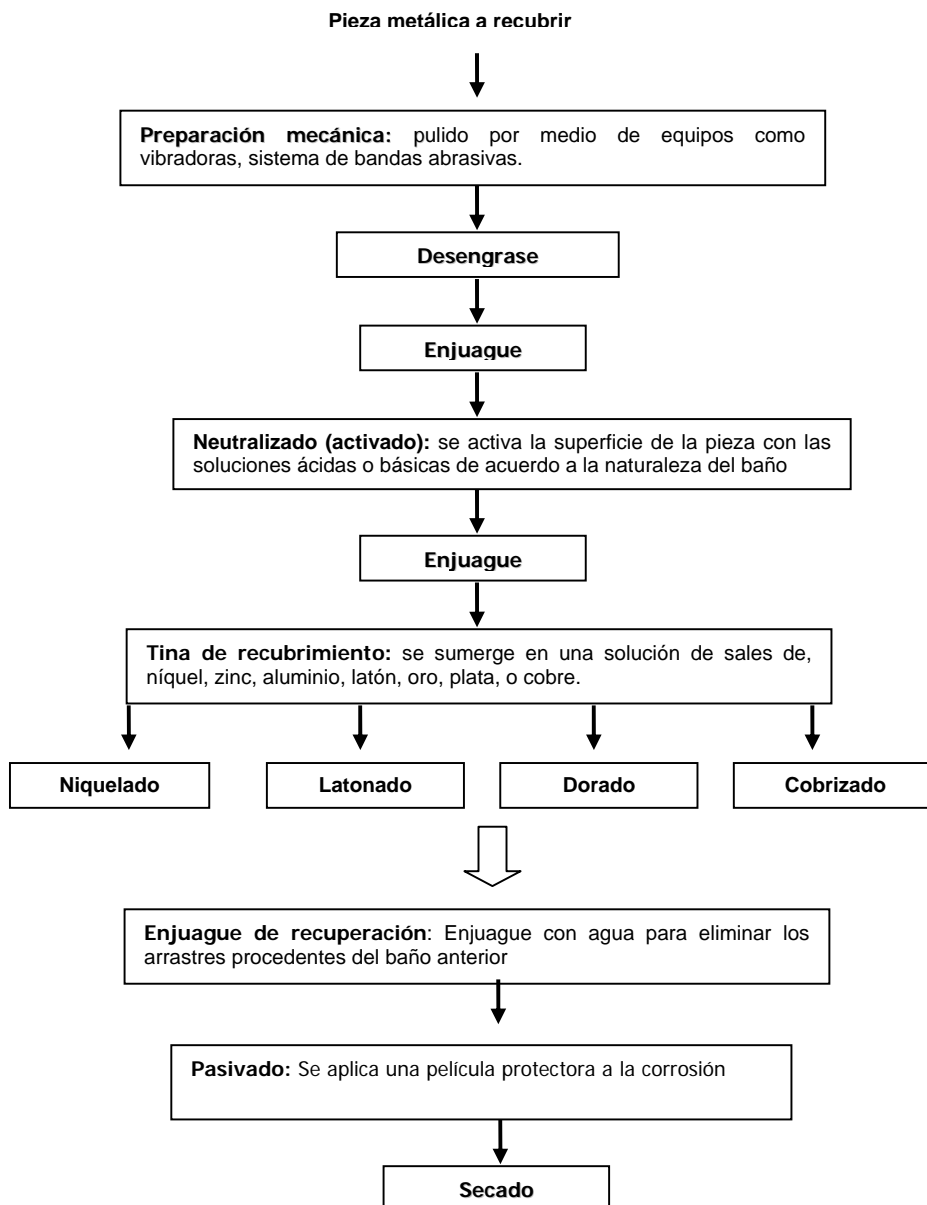
La galvanotécnica es un proceso electroquímico por el cual se deposita una capa fina de metal sobre una base generalmente metálica. Los metales que se utilizan normalmente en galvanotécnica son: cobre, oro, níquel, latón, cromo, zinc, entre otros. En este proceso, el objeto que va a ser recubierto se coloca en una disolución (baño) de una sal del metal recubridor, y se conecta a un terminal negativo de una fuente de electricidad externa. Otro conductor, compuesto a menudo por el metal recubridor, se conecta al terminal positivo de la fuente de electricidad. Para el proceso es necesaria una corriente continua de bajo voltaje normalmente de 1 a 6 V. Cuando se pasa la corriente a través de la disolución, los átomos del metal recubridor se depositan en el cátodo o electrodo negativo. Esos átomos son sustituidos en el baño por los del ánodo (electrodo positivo), si está compuesto por el mismo metal. En la figura 1 se presenta como ejemplo recubrimiento con cobre.

Figura 1. Principio de deposición electrolítica.



FANTAXIAS Ltda es una empresa ubicada en la ciudad de Bucaramanga, dedicada a la producción de artículos recubiertos destinados a la industria del cuero y la confección, dentro de su esquema de producción el proceso de electro recubrimiento se lleva a cabo como se muestra en la figura 2.

Figura 2. Proceso de Recubrimiento metálico en la empresa Fantaxías¹⁷

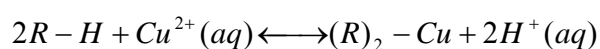


1.2 Consideraciones Ambientales: Las operaciones de galvanotécnica requieren grandes cantidades de agua de lavado para la eliminación de la película química que se deposita sobre la superficie del material entre cada proceso. En vista del gran volumen de agua que las operaciones de lavado precisan, se comprende fácilmente que el principal problema de contaminación sea atribuible a este gran volumen de efluentes líquidos con contaminantes como níquel, cobre, zinc y compuestos cianurados en concentraciones diluidas. También se producen vertidos de los baños agotados de forma discontinua y comparándolos con la cantidad total de aguas residuales producidas son muy poco significativos; no obstante, al producirse de forma discontinua y debido a la elevada concentración de productos que contienen deben ser tenidos en cuenta. En conclusión se obtienen efluentes con altos niveles de concentración de especies como, níquel, zinc, cobre y compuestos cianógenos; clasificados como sustancias peligrosas, su descarga al alcantarillado público esta controlada por las autoridades ambientales según el decreto 1594 de 1984 para vertimientos líquidos de la siguiente forma:

Tabla 1. Normas para vertimientos según decreto 1594/84

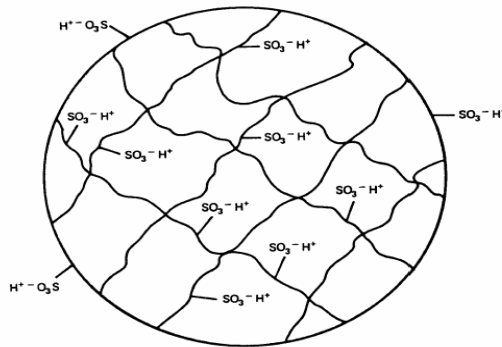
PARAMETRO	EXPRESADA COMO	NORMA (mg/L)
Cianuro	CN(mg/L)	1.0
Cinc	Zn(mg/L)	5.0
Cobre	Cu(mg/L)	3
Níquel	Ni (mg/L)	2
pH	Unidades	5-9

1.3 Intercambio Iónico⁶: El intercambio iónico es básicamente una reacción química de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución. El proceso se puede ilustrar tomando como ejemplo el intercambio entre el ión Hidrógeno, H⁺, que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ión cobre, Cu²⁺, presente en la disolución que contacta dicha matriz, y se representa así:



1.3.1 Resinas de Intercambio Iónico⁴: Las resinas de intercambio son materiales orgánicos sintéticos que consisten en una matriz polimérica reticulada, por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. constan de una red molecular (**Matriz polimérica**) mineral u orgánica portadora de cargas eléctricas (**Grupo funcional**) que retienen a su alrededor, por simple atracción electrostática las cargas de signo contrario. Estas cargas constituyen los iones móviles o **intercambiables** susceptibles de cambio y capaces de pasar a la disolución, mientras que la red es un gran ión insoluble. En la figura 3 se esquematiza la estructura de una resina.

Figura 3. Representación Simbólica de una resina de intercambio iónico



Las resinas de intercambio iónico han tenido diversas aplicaciones en las industrias químicas y también algunas, con una cobertura de aplicación mucho más reducida, en el campo de la extracción de metales. En efecto, aparte de algunas aplicaciones ligadas a las plantas extractivas industriales, de carácter no metalúrgico, como son la limpieza y depuración de efluentes, y la desionización y purificación del agua de alimentación para procesos especiales. En el campo de la hidrometalurgia la aplicación resinas ha sido de gran utilidad, particularmente en procesos de recuperación de uranio, oro y cobre desde soluciones de lixiviación, cianuración y aguas de mina, respectivamente, separación de níquel de soluciones de refinación de cobalto y la eliminación de impurezas como hierro desde electrolitos de descarte en refinerías².

1.3.2 Tipos de Resinas de Intercambio¹: Las resinas de intercambio se clasifican según el grupo funcional que se encuentra unido a la matriz o según el tipo de matriz polimérica. Según el grupo funcional se pueden dividir en resinas de intercambio catiónico y resinas de intercambio aniónico. Según la matriz polimérica se clasifican de acuerdo al polímero al cual están unidos los grupos activos o por el grado de porosidad o entrecruzamiento existente entre los monómeros. En los Anexos 1 y 2 se explican en forma más detallada la clasificación de las resinas según su grupo funcional y su matriz polimérica.

1.3.3 Características de las resinas de intercambio iónico

1.3.3.1 Capacidad de intercambio: las resinas presentan ciertas limitaciones de capacidad impuestas por su disponibilidad de iones intercambiables y por la facilidad que estos pueden tener para su ionización. Así se puede definir:

a) La capacidad máxima de una resina: Representa el número de sitios activos disponibles por unidad de masa o por unidad de volumen libre de solutos y solvente adsorbidos.

b) La capacidad efectiva de una resina: Éste es el número de contra-iones intercambiables por una unidad específica de resina, depende de: el pH de la solución externa y las concentraciones de la solución externa.

1.3.3.2 Equilibrio de las resinas de Intercambio: El tratamiento de equilibrio con resinas de intercambio iónico puede ser realizado por: ley de acción de masas, tratamiento termodinámico de las soluciones, teoría de Donan y teoría mecánico estadística. Estos tratamientos son aproximaciones complementarias que contribuyen a la solución del problema de selectividad.

1.3.3.2.1 Selectividad⁷: La selectividad o afinidad de resinas de intercambio iónico es influida por las propiedades de la esfera, los iones intercambiados, y la solución en la cual están presentes los iones. Las resinas de intercambio iónico por lo general tienen una mayor selectividad hacia los iones de mayor valencia o carga. Entre los iones con una misma carga se encuentran mayores afinidades hacia los iones con un número atómico más alto. Estas relaciones de afinidad son revertidas en soluciones concentradas.

1.3.2.3.2 Cinética de intercambio: La tasa de intercambio, o cinética, de las reacciones de intercambio iónico es gobernada por varios factores:

- La solución que esta siendo tratada, concentraciones más altas de solución pueden acelerar la velocidad de la reacción
- La cantidad de entrecruzamiento de divinibenceno en la esfera determina la porosidad de la esfera y, además, la movilidad iónica dentro de la esfera.
- El tamaño de los iones que están siendo intercambiados
- El tamaño de la esfera
- La temperatura

1.4 Métodos de operación con intercambiadores iónicos¹⁹

- **Intercambio iónico en discontinuo:** En las operaciones en discontinuo, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio. Esta configuración no puede aplicarse para devolver el intercambiador a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente.

- **Intercambio iónico en columna:** En esta configuración el intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar. El proceso global consta de varias etapas:

1. Empaquetamiento de la columna: Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna, se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas y para inducir el fenómeno de hinchamiento.

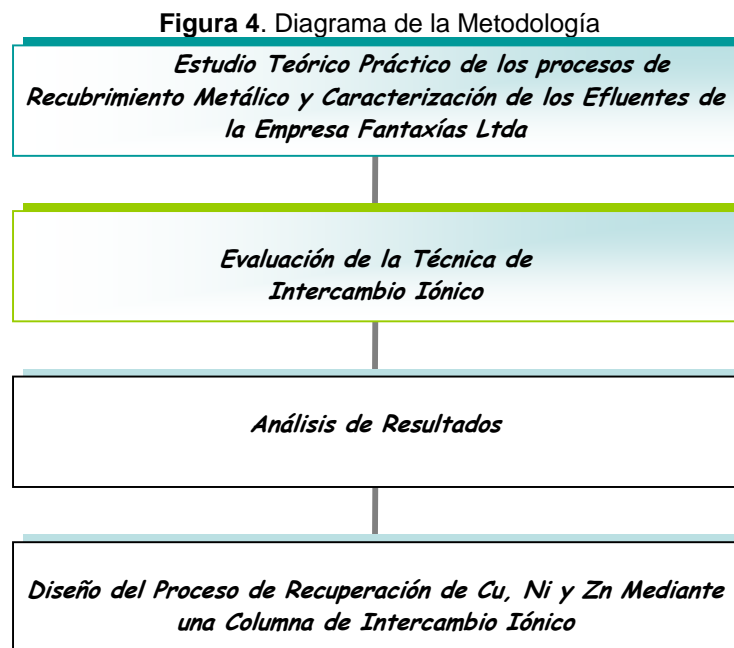
2. Acondicionamiento del intercambiador: Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraión de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ión que se desea tener.

3. Etapa de carga o atrapamiento: En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como breakthrough o punto de ruptura.

4. Etapa de regeneración o elución: La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una disolución concentrada en el ión originariamente asociado al intercambiador.

2. METODOLOGIA

En este capítulo se realiza una descripción detallada de la metodología seguida en la ejecución de este trabajo como se muestra en la figura 4.



2.1 Estudio Teórico Práctico de los procesos de Recubrimiento Metálico y Caracterización de los Efluentes de la Empresa Fantaxías Ltda.: Para la realización de este trabajo se contó con la revisión bibliográfica de los temas necesarios para recopilar los fundamentos teóricos sobre los cuales se soportan el presente trabajo, tales como proceso de recubrimiento metálico, intercambio iónico, caracterización física y química de los efluentes de la empresa Fantaxías Ltda. y legislación ambiental en Colombia para vertimientos, también se realizaron visitas de reconocimiento a la Empresa para identificar cada una de las etapas que

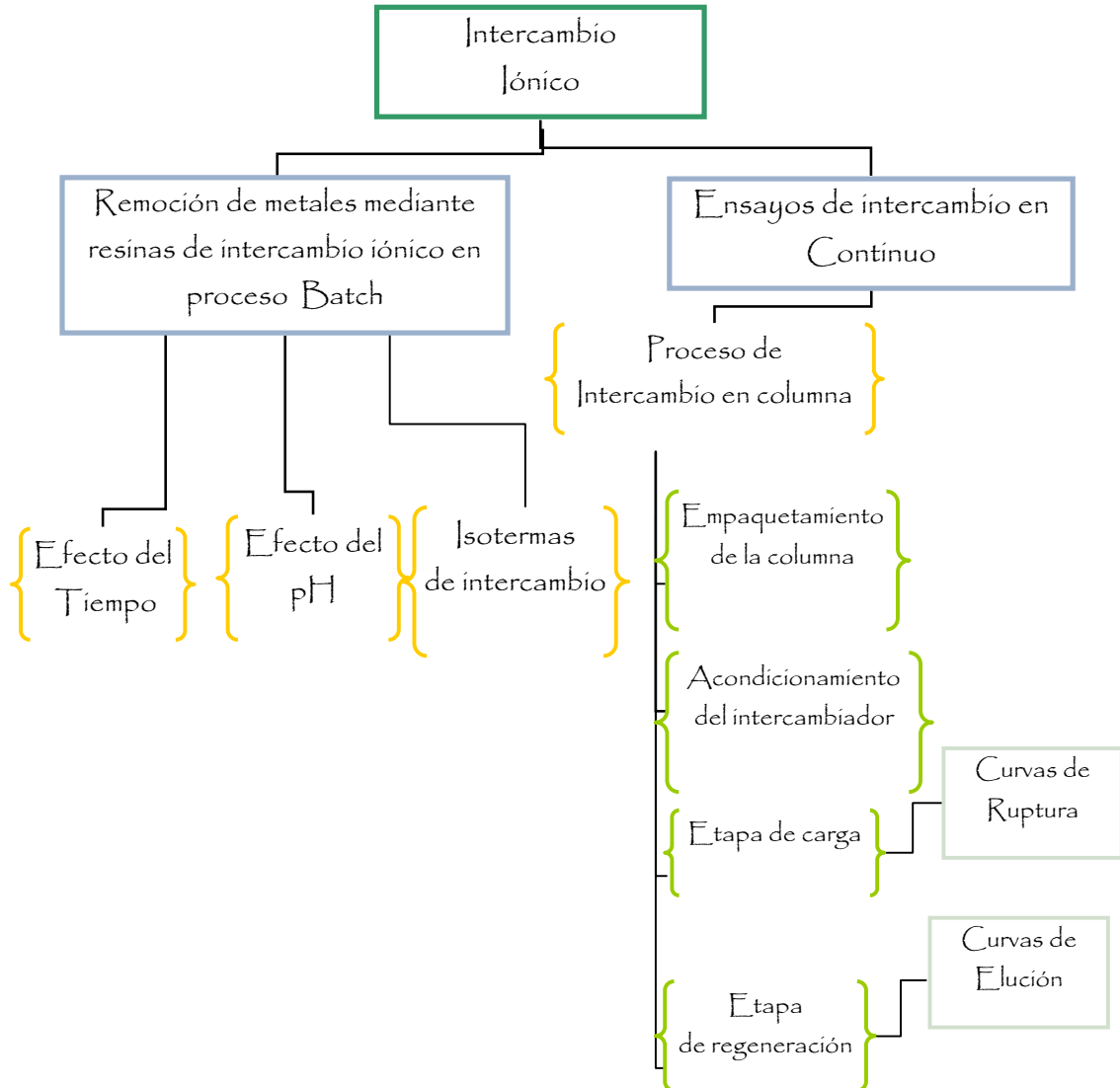
se llevan a cabo dentro del proceso de producción especialmente la de recubrimiento metálico.

Del trabajo de grado “Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la empresa de herrajes Fantaxías Ltda” realizado por Andrés Javier Guerrero Gómez y Ludwink Manuel Romero Cabezas, se obtuvo la caracterización química de los vertimientos de la empresa Fantaxías así como datos de caudales producidos en cada uno de los puntos dentro de la sección galvánica donde se realizó el muestreo. Se tomaron los resultados correspondientes a cada uno de los parámetros de importancia por representar un mayor problema para la empresa en cuanto a lo ambiental se refiere como punto de partida para realizar el diseño básico del proceso de recuperación de metales en la Empresa.

2.2 Evaluación de la técnica de intercambio iónico: Para evaluar la técnica de intercambio iónico con resinas sintéticas como alternativa para reducir la carga contaminante de la Empresa Fantaxías se desarrolló el procedimiento experimental que se muestra en la figura 5

2.2.1 Materiales: Se experimento con la resina Amberlite Ir-120 distribuida por Rohm and Haas Colombia, de características catiónica ácida fuerte, altamente ionizable, opera en un rango de pH de 1-14 y bajo costo comercial. Marañón y colaboradores (2005) encontraron que este intercambiador es adecuado para la remoción de Zn y Fe de los baños de enjuague de la industria galvánica, Valverde (2002) comprobó su efectividad en la remoción de Cu, Cd, y Zn, Thurkan y colaboradores (2004) utilizaron el mismo intercambiador para la adsorción de Cu, Ni, Pb y Cd de soluciones acuosas encontrando excelentes resultados según las condiciones de operación pH, temperatura y tiempo.

Figura 5. Diagrama de bloques Procedimiento Experimental



Se empleó también la resina Lewatit Tp 207 (Bayer) catiónica ácida débil distribuida por Biocidas y Químicos, recomendada para la extracción selectiva de cationes de metales pesados por la compañía Bayer, en el documento Lewatit - Selective Ion Exchangers y por Peter Meyers de Resintech Inc. en el documento “Aplicaciones de las resinas catiónicas ácidas débiles al tratamiento de residuos”.

El objetivo de experimentar con las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit Tp 207 es encontrar la más apropiada en el tratamiento de las aguas residuales de la empresa Fantaxías según los tipos de metales presentes y sus niveles de concentración, involucrando todas las variables que afectan el proceso. Se utilizaron soluciones sintéticas preparadas con Cu (II) sulfato, Ni (II) sulfato, y Zn (II) sulfato (Grado Analítico de Merck),

2.2.2 Equipos: Para la determinación cuantitativa de la concentración de Cu (II), Ni (II) y Zn (II) de las soluciones obtenidas una vez realizado el proceso de intercambio de cationes, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380, equipado con la respectiva lámpara de cátodo hueco y un flujo de aire-acetileno. El ajuste y medición de pH se hizo utilizando un pHmetro con electrodo de Platino Metrohm modelo 6.0258.000. La agitación se realizó en un shaker eléctrico de temperatura controlada marca GFL30. Para la alimentación y control del flujo en la operación en continuo se utilizó una bomba peristáltica modelo 60648 marca Cole Parmer Instrument Co.

2.2.3 Remoción de metales mediante resinas de intercambio iónico en proceso Batch: En las operaciones en discontinuo, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio. Cuando la resina es colocada en una solución conteniendo un electrolito, alguno o todos de los siguientes pasos pueden darse⁵: La resina se hincha para adsorber el solvente de la fase externa, el electrolito penetra en cierto grado en el intercambiador, cuando la fase del intercambiador y un electrolito de la fase acuosa coexisten una reacción de intercambio toma lugar.

Ensayos de cinética e isotermas de intercambio iónico fueron realizados en forma discontinua con el fin de obtener datos de equilibrio, evaluar la eficiencia de las resinas, el efecto del tiempo y el pH sobre los sistemas resina-metal para ser aplicados en la etapa de operación en columna.

2.2.3.1 Efecto del pH en el intercambio iónico (Prueba Preliminar): El pH es una variable de operación muy importante en el intercambio iónico ya que éste tiene un efecto directo sobre la capacidad de intercambio de la resina, Fethiye y Turkan (2004) encontraron que del pH depende el grado de ionización de los grupos ionogénicos en la resina, así mientras las resinas catiónicas fuertemente ácidas se ionizan completamente, las débilmente ácidas no lo hacen, y su grado de ionización es dependiente del pH en la solución externa.

Dado que el pH presenta una influencia significativa en el proceso de intercambio con resinas, en el presente trabajo se utilizó el efecto de esta variable como criterio para la selección del mejor desempeño de las resinas en estudio con una prueba preliminar en la cual 100 ml de solución de cobre, níquel y zinc con 100 ppm de concentración se pusieron en contacto con un 1g de resina, ajustándose a un pH de 2.5, 3.5 y 4.5. La suspensión formada por la resina y la solución del metal se introdujo en el shaker para ser agitada constantemente por un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurridas las 3 horas se separó la resina de la disolución por filtración, el filtrado fue analizado por AAS con el fin de cuantificar la concentración del metal y mediante un balance de materia obtener el contenido de los iones metálicos en la resina. Se tomó como variable de respuesta el porcentaje de adsorción, definido como:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{\text{Concentración Inicial} - \text{Concentración Final}}{\text{Concentración Inicial}} * 100 \quad \text{EC. 1}$$

2.2.3.2 Efecto del tiempo de contacto en el intercambio: El efecto del tiempo sobre la adsorción de los iones metálicos en la resina Amberlite Ir-120 fue estudiada tomando 1g de resina y 100 ml de solución de cobre, níquel, zinc y las combinaciones cobre-zinc y cobre-níquel-zinc respectivamente a 100, 500 y 1000

ppm de concentración, ajustadas a un pH de 2.5 y sometidas a agitación constante y temperatura ambiente para intervalos de tiempo de 1, 2, 3 y 5 horas. Una vez transcurrido cada uno de estos tiempos, se separó la resina y en la solución filtrante se analizó la concentración del metal, mediante un balance de masa se obtuvo el porcentaje de adsorción de la resina. Este estudio no pretende una evaluación cinética del proceso de adsorción, sino apreciar el efecto del tiempo sobre la capacidad de intercambio de las resinas para los iones Cu, Ni y Zn tanto en forma individual como sus combinaciones Cu-Zn y Cu-Ni-Zn, además encontrar el tiempo para el cual se alcanza el equilibrio del sistema, de esta forma ser utilizado como una constante de operación en las sucesivas pruebas. Se calcularon los porcentajes de adsorción y capacidades efectivas en meq metal/ g de resina hidratada para los diferentes tiempos de contacto ensayados.

2.2.3.3 Equilibrio del Sistema (Isotermas de Intercambio Iónico): Para que un proceso de recuperación de iones en solución por intercambio iónico sea factible, se requiere que la resina muestre una alta selectividad por el ion que se desea recuperar, en otras palabras que el equilibrio favorezca al ion inicialmente en la solución (Valverde y colaboradores, 2002).

El equilibrio de intercambio iónico puede ser caracterizado por isotermas de intercambio, las cuales son una representación gráfica de la distribución en equilibrio de un ión entre un sólido intercambiador y una solución. Tal equilibrio sólo puede darse en forma cuantitativa en términos del factor de separación, coeficiente de selectividad o coeficiente de distribución. Estas cantidades varían con las condiciones experimentales. Para el presente trabajo se utilizó el coeficiente de selectividad (K_B^A) definido como:

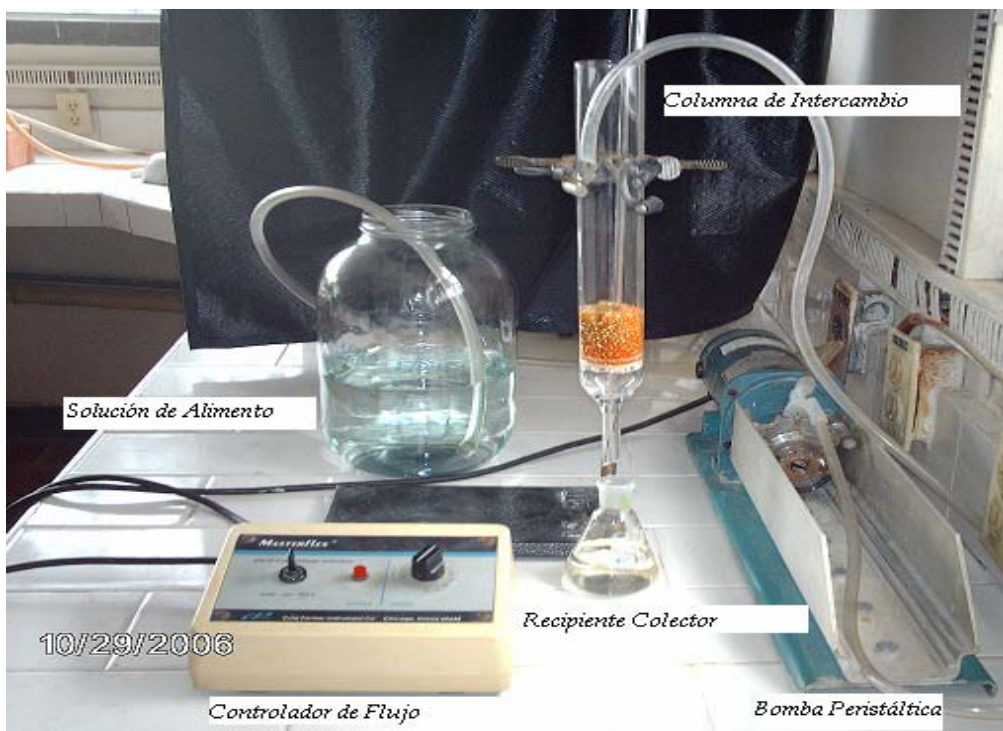
$$K_B^A = \frac{\overline{M}_A^{|Z_B|} M_B^{|Z_A|}}{\overline{M}_B^{|Z_A|} M_B^{|Z_B|}} \quad \text{EC. 2}$$

En donde $\frac{\bar{M}_A}{\bar{M}_B}$ es la relación de molaridades de ambos iones en la fase resina, que están en equilibrio con las molaridades de la fase acuosa $\frac{M_A}{M_B}$, $|z_A|$ y $|z_B|$ son las valencias para el respectivo contraión. Si el ión A es preferido K_B^A será mayor que la unidad y si el ión B es preferido el coeficiente K_B^A será menor que 1.

El equilibrio del sistema fue evaluado colocando en contacto 1 g de resina con 100 ml de solución de cobre, níquel, zinc y las combinaciones cobre-zinc y cobre-níquel-zinc a concentraciones de 100, 300, 500, 700 y 1000 ppm, se ajustó a un pH de 2.5 y se llevó a un shaker con agitación constante a temperatura ambiente por un tiempo de contacto de 3 horas, transcurrido este tiempo se separó la solución de la resina para analizarla por AAS, de esta forma cuantificar el contenido del metal en la disolución y por un balance de masa obtener la cantidad contenida en la resina.

2.2.4 Ensayos de Intercambio en Continuo: En los experimentos de intercambio en continuo se utilizó una columna de vidrio de 20 cm de longitud y 3.6 cm de diámetro interno, equipadas con un plato poroso y un lecho de fibra de vidrio como soporte para la resina, según se describe en la figura 6. El flujo fue graduado con una bomba peristáltica en 21 BV/h y 85 BV/h.

Figura 6. Columna de intercambio iónico para los ensayos en continuo



2.2.4.1 Empaquetamiento de la Columna: en esta etapa se empaco un volumen de 40.71 ml del intercambiador (resina amberlite IR-120-H) en la columna de vidrio, lavándolo con agua destilada para eliminar las posibles impurezas y permitir el proceso de hinchamiento de la resina.

2.2.4.2 Acondicionamiento del intercambiador: Se omitió el proceso de acondicionamiento del intercambiador, ya que la resina es proveída en la forma iónica necesaria (H^+) para el proceso de intercambio que se desea realizar.

2.2.4.3 Etapa de carga o atrapamiento: La columna fue alimentada en forma descendente con soluciones sintéticas ajustadas a un pH de 2.5, con un contenido de 100 mg/L de Zn(II), Cu(II) o Ni(II) ; suponiendo que dicha concentración será la más alta obtenida para cada metal, una vez realizadas las etapas de oxidación de

cianuros y precipitación de metales en previo tratamiento de los efluentes de la empresa. El rendimiento de atrapamiento así como la influencia del flujo sobre la capacidad de intercambio de la resina fue estudiada mediante la elaboración de curvas ruptura, graficando en ellas el cociente de la concentración inicial cargada en la columna (C_0) con la concentración obtenida después del intercambio (C), versus la solución que pasa expresada en volúmenes acumulativos de lecho. Este volumen se refiere a la cantidad de solución equivalente al volumen de resina, al cual en lo sucesivo se le llamara BV (volumen de lecho). El efluente de la columna fue dirigido a unos tarros colectores en los cuales se recogió muestras cada 2 BV en forma continua, éstas fueron analizadas en el equipo de absorción atómica para conocer la concentración del metal en la solución.

2.2.4.4 Etapa de regeneración y elución: La elución de los metales y regeneración de la resina se hizo con una solución de ácido clorhídrico al 10% v/v en las mismas condiciones de operación que en la etapa de carga. Este ensayo se realizó para estudiar la recuperación de los metales, la influencia del flujo y la capacidad de la resina para regresar a su estado iónico inicial.

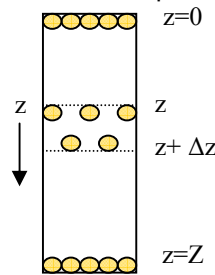
2.3 Diseño del proceso en continuo de recuperación de Cu, Ni y Zn mediante una columna de intercambio iónico: Para determinar las operaciones y procesos unitarios a ser utilizados en el proceso de Recuperación de metales de los vertimientos de la empresa Fantaxías, previamente se necesita de un análisis de los siguientes factores técnicos: volumen de las aguas de enjuague y variación del caudal, características físico-químicas de las aguas de enjuague y legislación sobre calidad de las aguas residuales, Teniendo en cuenta los anteriores factores se propone un conjunto de operaciones acordes a las necesidades de la empresa.

En una etapa final se realizó una prueba de intercambio en columna para la mezcla Cu, Ni y Zn a 100 ppm con el fin de analizar la selectividad que la resina

ofrece hacia estos metales y obtener el punto de ruptura para cada uno de ellos según su carga máxima permisible para ser arrojados al alcantarillado. Obtenidos estos datos experimentales se procedió a realizar el diseño básico del equipo de intercambio para cobre, níquel y zinc.

Para calcular los parámetros básicos del equipo de intercambio iónico como son su diámetro, altura y lecho empacado, se parte de un balance de materiales para las especies cobre, níquel y zinc presentes en la columna empacada, tomando una capa arbitraria del lecho de resina como se muestra en la figura 7, se asume que para cualquier especie, el incremento en la cantidad presente en la capa es igual a lo que entra menos lo que sale.

Figura 7. Representación esquemática de un lecho empacado



Luego el balance de materia para la especie *i* en la capa esta dado por la siguiente ecuación:

$$q \left(\frac{\partial x_i}{\partial V} \right)_z + \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_v - \frac{\Delta z}{2} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - \frac{D\beta}{V\sqrt{2}} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right)_v = 0 \quad \text{EC. 3}$$

Donde: q = Área transversal de la columna

X_i = Cantidad de especie *i* por unidad de volumen de lecho

C_i = Concentración de la especie *i* en la solución

V = Volumen de solución que ha pasada por la capa desde que se inicio la operación

z = Distancia desde el tope de la columna

D = Coeficiente de Difusión

β = Fracción de volumen vacío en el lecho

v = Rata de flujo lineal

Realizando el tratamiento matemático⁶ a la ecuación 3, se obtienen las siguientes formulas básicas necesarias para el cálculo de los parámetros típicos del intercambiador iónico.

$$V = \frac{K}{Z} \quad \text{EC.4}$$

$$q = V * R \quad \text{EC.5}$$

$$B = q * Z \quad \text{EC.6}$$

Donde: *K= Máxima velocidad obtenida por metro de resina*
R= Rendimiento requerido
B= Volumen total del lecho

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación de la Técnica de Intercambio Iónico

3.1.1 Efecto del pH en el Intercambio Iónico (Prueba Preliminar) La adsorción de los iones metálicos cobre, níquel y zinc en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit Tp 207 fue estudiada a tres valores de pH (2.5, 3.5, y 4.5), los resultados se muestran en las figuras 8, 9 y 10. Fethiye y Turkan en su estudio evalúan el efecto del pH sobre la adsorción de Cu, Ni, Zn, Pb y Cd en la resina Amberlite Ir 120 encontrando que se obtienen buenos resultados a pH ente 2 y 8. Teniendo en cuenta las curvas de solubilidad (anexo 3) para los pH ensayados no existe precipitación de los metales en forma de hidroxidos, pues para 100 ppm el cobre precipita a un pH de 5, el zinc a 7 y el níquel a 9.

Figura 8. Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Cobre

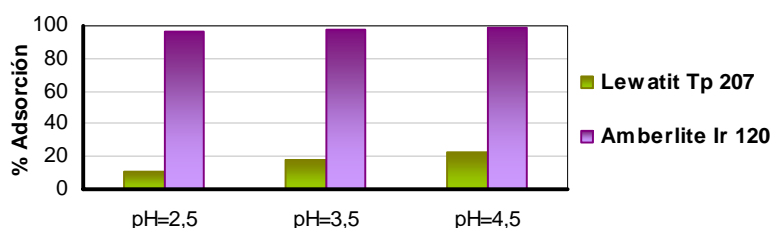
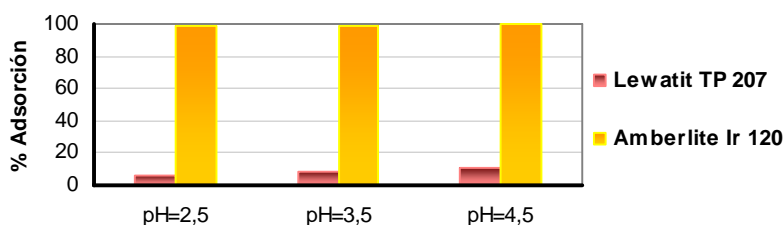
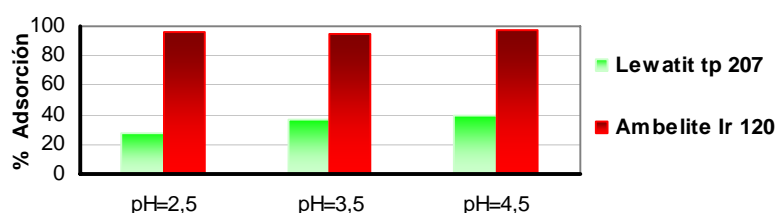


Figura 9. Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Níquel



El máximo porcentaje de adsorción para la resina Lewatit tp 207 para los tres metales se obtiene a un pH de 4.5, esta resina muestra una preferencia por el Zn, para este ion se obtienen las mayores capacidades de intercambio a todos los pH. Sin embargo al compararla con los resultados obtenidos para la resina Amberlite Ir 120 se puede concluir que esta resina resulta ineficiente para la adsorción de los metales en estudio, esto es consecuencia de las diferencias que presentan los dos intercambiadores en su grupo funcional, ya que a pesar de que ambos son catiónicos ácidos, la resina Amberlite Ir 120 posee el grupo SO_3^- que le confiere la propiedad de ácida fuerte, esta característica hace que la resina tenga la capacidad de ionizarse a cualquier pH^2 , lo cual tiene un efecto directo sobre la capacidad de adsorción, pues sólo cuando los intercambiadores están y permanecen ionizados sus grupos ionogenicos actúan como cargas fijas las cuales deben ser balanceadas por los contraiones favoreciéndose el proceso de intercambio iónico⁶. Por el contrario la resina Lewatit Tp 207 tiene como grupo funcional COO^- que la hace débilmente ácida y su grado de ionización depende del pH de la solución externa². Los grupos ácidos débiles no se ionizan a pH bajos, de esta forma, una resina ácida débil adsorberá menos iones desde soluciones ácidas que desde soluciones alcalinas.

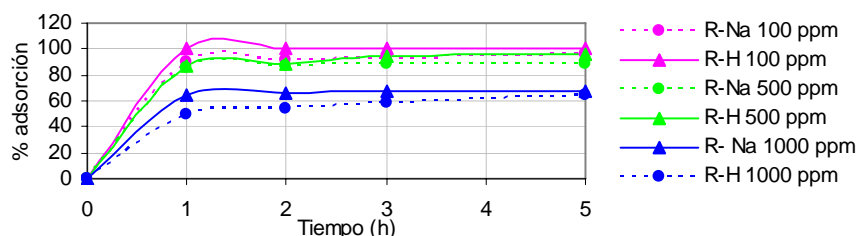
Figura 10. Efecto del pH en las resinas Amberlite Ir 120 y Lewatit tp 207 para Zinc



Se optó por seleccionar la resina Amberlite Ir 120, ya que para obtener buenos resultados con la resina Lewatit Tp 207 es necesario utilizar pH alcalinos y dado que se van a trabajar concentraciones entre 100 y 1000 ppm para todos los iones, no es posible aumentar el pH pues precipitarían como hidróxidos.

3.1.2 Efecto del Tiempo de Contacto en el Intercambio Iónico (Cinéticas de Intercambio): El efecto del tiempo sobre la adsorción de los metales cobre, níquel y zinc a 100, 500 y 1000 ppm con la resina Amberlite IR 120 en su ciclo H y Na se presenta en las figuras 11, 12 y 13. Fethiye y Turkan en su estudio también evalúan el efecto del tiempo sobre la adsorción de Cu, Ni, Zn, Pb y Cd en la resina Amberlite Ir 120 concluyendo que el porcentaje de adsorción se incrementa con el tiempo hasta que se alcanza el equilibrio y que ese tiempo es de 150 minutos para Cu, Ni, Zn, Pb y de 100 min para Cd.

Figura 11. Efecto del tiempo sobre el intercambio para Cobre



Los resultados muestran que el porcentaje de adsorción de los iones metálicos se incrementa con el tiempo hasta que se establece un equilibrio, en el cual a pesar que éste siga transcurriendo el cambio en la adsorción no es significativo. Se considera que 3 horas es el tiempo de contacto para el cual el sistema resina-metal alcanza dicho estado, en consecuencia se asumirá como constante de operación un tiempo de contacto de 3 horas para las subsiguientes pruebas. Los resultados de este ensayo concuerdan con los obtenidos por Fethiye y colaboradores, se observa que las curvas de tiempo versus porcentaje de adsorción para la resina Amberlite Ir 120 siguen la misma tendencia que la descrita en sus graficas.

Figura 12. Efecto del tiempo sobre el intercambio para Níquel

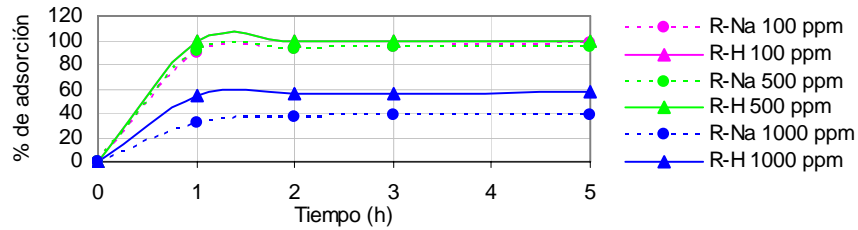
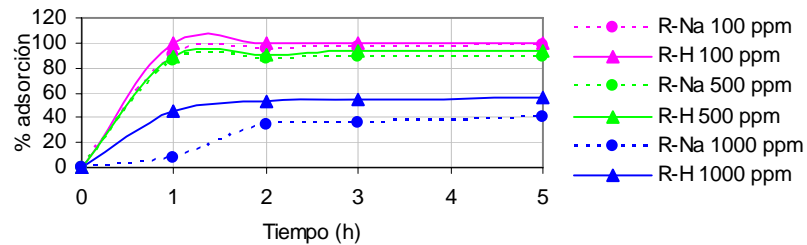


Figura 13. Efecto del tiempo sobre el intercambio para Zinc



Además del porcentaje de adsorción también se calcularon las capacidades aparentes o efectivas de intercambio de los iones metálicos para concentraciones 100, 500 y 1000 ppm con la resina Amberlite Ir 120 en sus dos ciclos, los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Capacidades Efectivas de intercambio para cobre, níquel y zinc

Ciclo iónico	100 ppm (meq/g resina)		500 ppm (meq/g resina)		1000 ppm (meq/g resina)	
	Amberlite Ir 120-H	Amberlite Ir 120-Na	Amberlite Ir 120-Na	Amberlite Ir 120-H	Amberlite Ir 120-Na	Amberlite Ir 120-H
Cobre	0.33	0.31	1.44	1.51	2.33	2.38
Níquel	0.38	0.34	1.59	1.62	1.69	1.79
Zinc	0.33	0,31	1.40	1.56	1.59	1.62

Se puede apreciar que la capacidad efectiva de intercambio se incrementa con el aumento de la concentración de la solución externa, este comportamiento corresponde a lo planteado en el principio de LeChatelier; ya que, para un pH dado el intercambio es promovido cuando se aumenta la concentración de los

contraiones en la solución externa⁶. La capacidad aparente de la resina para los cationes Cu, Ni y Zn no sólo depende del pH de la solución externa sino también de su concentración.

En la operación de intercambio iónico utilizando soluciones que poseen dos y tres metales como: Cu-Zn y Cu-Ni-Zn se hace más evidente el efecto de la concentración sobre la capacidad de intercambio de la resina para estos iones, pues como se puede apreciar en las tablas 3 y 4 a una concentración de 1000 ppm las capacidades obtenidas son mayores a las de 100 y 500 ppm, también se observa que para cualquier concentración la capacidad varia de acuerdo al ion metálico de que se trate, así un orden creciente de la capacidad puede sugerirse: Zn<Cu<Ni, este hecho esta relacionado directamente con la selectividad de la resina por uno u otro ion.

Tabla 3. Capacidades Efectivas de intercambio para la combinación Cu-Zn

100 ppm		500 ppm		1000 ppm	
Amberlite Ir 120-Na					
meq Cu/ g resina	meq Zn/ g resina	meq Cu/ g resina	meq Zn/ g resina	meq Cu/ g resina	meq Zn/ g resina
0,31	0.31	0.87	0.56	1.37	0.76
Amberlite Ir 120-H					
0,32	0,32	0.93	0,78	1,42	0,61

Tabla 4. Capacidades Efectivas de intercambio combinación Cu-Ni-Zn

100 ppm			500 ppm			1000 ppm		
Amberlite Ir 120 - Na								
meq Cu/ g resina	meq Ni/ g resina	meq Zn/ g resina	meq Cu/ g resina	meq Ni/ g resina	meq Zn/ g resina	meq Cu/ g resina	meq Ni/ g resina	meq Zn/ g resina
0,32	0.33	0,31	0.48	0.63	0.41	0.76	1.14	0.33
Amberlite Ir 120 - H								
0,33	0,35	0,32	0.52	0.74	0.50	0.85	1.17	0.47

El incremento de la concentración del metal influye en la diferencia del porcentaje de adsorción de la resina para los estados iónicos H⁺ y Na⁺, obteniéndose mejores resultados para la Amberlite Ir 120-H. Por la anterior razón se optó por utilizar la

resina sólo en el ciclo hidrógeno, pues de esta forma se evita la etapa de acondicionamiento que sería necesaria si se opera en el ciclo sodio.

3.1.3 Isotermas de Intercambio Iónico para Cu, Ni, Zn en la resina Amberlite IR-120-H: Las isotermas de intercambio son la representación gráfica del equilibrio del sistema resina amberlite Ir-120 y el ión metálico presente en la solución, en este trabajo se construyen graficando la cantidad de iones en la solución versus la cantidad de iones presentes en la resina después del intercambio². Se elaboraron isotermas de Cu, Ni y Zn en forma individual y las combinaciones Cu-Zn y Cu, Ni, Zn.

3.1.3.1 Isotermas de Intercambio para Cu, Ni y Zn en forma individual: En las figura 14, 15 y 16 y en la tabla 5 se representan los equilibrios para la adsorción de Cu, Ni y Zn respectivamente. Se observaron curvas convexas hacia arriba y en toda su longitud, las cuales se designan como favorables para la captación del soluto.²⁰ Se encontraron mayores porcentajes de adsorción y menores coeficientes de selectividad a menor concentración de metales en la solución, esto indica una mayor afinidad de la resina por los iones en soluciones diluidas.

Figura 14. Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 –Hidrógeno -Cobre

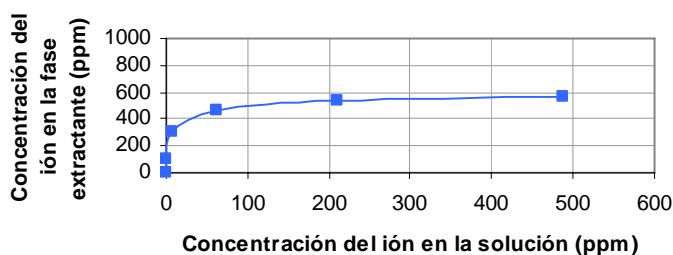


Figura 15. Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 –Hidrógeno -Níquel

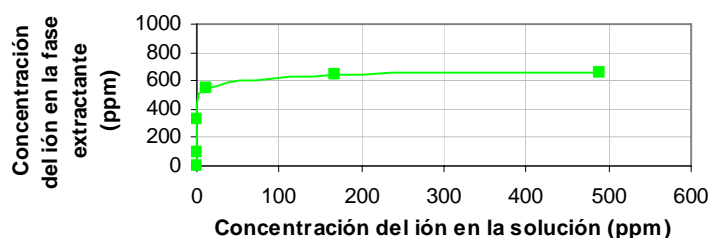


Figura 16. Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 –Hidrógeno –Zn

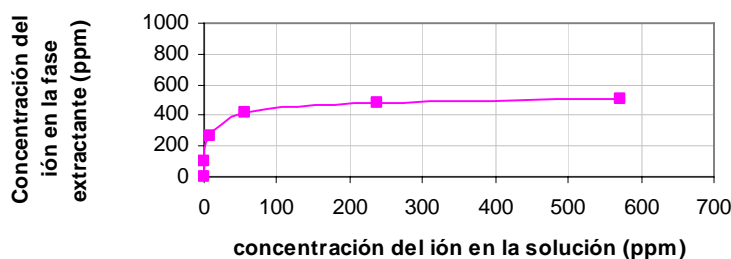


Tabla 5. Datos de equilibrio para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual

Concentración Inicial (ppm)	Cu		Ni		Zn	
	%adsorción	K	%adsorción	K	%adsorción	K
100	99,81	1,87E-12	100	0	99,81	2,25E-12
300	97,74	1,65E-10	99,79	1,95E-11	97,74	1,55E-09
500	88,05	2,04E-09	97,80	4,99E-10	88,05	1,15E-08
700	71,80	7,38E-09	79,47	7,25E-09	71,80	2,57E-08
1000	54,02	1,78E-08	57,2	2,14E-08	54,02	5,0E-08

El cálculo de los coeficientes de selectividad se hizo con respecto a los iones hidrógeno presentes en la resina. Se observaron coeficientes de selectividad menores a la unidad para cobre, níquel y zinc indicando que la resina tiene preferencia por los iones metálicos. (Rodríguez et al.2002) Calcularon valores de las constantes de equilibrio K_A^B , encontrando que la resina amberlite IR-120 es más selectiva para Cu, Cd y Zn que para hidrógeno.

3.1.3.2 Isotermas de Intercambio para Cu, Ni y Zn en mezclas: En la figura 17 y en la tabla 6 se localiza el equilibrio para la resina amberlite Ir-120-H y la combinación de iones Cu-Zn, se calcularon los coeficientes de selectividad de cobre con respecto a zinc, encontrando menores coeficientes de selectividad a menor concentración de la solución, también se puede observar mayor selectividad de la resina por los iones cobre, ya que los valores de selectividad obtenidos son menores que la unidad.

Figura 17. Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 –Hidrógeno -Cobre-Zinc

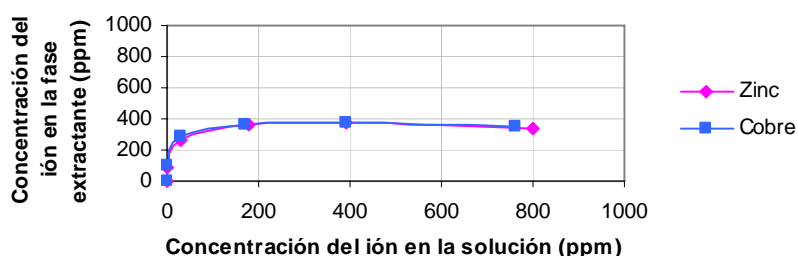


Tabla 6. Datos isoterma de intercambio para Cobre-Zinc

Concentración Inicial (ppm)	Coefficiente de selectividad de Cu respecto a Zn K
100	5,89E-12
300	9,66E-07
500	2,97E-05
700	1,43E-04
1000	2,41E-03

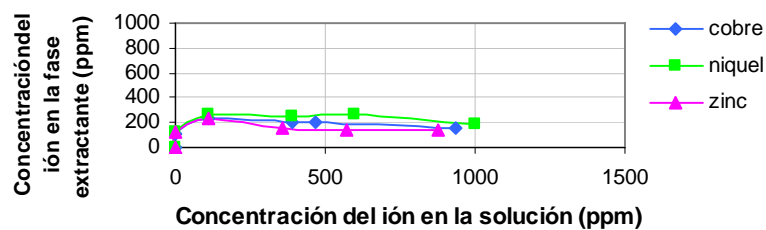
En la figura 18 y en las tabla 7 se puede observar el equilibrio para la resina amberlite IR-120- H y los metales Cu-Ni-Zn.

Tabla 7. Datos isoterma de Intercambio para Cobre-Níquel-Zinc

Concentración Inicial (ppm)	K	K
	Ni respecto a Zn	Ni respecto a Cu
100	4,05E-08	9,28E-11
300	1,74E-07	2,58E-06
500	1,31E-07	3,08E-05
700	1,17E-07	5,28E-05
1000	9,01E-08	1,85E-04

Se calcularon los coeficientes de selectividad de Ni respecto a Zn y Cu encontrando valores menores que la unidad lo que indica que la resina Amberlite Ir 120-H muestra mayor preferencia por el níquel que por los iones cobre y zinc. Según los resultados obtenidos de los coeficientes de selectividad se encontró la siguientes secuencia para el poder relativo de sustitución de cationes: Ni>Cu>Zn. En el estudio “adsorción de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd de soluciones acuosas en la resina sintética amberlite IR-120” (Turkan et al. 2004), se encontró por medio del cálculo de los coeficientes de selectividad de Cu con respecto a los otros iones, mayor afinidad de la resina por los iones Ni y Cu.

Figura 18. Equilibrio del sistema Resina Amberlite IR120 –Hidrógeno-Cobre-Níquel-Zinc



3.2 Ensayos de Remoción en Continuo

3.2.1 Etapa de Carga: Las curvas de ruptura permiten evaluar el efecto del flujo, sobre la capacidad de intercambio de la resina. El punto de irrupción de la columna corresponde al momento en que aparece el primer efluente con residuos del ión metálico que no han sido captados por la resina. En las curvas de ruptura, es posible también observar, el punto máximo de saturación de la resina y el valor de la concentración máxima permisible para la descarga de efluentes. Un estudio relacionado es realizado en el trabajo “Recuperación de cromo (III) de soluciones residuales ácidas por proceso de intercambio iónico usando la resina amberlite IR-120” (Alguacil F. et al 2004), en donde se ilustra la influencia del flujo en la adsorción de Cr (III), mediante la elaboración de curvas de ruptura con flujos de 8

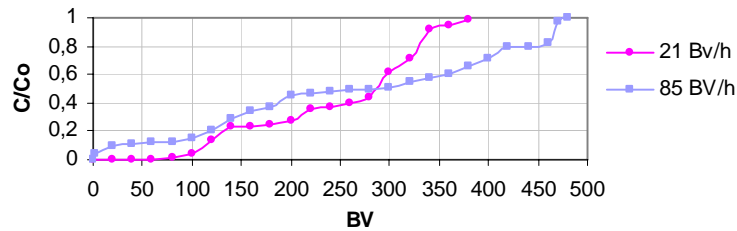
cm³/min, 4 cm³/min y 2 cm³/min, se encontró que el menor flujo producía mayor capacidad de adsorción de la resina.

3.21.1 Curvas de Ruptura para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual: En la figura 19 se presenta la curva de ruptura para la captación de cobre mediante la resina amberlite IR-120-H, donde se observa que disminuyendo la velocidad del flujo de solución, se logra una mayor capacidad de adsorción del metal, por lo tanto para el flujo de 21 BV/h se obtiene un menor valor de concentración en el punto de ruptura y es posible tratar un mayor volumen de efluente antes de encontrar el punto donde la concentración es la máxima permisible. Se optó por calcular la capacidad total de intercambio de la columna con el flujo de 21 BV/h que presentó los mejores resultados de adsorción. La capacidad total de intercambio de la columna se define como la cantidad de iones atrapados en el lecho empacado de la columna antes del punto de saturación. Los resultados se pueden observar en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de ruptura y capacidad de intercambio para Cu, Ni y Zn en forma individual a un flujo de 21 BV/h

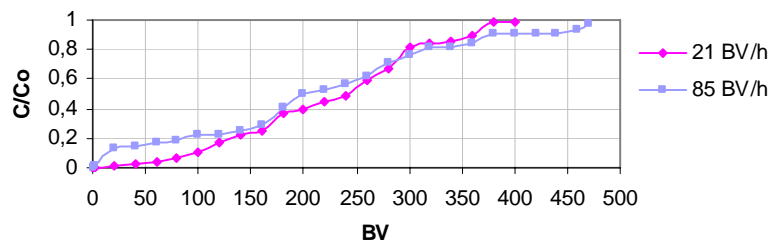
	Concentración promedio en el punto de saturación (ppm)	Volumen de saturación (Litros)	Concentración en el punto de ruptura (ppm)	Volumen de ruptura (BV)	Volumen al que la concentración es la máxima permisible (BV)	Capacidad máxima de Intercambio de la columna (mg lecho/ml empacado)
Cobre	42,4992646	15.49	2.95	80	20	17.198
Níquel	50,6017117	16.28	1.6	20	20	18.23
Zinc	55,613456	16.69	1.19	20	80	15.142

Figura 19. Curva de Ruptura para Cu



En la figura 20 se observa la curva de ruptura para la adsorción de níquel. Se hallaron los puntos de ruptura para los flujos de 21 y 85 BV/h, con el flujo de 21 BV/h se obtuvieron mejores resultados de adsorción de níquel y se encontró el punto de ruptura a un mayor volumen de disolución, siendo posible así tratar una mayor cantidad de efluente antes de encontrar la concentración máxima permisible. Se calculó la capacidad total de intercambio con el flujo de 21 BV/h encontrando mejores resultados que para cobre y zinc (tabla 9), se tomó esta capacidad como parámetro de diseño para hallar las dimensiones de la columna de intercambio, por ser níquel el metal que tiene el mínimo valor de concentración permisible para aguas de descarga y el más selectivo para la resina.

Figura 20. Curva de Ruptura para Níquel



La figura 21 es la representación gráfica de la curva de ruptura para zinc, se encontró mayor poder de adsorción para el flujo de 21 BV/h, siendo posible con este flujo el tratamiento de un mayor volumen de efluente antes de encontrar el

nivel máximo permisible de concentración. En el calculo de la capacidad de intercambio para la columna, se encontró menor capacidad de Zinc con respecto a los iones Cu y Ni. Los resultados se pueden observar en la tabla 9.

Figura 21. Curva de Ruptura para Zinc

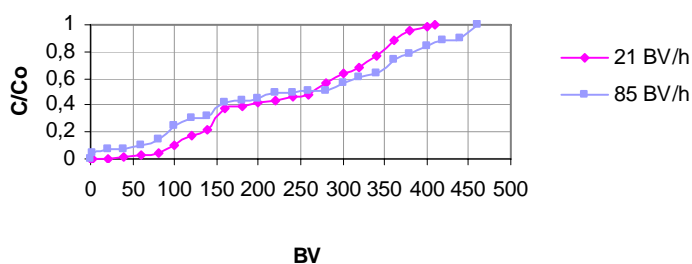


Tabla 9. Datos de ruptura para Cu, Ni y Zn en forma individual a un flujo de 85 BV/h

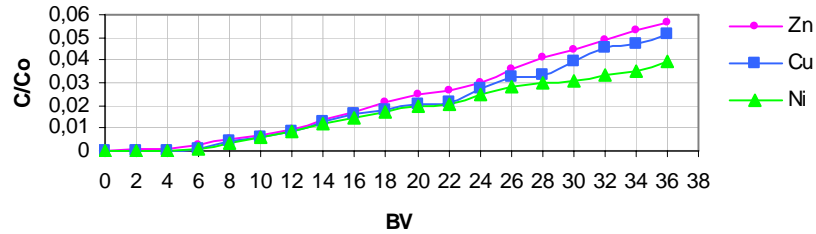
	Concentración promedio en el punto de saturación (ppm)	Volumen de saturación (Litros)	Concentración en el punto de ruptura (ppm)	Volumen de ruptura (BV)	Volumen al que la concentración es la máxima permisible
Cobre	55,9636278	19.54	4.2	2	1
Níquel	52,798743	19.13	1.43	2	1.43
Zinc	59,5465253	18.72	4.99	2	2

Como se puede observar en los resultados anteriores el mayor flujo permisible de operación es de 21 BV/h, trabajar con flujos mayores no proporciona un tiempo de retención necesario para el intercambio de iones, disminuyendo la eficiencia de la columna al no utilizar todo el volumen de la resina.

3.2.1.2 Curvas de Ruptura para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en mezcla: Teniendo en cuenta la caracterización de los baños de recubrimiento de la empresa Fantaxías, donde todas las corrientes de los enjuagues presentan la combinación de los metales Cu, Ni y Zn, se realizó la curva de ruptura para estos metales a un flujo de 21 BV/h (figura 22), trabajar con flujos mayores no proporciona un tiempo de retención necesario para el intercambio de iones,

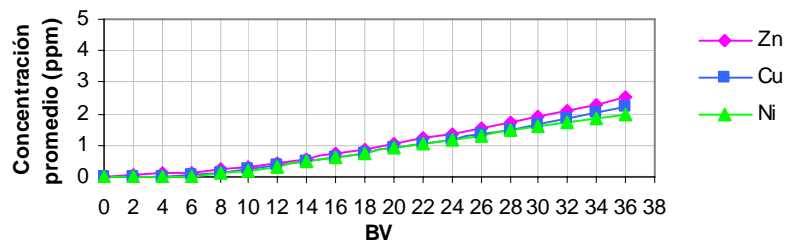
disminuyendo la eficiencia de la columna al no utilizar todo el volumen de la resina.

Figura 22. Curva de Ruptura para Cobre, Níquel y Zinc



Los datos de la curva de ruptura se calcularon hasta encontrar el punto máximo permisible para níquel, por ser el metal con la mínima concentración permitida para la descarga de efluentes, este punto se halló en 36 BV con una concentración de 1.98 ppm (figura 23), este valor se tomo como referencia para el diseño de la columna. Se encontraron también los puntos de ruptura para cobre en 6 BV a una concentración de 0.130 ppm, para níquel en 6 BV y concentración 0.062 ppm y para zinc en 2 BV y concentración 0.062 ppm.

Figura 23. Curva de Ruptura para Cobre, Níquel y Zinc en función de la concentración promedio del efluente

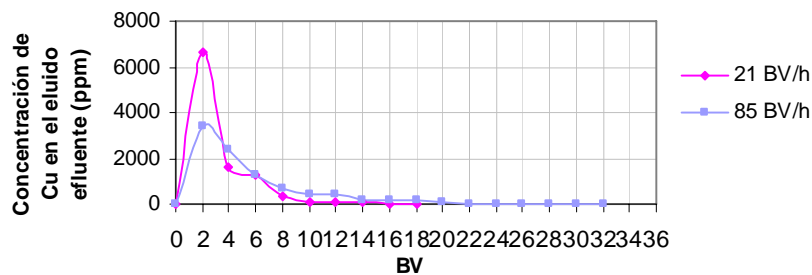


3.2.2 Etapa de Regeneración y Elución: Terminada la etapa de carga se procedió a eluir los iones metálicos de cobre, níquel y zinc atrapados en cada una de las columnas, con una solución de HCl 10% V/V, concentración recomendada en la ficha técnica de la resina. La elución es importante para

encontrar el volumen de eluyente necesario para devolver la resina a su estado iónico inicial.

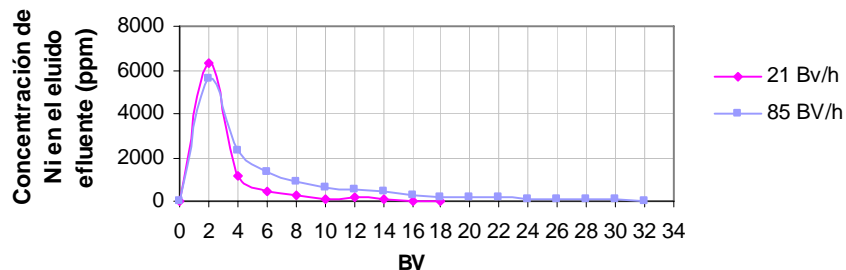
3.2.2.1 Elución para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en forma individual: Para la elución de cobre (figura 24) se necesitó un volumen de eluyente de 18 BV con un porcentaje de recuperación del metal de 93.12% para el flujo de 21 BV/h y de 32 BV para el flujo de 85 BV/h con un porcentaje de recuperación de 87.12%. Los resultados se pueden observar en la tabla 10.

Figura 24. Curva de elución para cobre



En la elución de níquel (figura 25) se encontró el mayor porcentaje de recuperación de metal con el menor volumen de eluyente, para el flujo de 21 BV/h se necesitó un volumen de eluyente de 18 BV con un porcentaje de recuperación del metal de 93.69% y de 32 BV para el flujo de 85 BV/h con un porcentaje de recuperación de 87.81%. (Tabla 10).

Figura 25. Curva de Elución para níquel



En la elución de zinc (figura 26) se necesito un volumen de eluyente de 20 BV con un porcentaje de recuperación del metal de 94.93% para el flujo de 21 BV/h y de 38 BV para el flujo de 85 BV/h con un porcentaje de recuperación de 89.17%. En el proyecto “Tratamiento por intercambio iónico de las aguas de los baños generados en los procesos de galvanización” (Marañón E. et al 2004) se realiza un estudio similar para la regeneración de la resina amberlite IR-120 después de pasar una solución de Fe y Zn con una concentración de 100 ppm. Para la regeneración se usó una solución de HCl 15 % V/V a un flujo de 0.25, y 0.5 BV/min. Se observó mayor eficiencia en la elución con el menor flujo, necesitando un volumen de 10 BV para la completa regeneración de la resina. Los datos se pueden observar en la tabla 10.

Figura 26. Curva de Elución para zinc

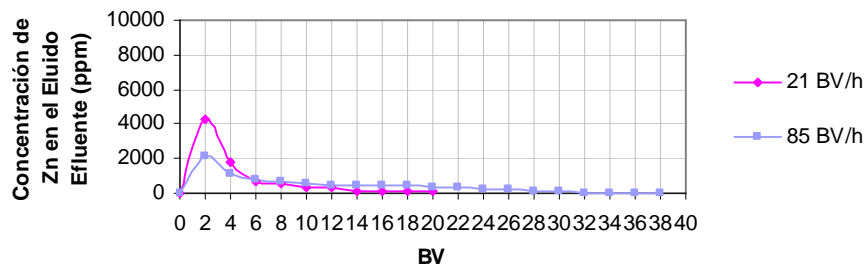


Tabla 10. Datos para la elución de Cu, Ni y Zn en forma individual

Metal	Volumen de Eluyente (BV)	Masa total de metal recuperada (mg)	Concentración promedio del metal en el efluente (ppm)	% Recuperación del metal
21 BV/h				
Níquel	18	695,63	949,25	93.69
Cobre	18	828,35	1130,37	93.12
Zinc	20	703,300605	863,75	94.93
85 BV/h				
Níquel	32	1032,11	792,23	87.81
Cobre	32	749,67	575,44	87.12
Zinc	38	675,52	436,65	89.17

Los resultados concuerdas con lo expuesto por (Castrillón L. et al 2004), donde menciona que este tipo de resinas (catiónicas acidas fuertes), no se regeneran al 100%.

3.2.2.2 Elución para disoluciones que contienen Cu, Ni y Zn en mezcla: La elución de la columna de mezcla de metales (figura 27), cargada hasta obtener en el efluente el punto máximo de concentración permisible de los metales, se hizo igualmente con solución de HCl 10 % V/V y a un flujo de 21 BV/h que proporcionó los mejores resultados de elución, se necesito un volumen de eluyente de 1 BV el cual proporcionó una recuperación de Cu de 94.10%, de Zn del 91.54% y de Ni de 96.13%. Los resultados se pueden observar en la tabla 10.

Figura 27. Curva de elución para cobre, níquel y zinc

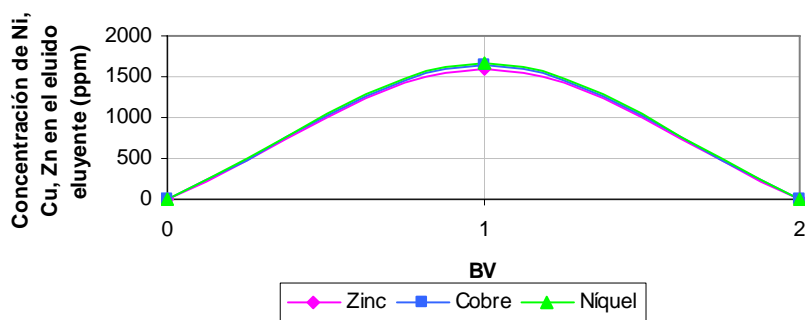


Tabla 11. Datos para la elución de Cu, Ni y Zn en mezcla

Metal	Volumen de Eluyente (BV)	Masa total de metal recuperada (mg)	Concentración promedio del metal en el efluente (ppm)	% Recuperación del metal
Níquel	1	136,2162405	1672,8	95,1325851
Cobre	1	134,4247787	1650,8	94,1042236
Zinc	1	130,727853	1605,4	91,5487608

3.3 Diseño del proceso en continuo de recuperación de Cu, Ni y Zn mediante una columna de intercambio iónico: Investigaciones realizadas al tratamiento de

los efluentes de plantas galvánicas, han demostrado que es importante que dichos vertimientos sean clasificados en función de las necesidades de segregación para efectos de su tratamiento posterior²⁰, como se muestra en la tabla 11. En el anexo 6 se especifican los puntos **M** que corresponden a los diferentes sitios donde fue realizado el muestreo dentro de la sección galvánica de la empresa Fantaxías.

Tabla 12. Resultados de la Medición de variables Químicas con su respectivo punto de vertimiento.

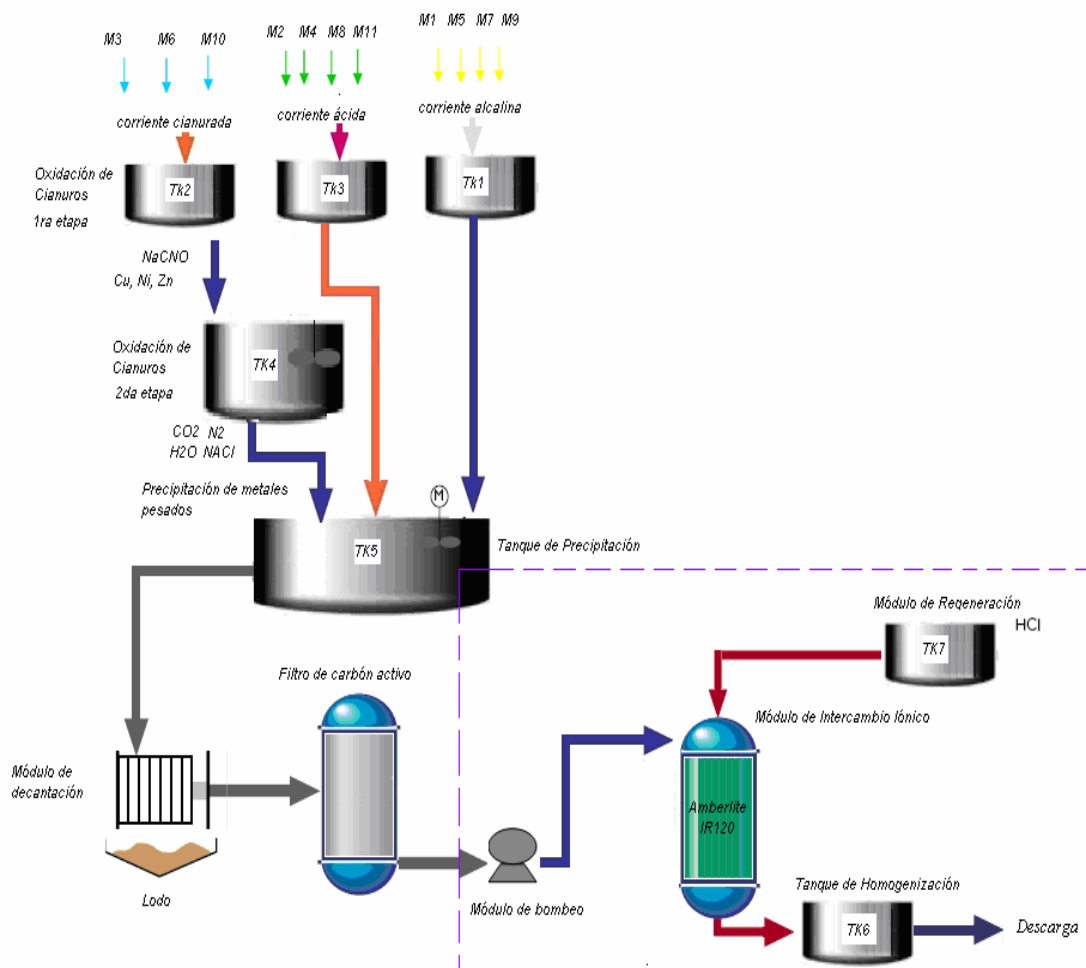
Muestra	Cianuros (ppm)	pH (Unidades de pH)	Grasas y Aceites (ppm)	Cobre (ppm)	Níquel (ppm)	Zinc (ppm)
M1	0	11,33	0	1,94	0,45	0,25
M2	0	6,98	0	2,42	2,20	35,48
M3	963,68	10,08	0	742,97	5,76	0,52
M4	0	2,75	0	2,60	1,80	2,36
M5	0	7,28	9,16	1,09	155,44	0,22
M6	132,44	9,39	0	0,26	3,43	0,16
M7	0	11,87	21,62	2,63	1,52	0,23
M8	0	3,10	0	16,75	1,26	2,30
M9	0	10,00	0	7449,57	40,08	60,79
M10	2472,78	10,27	0	2024,07	12,27	711,36
M11	0	6,67	9,69	1,60	1060,52	1309,66

Corrientes con Cianuros Corrientes Ácidas Corrientes Alcalinas

Es de suma importancia la separación de las corrientes que contienen cianuros de las ácidas por la posible formación del ácido cianhídrico y segregar las aguas cianuradas de las que contienen níquel debido a que pueden formar complejos cianurados que requieren tiempos mucho mayores para su tratamiento. De los resultados de la caracterización química¹⁷ se encontró un considerable contenido de cianuros, alta concentración de los metales cobre, níquel y zinc y la presencia de grasas y aceites en los vertimientos, por lo tanto se requiere un tratamiento primario, que podría ser la eliminación de los cianuros por oxidación con hipoclorito de sodio, seguida de una fase de precipitación de los metales para reducir su concentración a un máximo de 100 ppm, y finalmente proceder a tratar el efluente en la columna de intercambio iónico. El diseño del proceso global esta

planteado para tratar los vertimientos de un día de trabajo de la empresa Fantaxías, con un tiempo de operación de la sección galvánica de tres horas. Teniendo como base la anterior consideración y promediando los caudales obtenidos en cada uno de los puntos donde se realizó el muestreo¹⁷ (anexo 7), se obtienen los volúmenes para cada una de las nuevas corrientes: cianurada, alcalina y ácida, que corresponde a la capacidad de los tanques donde serán almacenadas; el volumen total de estas corrientes será el volumen a tratar en la columna de intercambio iónico. El proceso propuesto para el tratamiento de los vertimientos se esquematiza en la figura 28.

Figura 28. Proceso propuesto para el tratamiento de los vertimientos de la empresa Fantaxías



Módulo de oxidación de cianuros: El tratamiento de aguas con cianuro busca la completa destrucción de la molécula (NaCN), hasta nitrógeno (N₂) y bióxido de carbono (CO₂). En el tanque 2 se lleva a cabo la primera etapa de oxidación donde se convierte el cianuro a cianato. El tanque debe tener una capacidad mínima de 4.59 m³ para almacenar el volumen de las corrientes cianuradas, normalmente se utilizan tanques de acrílico para el manejo de estos efluentes. En el tanque 4 se realiza la segunda etapa de oxidación, donde el cianato se convierte en N₂ y CO₂.

Módulo de Precipitación: La neutralización debe transformar los metales pesados disueltos en hidróxidos metálicos poco solubles o en sales básicas, de modo que puedan ser eliminados de las aguas. El tanque 4 debe tener una capacidad mínima de 28 m³.

Módulo de Decantación: La decantación se logra haciendo circular el fluido por un sedimentador vertical donde la velocidad ascensional del efluente es inferior a la velocidad de sedimentación de los flóculos. En el fondo del sedimentador se van depositando los lodos, los cuales son evacuados periódicamente y conducidos a un depósito de almacenaje y espesado de lodos. Por la parte superior del sedimentador sale el agua ya clarificada y depurada.

Diseño del Equipo de Intercambio Iónico:

Bombeo de las aguas: Se seleccionó una bomba peristáltica para la impulsión del agua a tratar hacia el módulo de intercambio iónico.

Módulo de intercambio iónico: El diseño de la columna se realiza basado en los resultados del ensayo final de carga con la mezcla de los metales cobre, níquel y zinc. Dado que la amberlite IR-120 es más selectiva para níquel, para el diseño de la columna se tomó como base la capacidad y el punto de ruptura obtenidos en los

experimentos previos realizados con este metal. Las condiciones de operación obtenidas se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Condiciones de operación para la columna de intercambio iónico

Descripción	Valor
Concentración de Cu, Ni y Zn en el alimento (Kg/m ³)	0,1
Concentración máxima permisible de Ni según normatividad ambiental (mg/L)	2
Grado de utilización de la columna	0,197
Capacidad en Volumen de la Resina para Ni (mgNi/mL lecho)	18,23
Volumen a tratar por ciclo de operación (m ³)	28
Flujo de operación (m ³ /s)	0,003
Capacidad de ruptura requerida (Kg)	2,8
Velocidad Máxima por metro de lecho empacado (m ² /s)	0,03
* Volumen Empacado Efectivo Requerido(m ³)	0,15
*Volumen Total Empacado (m ³)	0,77
*Area Transversal de la Columna (m ²)	0.31
*Longitud del Lecho (m)	2.44
*Diámetro (m)	0.63
*Expansión del Lecho %	50
*Altura Total de la columna (m)	3.7

* Ecuaciones de diseño 4, 5, 6

Módulo de regeneración: Este módulo estará compuesto por un depósito de reactivo de 0.77 m³ de capacidad para albergar ácido clorhídrico al 10% v/v que será utilizado como regenerante.

Se puede concluir que para tratar un volumen de 28 m³ de vertimientos industriales debe realizarse en una columna de 0.64 m de diámetro y 3.9 m de altura, empacada con un lecho de 2.45 m de resina amberlite IR-120 y por la cual se haga fluir el efluente a una velocidad volumétrica de 3.9×10^{-3} m³/s. La altura de la columna incluye un fondo falso de 0.10 m, un lecho de grava de 0.15 m y un 50 % más que permite la expansión del lecho.

CONCLUSIONES

1. La resina catiónica ácida fuerte amberlite IR-120 permite una remoción del 100%, 99.81%, 99.80% para los metales Ni, Cu y Zn respectivamente, cuando el proceso se realiza a un pH entre 2.5-4.5.
2. El proceso de remoción de Cu, Ni y Zn mediante la amberlite IR-120, corresponde a un intercambio iónico que es bien descrito por la ley de acción de masas según los coeficientes de selectividad obtenidos $K_{Cu} = 1,87 \times 10^{-12}$, $K_{Ni} = 0$, $K_{Zn} = 2.25 \times 10^{-12}$, que se encuentran dentro del rango reportado por otros investigadores.
3. La amberlite IR-120 presenta una selectividad al tratar un efluente con una mezcla de metales así: Ni>Cu>Zn.
4. La elución de los metales Cu, Ni y Zn y la regeneración de la resina fue llevada a cabo con 18 BV de HCl al 10%, obteniendo un bajo volumen residual de regenerante con altas concentraciones de metales.
5. Se diseñó un equipo básico de intercambio iónico con una altura de 3.9 m y 0.64 m de diámetro conteniendo 2.45 m de altura de lecho empacado de resina Amberlite Ir 120 para tratar un volumen de vertimientos de 28 m³ diarios.

BIBLIOGRAFIA

Textos y enciclopedias

1. BDH. 'Productos y reactivos químicos'. Análisis & reactivos. (FOLLETO)
2. DOMIC, Esteban. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y Aplicaciones
3. DOW CHEMICAL COMPANY. Dowex Ion Exchange Resins – Technical Data
4. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY. Estados Unidos: John Wiley & Sons. 1969. Vol.7 p.693-728. Vol. 13. p.554-559.
5. GRIMSHAW, R. W; HARLAND, C. E. Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice: The Chemical Society, London. 1975. p. 65-88.
6. HELFFERICH, Friedrich. Ion Exchange: McGraw Hill Book Company, San Francisco. 1962
7. MARINSKY, Jacob A. Ion Exchange: Marcell Dekker, Vol. 2. New York. 1996
8. MICHALSON. "What's new, practical and important in ion exchange". Chemical engineering. Marzo 18 1963. p.163-182.
9. ULLMANN'S Encyclopedia Of Industrial Chemistry. Alemania. Quinta edición. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Vol. A14, A25. 1995.

Artículos de revistas

10. CASTRILLON, Leonor; MARAÑÓN, Elena. Ion Exchange of Rinse Water Generated in the Galvanizing Process: Water Environment Research, Vol. 77, No. 7, Noviembre 2005.
11. FETHIYE, Gode; TURKAN, Altun. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni (II), Pb (II) and Cd (II) form aqueous solution on Amberlite Ir 120 synthetic resin: Journal Science Direct. Agosto 2004.

12. LOZANO, Javier; ALGUACIL, Francisco. Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite Ir 120 resin: batch and continuous ion exchange modelling: Journal Science Direct. Febrero 2004.

13. VALVERDE, José; RODRIGUEZ, Juan. Ion Exchange Equilibria of Cu, Cd, Zn and H⁺ Ions on the Cationic Exchanger Amberlite Ir 120: Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 46, No. 6, 2001.

Tesis

14. CASTELLANOS O, Fabio; DIAZ O, Abelardo. Ensayos a Nivel Planta Piloto para la Producción de Resinas de Intercambio Iónico a Partir de Poliestireno Post – Consumo. Universidad Industrial de Santander. 2003.

15. CRISTANCHO P, Victor; PARADA S, Orlando. Recuperación por Intercambio Iónico de Oro, Plata y Cobre de Soluciones Cianuradas: Universidad Industrial de Santander, 1982.

16. DIAZ G, Javier; GERENA R, Jorge. Obtención de agua Potable a partir de Drenajes Ácidos de Minas mediante Etapas de Sedimentación, Filtración e Intercambio Iónico: Universidad Industrial de Santander, 2002.

17. GUERRERO G, Andrés; ROMERO C, Manuel. Evaluación de la Carga Contaminante de las Vertientes Líquidas de la Empresa Fantaxías Ltda: Universidad Industrial de Santander, 2006.

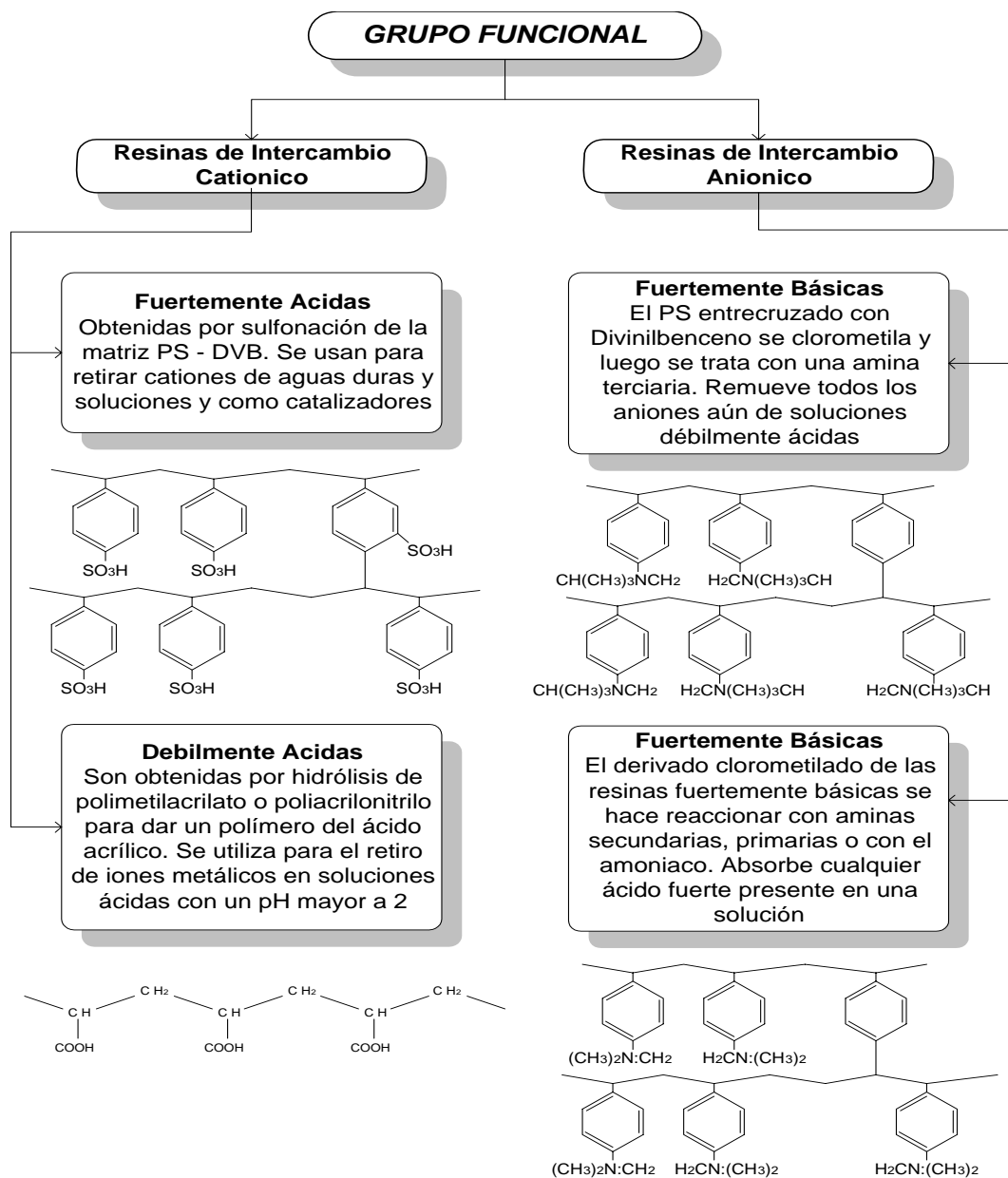
18. JINETE, Rafael E; SANTACRUZ J, Hugo. Recuperación de Cromatos de Aguas de Enfriamiento por intercambio Iónico: Universidad Industrial de Santander, 1974

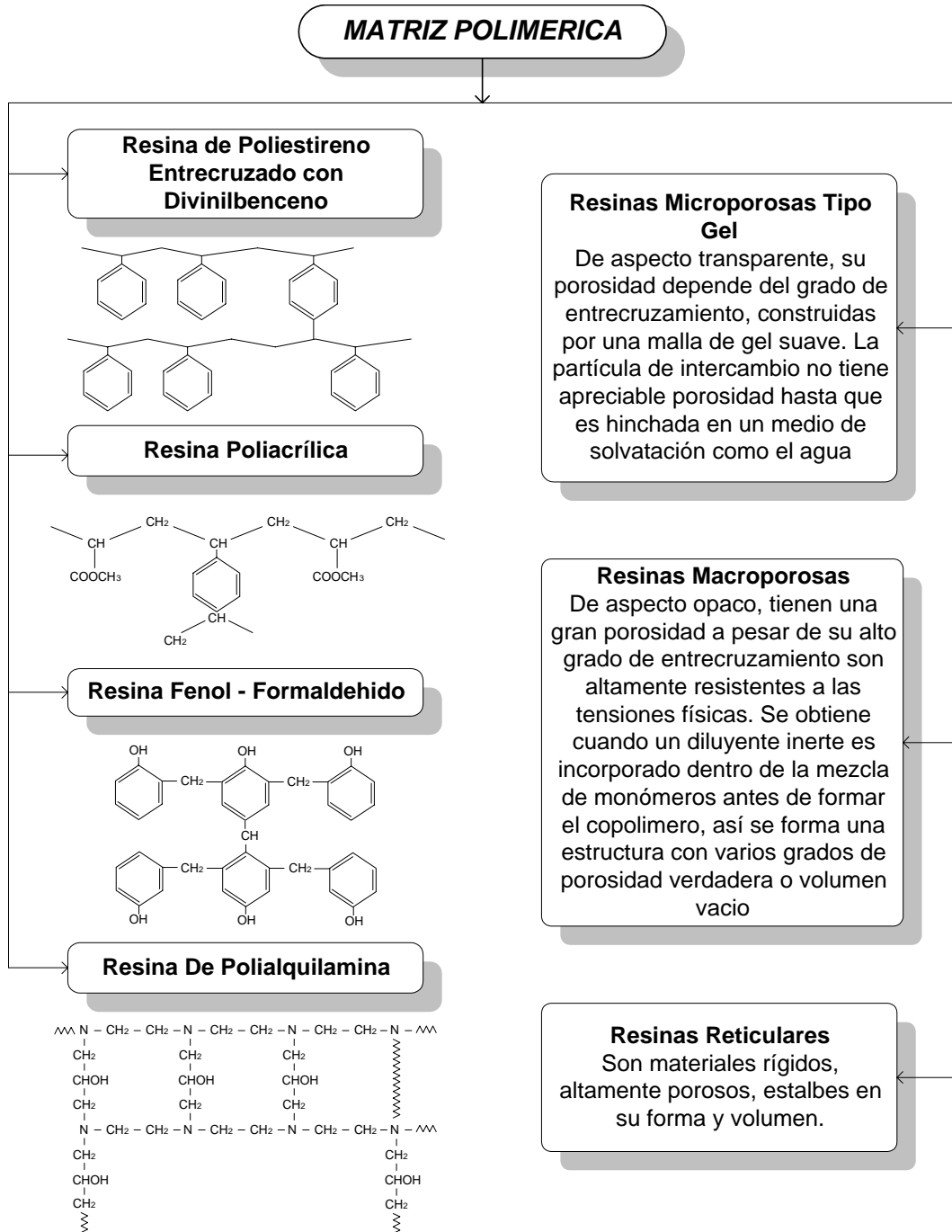
Páginas de Internet

19. http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/index.htm

ANEXOS

Anexo 1. Clasificación de las resinas de intercambio respecto al grupo funcional y matriz Polimérica





Anexo 2. Características Y Propiedades De Los Intercambiadores Iónicos

**CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS INTERCAMBIADORES
IÓNICOS USADOS SEGÚN SU FABRICANTE**

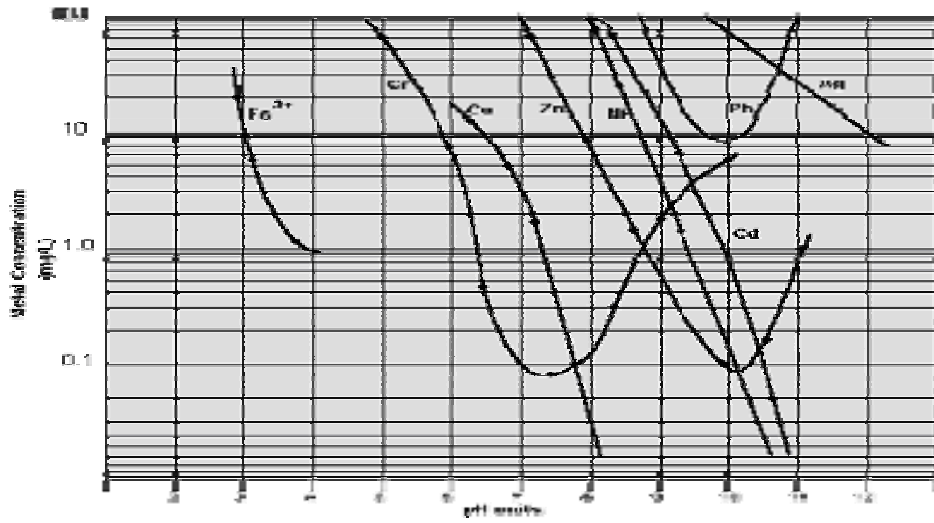
AMBERLITE IR-120

Estructura	Gel		
Matriz	Poliestireno		
Grupo Funcional	R-SO ₃ H		
Forma	Esferas Ámbar		
Forma Iónica Enviada	H ⁺		
Capacidad Total de Intercambio	1.9 eq/L o 4.9 eq/Kg		
Densidad	1.26 g/mL		
Tamaño de Partícula	0.3 – 1.2 m.m.		
Temperatura de Operación	140 °C máx.		
Regenerante	H ₂ SO ₄	HCl	
Concentración de Regenerante	5%	10%	
Rango de operación de pH	0 -14		

LEWATIT TP-207

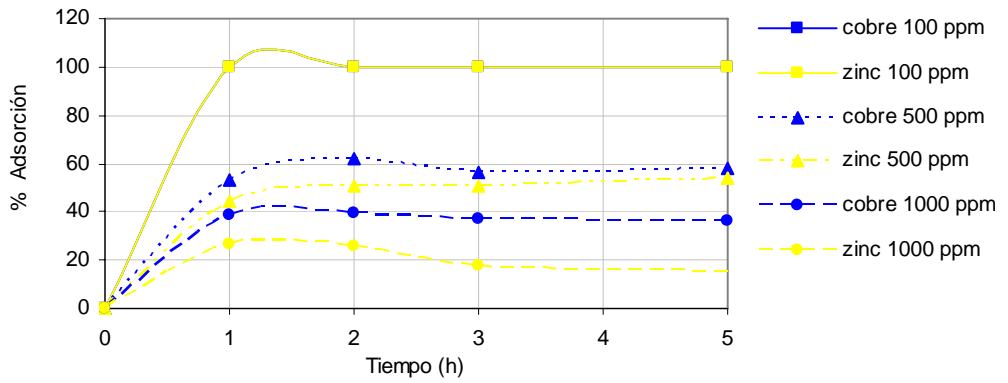
Estructura	Macroporosa		
Matriz	Poliestireno		
Grupo Funcional	Acido Iminodiacético		
Forma	Esferas beige opaco		
Forma Iónica Enviada	Na ⁺		
Capacidad Total de Intercambio	2.2 eq/L		
Densidad	1.17 g/mL		
Tamaño de Partícula	0.4 – 1.25 m.m.		
Temperatura de Operación	80 °C máx.		
Regenerante	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
Concentración de Regenerante	7.5%	10%	12%
Rango de Operación	1.5-9		

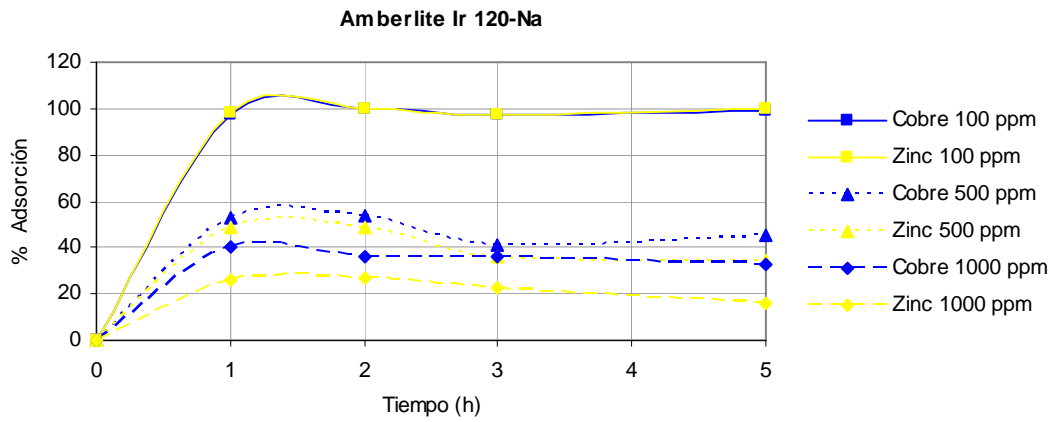
Anexo 3. Curvas de Solubilidad



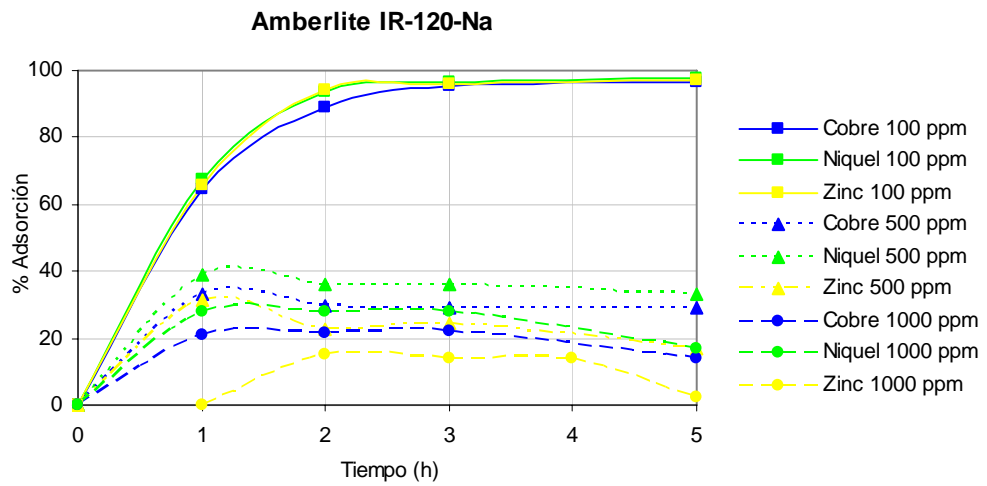
**Anexo 4. Efecto del tiempo sobre el intercambio para la mezcla Cu-Zn
Amberlite IR120-H y Amberlite Ir 120-Na**

Amberlite Ir 120-H

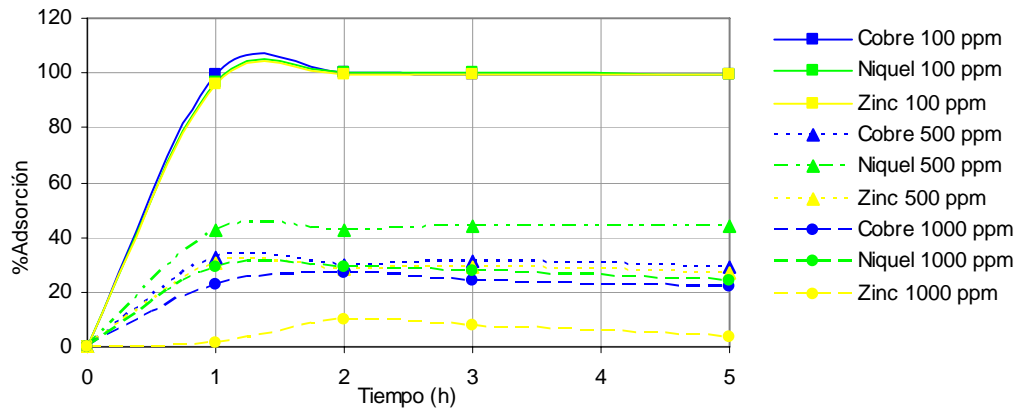




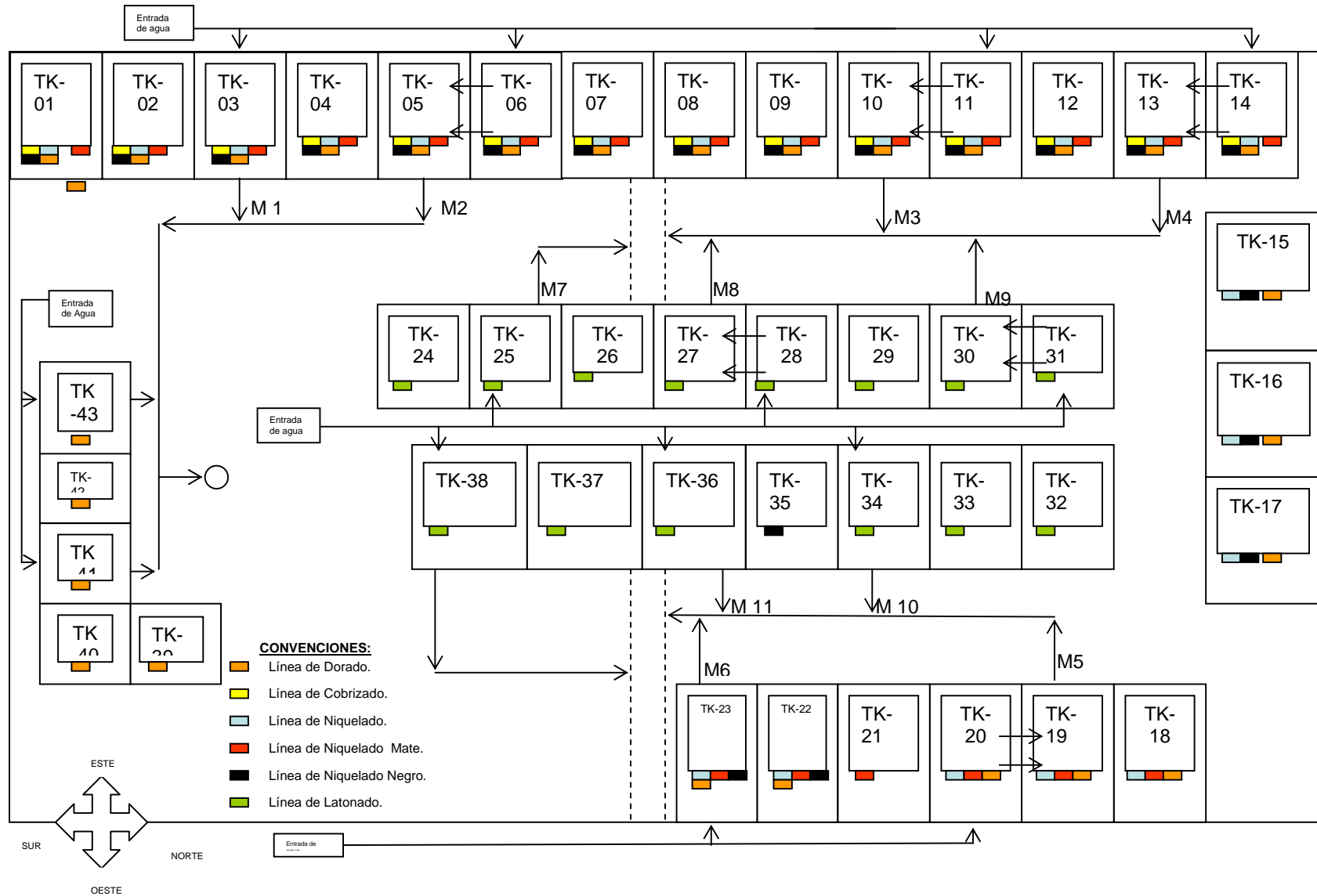
Anexo 5. Efecto del tiempo sobre el intercambio para la mezcla Cu-Ni-Zn
Amberlite IR120-H y Amberlite Ir 120-Na



Amberlite IR-120-H



Anexo 6. Plano General de la Empresa Fantasías Ltda. y puntos de muestreo seleccionados para la caracterización



Nomenclatura utilizada en el Plano

TK-1=Tanque No.1. (Y así para los demás tanques.)

M0: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente a la desembocadura de todos los enjuagues.

M1: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al primer enjuague después del baño de desengrase por ultrasonido y al de desengrase químico de la primera línea de desengrasado.

M2: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al segundo enjuague después del baño de desengrase por ultrasonido y al de desengrase químico de la segunda línea de desengrasado.

M3: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al primer enjuague después del baño de cobre de la primera línea de Cobrizado.

M4: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al segundo enjuague después del baño de cobre de la primera línea de Cobrizado.

M5: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al primer enjuague después del baño de níquel.

M6: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al segundo enjuague después del baño de níquel.

M7: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al enjuague después del baño de desengrase químico de la segunda línea de desengrasado.

M8: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al primer enjuague después del neutralizado de la segunda línea de Cobrizado.

M9: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al enjuague después del baño de cobre de la segunda línea de Cobrizado.

M10: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al enjuague después del baño de latón.

M11: Punto de muestreo (vertimiento) correspondiente al enjuague después del baño de níquel negro.

Anexo 7. Caudales y masas de los diferentes puntos de vertimientos para los diferentes días de muestreo.

Punto de Muestra	14 de Julio		19 de Julio		22 de Julio		26 de Julio		1 de Agosto		3 de Agosto		22 de Agosto		24 de Agosto	
	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)	Promedio Caudales (ml/s)	Promedio Carga (kg)
M1	320,82	20,45	285,15	15,73	300,67	17,35	264,74	12,30	290,87	16,65	311,20	19,40	280,22	15,32	265,48	13,83
M2	277,20	18,31	158,48	9,27	247,20	15,32	301,26	20,04	247,50	16,63	203,65	14,53	281,47	19,45	195,66	12,34
M3	182,15	17,55	201,27	19,73	163,56	15,28	180,62	17,50	207,03	20,53	190,84	18,64	185,25	18,22	173,92	16,78
M4	252,80	20,40	198,93	15,97	247,83	18,96	268,41	22,42	239,39	18,72	193,57	15,09	229,20	17,87	210,58	17,54
M5	327,42	18,61	342,88	19,46	253,14	16,05	273,48	17,03	302,95	18,49	286,14	17,58	271,92	16,50	353,80	20,90
M6	194,66	17,10	228,29	20,27	183,90	16,90	225,33	18,94	235,27	21,29	163,95	15,05	258,32	23,36	204,73	18,52
M7	252,00	15,50	311,32	20,12	289,36	18,46	277,45	16,09	282,74	16,56	210,35	12,55	299,28	19,21	244,09	13,98
M8	260,33	15,74	332,46	20,14	355,00	22,57	300,34	18,98	285,72	18,47	233,38	12,57	250,79	14,50	310,27	19,74
M9	265,89	19,63	240,56	16,77	235,53	16,48	200,14	13,87	156,40	11,96	220,45	14,23	250,32	17,45	227,46	15,96
M10	208,04	11,17	251,00	11,50	481,87	16,32	365,53	14,32	118,00	9,73	180,40	10,65	300,67	13,46	328,15	13,47
M11	328,67	21,64	247,49	17,33	273,28	19,00	335,48	22,18	368,27	24,45	221,00	12,97	286,92	20,93	410,00	25,97

Anexo 8. Curva de ruptura para Cobre

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	120.0704	0	0	0	0
20	120.0704	0,1453831	0,00121082	0,01453831	0,9523
40	120.0704	0,34184676	0,00284705	0,17819253	1,9046
60	120.0704	0,69548134	0,00579228	0,35062213	2,8569
80	120.0704	1,77603143	0,01479158	0,70697446	3,8092
100	120.0704	5,65602837	0,04710593	1,69678524	4,7615
120	120.0704	15,9131206	0,13253156	4,06617446	5,7138
140	120.0704	27,4379433	0,22851542	7,40499858	6,6661
160	120.0704	28,1428571	0,23438626	9,9972309	7,6184
180	120.0704	29,0952381	0,24231811	12,1192317	8,5707
200	120.0704	32,6584507	0,27199413	14,1731536	9,523
220	120.0704	42,3415493	0,35263929	16,7339168	10,4753
240	120.0704	43,8136456	0,36489957	18,9905609	11,4276
260	120.0704	47,1232179	0,39246316	21,1546114	12,3799
280	120.0704	51,9668737	0,43280329	23,3554873	13,3322
300	120.0704	74,7412008	0,62247803	26,7812016	14,2845
320	120.0704	86,1283644	0,71731541	30,4903992	15,2368
340	111.8918	102,342342	0,91465378	34,7169841	16,1891
360	111.8918	106,396396	0,95088567	38,6991737	17,1414
380	111.8918	110,900901	0,99114332	42,4992646	18,0937

Flujo 85 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	0	0	0	0	0
2	96,2937743	4,20214008	0,04363875	4,20214008	0,2353
20	96,2937743	8,75389105	0,09090817	9,17410506	0,4706
40	96,2937743	11,1862745	0,1161682	10,1801898	0,7059
60	96,2937743	11,6764706	0,12125883	10,6789501	0,9412
80	97,266537	12,3627451	0,12710173	11,0998988	1,1765
100	106,142285	16,0590631	0,15129751	12,0917317	1,4118
120	106,142285	21,6598778	0,20406455	13,6864227	1,6471
140	106,142285	30,5117108	0,28746047	16,0900353	1,8824
160	106,142285	36,8954576	0,34760376	18,6907131	2,1177
180	108,146293	40,5125594	0,37460886	21,1153627	2,353
200	108,146293	48,5796593	0,44920319	23,8617923	2,5883
220	108,146293	50,4480652	0,46647984	26,2787262	2,8236
240	108,146293	52,4847251	0,48531229	28,4625595	3,0589
260	108,146293	52,661827	0,48694991	30,3240416	3,2942
280	108,146293	53,2667877	0,49254382	31,9628092	3,5295
300	108,146293	54,476709	0,50373164	33,4637358	3,7648

320	108,146293	59,0139141	0,54568597	35,060622	4,0001
340	114,937759	66,8049793	0,58122744	36,9279371	4,2354
360	114,937759	69,3983402	0,60379061	38,7318484	4,4707
380	114,937759	75,6224066	0,65794224	40,6734567	4,706
400	114,937759	81,7427386	0,71119134	42,7269208	4,9413
420	109,751037	86,9294606	0,79206049	44,8318036	5,1766
440	109,751037	86,9294606	0,79206049	46,7453335	5,4119
460	112,879418	92,0893971	0,81582098	48,7168145	5,6472
470	112,879418	109,760915	0,97237315	52,3509638	5,8825
480	112,879418	112,879418	1	55,9636278	6,1178

Anexo 9. Curva de ruptura para Níquel

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	0	0	0	0	0
2	109,60961	0,16339869	0,00149073	0,16339869	0,9523
20	109,60961	1,4379085	0,01311845	1,45424837	1,9046
40	109,60961	2,62762763	0,0239726	2,040938	2,8569
60	109,60961	4,87987988	0,04452055	2,98725196	3,8092
80	112,612613	8,07057057	0,07166667	4,25808161	4,7615
100	112,612613	12,3873874	0,11	5,88394277	5,7138
120	94,5945946	16,2852113	0,17215795	7,61748752	6,6661
140	94,5945946	20,6866197	0,21868712	9,4845064	7,6184
160	94,5945946	23,2645875	0,24593993	11,2070165	8,5707
180	94,5945946	34,582495	0,36558638	13,8042919	9,523
200	94,5945946	37,0975855	0,39217448	16,1336213	10,4753
220	94,5945946	42,5469484	0,44978203	18,5348328	11,4276
240	106,271777	51,3937282	0,48360656	21,2730741	12,3799
260	106,271777	62,42741	0,58743169	24,4387923	13,3322
280	106,271777	71,1382114	0,66939891	27,7744651	14,2845
300	115,658363	94,3670151	0,81591173	32,2139684	15,2368
320	115,658363	97,2706156	0,84101671	36,2800088	16,1891
340	139,285714	119,047619	0,85470085	41,1486918	17,1414
360	139,285714	125	0,8974359	45,8070978	18,0937
380	139,285714	136,904762	0,98290598	50,6017117	19,046
400	128,571429	126,678877	0,98528015	54,40557	19,9983

Flujo: 85 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	0	0	0	0	0
2	109,60961	1,4379085	0,01311845	1,4379085	0,2353
20	90	11,9521912	0,13280212	12,0959821	0,4706
40	90	13,6122178	0,15124686	12,8540999	0,7059

60	90	15,4494382	0,17166042	13,7192127	0,9412
80	90	17,088015	0,18986683	14,5614133	1,1765
100	90	19,8970037	0,22107782	15,6285314	1,4118
120	90	20,7055215	0,23006135	16,4746964	1,6471
140	90	22,2392638	0,24710293	17,298206	1,8824
160	90	26,0736196	0,28970688	18,3951327	2,1177
180	90	36,809816	0,40899796	20,4412086	2,353
200	90	44,4785276	0,49420586	22,8449405	2,5883
220	90	47,5460123	0,52828903	25,0904925	2,8236
240	90	50,6134969	0,56237219	27,2174095	3,0589
260	90	56,2372188	0,62485799	29,4497026	3,2942
280	90	63,9059305	0,71006589	31,9108617	3,5295
300	90	69,0184049	0,76687117	34,3846979	3,7648
320	92,5	75	0,81081081	36,9231543	4,0001
340	92,5	75	0,81081081	39,1629687	4,2354
360	92,5	78,125	0,84459459	41,327526	4,4707
380	90	81,25	0,90277778	43,4287089	4,706
400	90	81,25	0,90277778	45,3197734	4,9413
420	90	81,25	0,90277778	47,0307366	5,1766
440	90	81,25	0,90277778	48,5861577	5,4119
460	90	84,375	0,9375	50,1421943	5,6472
470	90	87,5	0,97222222	52,7987433	5,8825

Anexo 10. Curva de ruptura para Zinc

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	0	0	0	0	0
2	105,428705	0,46516659	0,00441214	0,46516659	0,9523
20	105,428705	0,72777522	0,00690301	0,77429188	1,9046
40	105,428705	1,87125749	0,01774903	1,32277468	2,8569
60	105,428705	3,03721209	0,02880821	1,89425382	3,8092
80	107,758621	5,31512116	0,04932432	2,74947065	4,7615
100	115,913327	11,1492281	0,0961859	4,42942215	5,7138
120	115,913327	20,5831904	0,17757398	7,12171686	6,6661
140	115,913327	24,8100956	0,21404006	9,6486281	7,6184
160	115,913327	42,8816467	0,36994578	13,8027554	8,5707
180	112,418453	44,5969125	0,39670456	17,2243284	9,523
200	112,418453	46,4551172	0,41323391	20,1474073	10,4753
220	112,418453	49,3138937	0,43866369	22,7989061	11,4276
240	112,418453	51,4937107	0,4580539	25,1901398	12,3799
260	123,163354	59,5518868	0,48351953	27,8333511	13,3322
280	123,163354	68,9858491	0,56011668	30,7728152	14,2845
300	119,922213	76,6509434	0,63917219	33,8313571	15,2368
320	119,922213	81,3679245	0,67850586	36,8023926	16,1891

340	119,922213	92,2300082	0,76908194	40,0628406	17,1414
360	119,922213	106,657049	0,88938526	43,7625188	18,0937
380	119,922213	113,870569	0,94953692	47,4524162	19,046
400	119,922213	119,023083	0,99250239	51,0309495	19,9983
410	119,922213	119,456858	0,99611953	55,613456	20,9506

Flujo: 85 BV/h

BV	Concentración Inicial Co (ppm)	Concentración Final C (ppm)	C/Co	Concentración Final promedio	Tiempo (horas)
0	0	0	0	0	0
2	135,970857	4,99890134	0,03676451	4,99890134	0,2353
20	135,970857	9,6407383	0,07090298	10,1406284	0,4706
40	135,970857	10,2587343	0,07544804	10,1996814	0,7059
60	135,970857	13,2663151	0,09756734	11,2218926	0,9412
80	123,263301	16,9857675	0,13780069	12,6628614	1,1765
100	123,263301	29,9474754	0,24295533	16,1197842	1,4118
120	123,263301	37,8685191	0,30721649	19,7445733	1,6471
140	123,263301	39,5749625	0,32106038	22,5774861	1,8824
160	125,466611	52,4382295	0,41794569	26,310079	2,1177
180	125,466611	54,2157966	0,43211334	29,4107143	2,353
200	125,466611	56,4081294	0,44958678	32,1104558	2,5883
220	122,355869	60,555786	0,49491525	34,6963949	2,8236
240	122,355869	61,1779345	0,5	36,9031899	3,0589
260	122,355869	62,2148486	0,50847458	38,8502405	3,2942
280	122,355869	62,9061247	0,51412429	40,568518	3,5295
300	122,355869	68,4363335	0,55932203	42,4263724	3,7648
320	122,355869	73,9665422	0,60451977	44,397633	4,0001
340	122,355869	77,7685608	0,63559322	46,3606287	4,2354
360	111,742424	83,3333333	0,74576271	48,4146679	4,4707
380	111,742424	87,1212121	0,77966102	50,4518544	4,706
400	111,742424	94,6969697	0,84745763	52,6641102	4,9413
420	113,636364	100,378788	0,88333333	54,9362377	5,1766
440	113,636364	102,272727	0,9	57,0878963	5,4119
460	113,636364	113,636364	1	59,5465253	5,6472

Anexo 11. Curva de elución para cobre

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0		0
2	6666,666667	542,8672105	61,0288958	6667,1646
4	1600	130,2881305	14,646935	4133,64205
6	1266,666667	103,14477	11,5954902	3178,01513
8	366,6666667	29,85769658	3,35658927	2475,18486

10	117,5	9,568034586	1,07563429	2003,64964
12	75,83333333	6,17511452	0,69420369	1682,34787
14	50,83333333	4,13936248	0,46534533	1449,27491
16	25,83333333	2,103610441	0,23648697	1271,34495
18	2,583333333	0,210361044	0,0236487	1130,37146
		Total	93,1232293	

Flujo: 85 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0		0
2	3429,577465	279,2707727	32,4542528	3429,83362
4	2371,478873	193,1097181	22,441416	2900,74481
6	1282,570423	104,4398141	12,1370242	2361,38528
8	689,6869245	56,16126253	6,52653979	1943,47357
10	413,9042357	33,70425568	3,91679524	1637,56589
12	436,9244936	35,57879715	4,13463702	1437,46443
14	171,0865562	13,93159223	1,61900012	1256,55513
16	167,4033149	13,63166559	1,58414544	1120,41271
18	141,6206262	11,53217914	1,34016264	1011,65921
20	53,2228361	4,333939885	0,5036502	915,815972
22	26,61141805	2,166969943	0,2518251	834,979375
24	12,79926335	1,042245059	0,12112003	766,464446
26	3,591160221	0,29242847	0,03398332	707,781906
28	2,742173112	0,22329538	0,02594931	657,42194
30	1,674033149	0,136316656	0,01584145	613,705421
32	1,47145488	0,119820691	0,01392445	575,440805
		Total	87,1202671	

Anexo 12. Curva de elución para Níquel

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0	0	0
2	6272,40143	510,76216	68,7933152	6272,86992
4	1182,7957	96,3151503	12,9724537	3727,87698
6	412,18638	33,5643705	4,52070357	2622,65704
8	304,659498	24,8084478	3,3413896	2043,16335
10	129,928315	10,5800733	1,42500439	1660,51828
12	156,810036	12,769054	1,71983288	1409,90219
14	67,2043011	5,47245172	0,73707123	1218,08892
16	10,0174216	0,81571946	0,10986727	1067,08008
18	6,67828107	0,54381297	0,07324485	949,257713
		Total	93,6928828	

Flujo: 85 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0	0	0
2	5600	456,008457	38,7965906	5600,41827
4	2279,79275	185,643709	15,7943189	3940,19065
6	1295,33679	105,47938	8,97404483	3058,60494
8	900	73,2870734	6,23516635	2518,97051
10	634,715026	51,6848963	4,39728197	2142,1289
12	518,134715	42,1917521	3,58961793	1871,46965
14	401,554404	32,6986079	2,7819539	1661,48604
16	262,305699	21,3595745	1,81724408	1486,59095
18	191,062176	15,5582086	1,32367161	1342,64489
20	147,668394	12,0246494	1,02304111	1223,14835
22	173,57513	14,134237	1,20252201	1127,73378
24	82,9015544	6,75068034	0,57433887	1040,66494
26	69,9481865	5,69588654	0,48459842	965,994823
28	55,6994819	4,53561335	0,38588393	900,974025
30	45,3367876	3,69177831	0,31409157	843,931768
32	16,8393782	1,37123194	0,11666258	792,238572
		Total	87,8110287	

Anexo 13. Curva de elución para Zinc

Flujo: 21 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0	0	0
2	4257,79849	346,712879	46,8023403	4258,11651
4	1837,16075	149,60015	20,1943382	3047,70724
6	723,729993	58,9333924	7,95534534	2273,06618
8	584,551148	47,6000477	6,42547123	1850,94833
10	294,01531	23,9416907	3,23185904	1539,56612
12	344,467641	28,0500281	3,78643841	1340,38733
14	163,535143	13,31668	1,79760207	1172,26733
16	168,519183	13,7225308	1,85238736	1046,80039
18	152,384367	12,4086714	1,67503113	947,422095
20	110,702761	9,01453485	1,21686085	863,750988
		Total	94,9376739	

Flujo: 85 BV/h

BV	Concentración del efluente eluido	mg	% Recuperación	Concentración Promedio (ppm)
0	0	0	0	0
2	2153,30052	175,343437	23,1459362	2153,46135
4	1153,17414	93,9030644	12,3955271	1653,36081
6	757,134537	61,6535271	8,13847741	1354,63757
8	698,893419	56,9109481	7,51244069	1190,71458
10	589,171975	47,976322	6,33303934	1070,41486
12	429,936306	35,0097485	4,62140708	963,673788
14	417,536534	34,0000341	4,48812132	885,658636
16	448,189315	36,4960925	4,8176096	830,979155
18	414,967967	33,7908754	4,46051166	784,759133
20	317,747539	25,874208	3,41548436	738,060347
22	281,557614	22,9272595	3,02647703	696,562011
24	206,282571	16,7976066	2,21734178	655,706675
26	179,819453	14,6427127	1,93288839	619,100998
28	72,7417487	5,92336653	0,78190473	580,075726
30	88,8462652	7,23475862	0,955013	547,327537
32	46,142154	3,75735937	0,49598435	516,003666
34	26,9614939	2,19547665	0,28981046	487,236598
36	8,86653156	0,72200239	0,0953068	460,66052
38	4,52374059	0,36836857	0,04862592	436,653339
		Total	89,1719072	