



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE MÁSTER

Máster en Ingeniería Química

**RECUPERACIÓN Y VALORIZACIÓN DE METALES MEDIANTE
RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO A PARTIR DE RESIDUOS
SÓLIDOS URBANOS DE INCINERACIÓN**



Memoria y Anexos

Autor: Jennifer Bernal Sánchez
Director: César Alberto Valderrama Ángel
Departamento: EQ – Departamento de Ingeniería Química
Co-Director: Mònica Reig i Amat; Xanel Vecino Bello
Convocatoria: Enero 2019

Resum

Les cendres de fons constitueixen un dels principals subproductes generats a partir de la incineració de residus sòlids urbans.

L'anàlisi de la composició d'aquestes cendres mostra una gran combinació d'elements metàl·lics i no metàl·lics. Degut al seu alt valor afegit, l'objectiu d'aquest treball es estudiar la viabilitat de la recuperació de certs metalls, concretament de Cu, Zn y Au.

Per això, es realitza un procés de lixiviació mitjançant tres dissolvents diferents (H_2SO_4 , HCl y $Na_2S_2O_3$). Per a la recuperació de Cu i Zn s'utilitza resina d'intercanvi iònic Purolite S 940, mentre que per a l'adsorció s'utilitza la resina Aurix 100.

En primer lloc, es realitza un procés en discontinu (batch), on s'analitza l'adsorció i desorció de metalls en funció del pH obtenint un percentatge d'extracció de Cu i Zn d'aproximadament el 100% als dos primers lixiviats àcids (H_2SO_4 , HCl) per valors de pH entre 4 y 5 després de 24 hores de contacte amb les resines. Per altra banda, el lixiviat format per tiosulfat de sodi permet obtenir uns valors d'extracció d'Au del 62% quan es treballa a un pH=9.

Per últim, es du a terme un procés en continu (columna) amb l'objectiu de recuperar Cu i Zn a partir dels lixiviats formats per H_2SO_4 i HCl i avaluant la capacitat d'adsorció, desorció i factor de concentració. Els millors resultats s'obtenen amb el lixiviat de H_2SO_4 , que permet recuperar un 80% de Cu i un 20% de Zn, aproximadament.

Resumen

Las cenizas de fondo constituyen uno de los principales subproductos generados a partir de la incineración de residuos sólidos urbanos.

El análisis de la composición de estas cenizas muestra una gran combinación de elementos metálicos y no metálicos. Debido a su alto valor añadido, el objetivo de este trabajo consiste en estudiar la viabilidad de la recuperación de ciertos metales, más concretamente de Cu, Zn y Au.

Para ello, se realiza un proceso de lixiviación mediante el empleo de tres disolventes distintos (H_2SO_4 , HCl y $Na_2S_2O_3$). Para la recuperación de Cu y Zn se utiliza la resina de intercambio iónico Purolite S 940, mientras que para la adsorción de Au se utiliza la resina Aurix 100.

En primer lugar, se realiza un proceso en discontinuo (batch), donde se analiza la adsorción y desorción de metales en función del pH, obteniendo un porcentaje de extracción de Cu y Zn de alrededor del 100% en los dos lixiviados ácidos (H_2SO_4 , HCl) para valores de pH entre 4 y 5 tras 24 horas de contacto con las resinas. Por otra parte, el lixiviado formado por tiosulfato de sodio permite obtener unos valores de extracción de Au del 62,5% cuando se trabaja a un pH=9.

Por último, se lleva a cabo un proceso en continuo (columna) con el fin de recuperar Cu y Zn a partir de los lixiviados formados por H_2SO_4 y HCl evaluando la capacidad de adsorción, desorción y factor de concentración. Los mejores resultados se consiguen con el lixiviado de H_2SO_4 , el cual permite recuperar el 80% de Cu y 20% de Zn, aproximadamente.

Abstract

Background ashes are one of the main by-products generated from the municipal solid waste incinerations.

The analysis of the composition of ashes shows a great combination of metallic and non-metallic elements. Due to its high added value, the objective of this work is to study the viability of the recovery of certain metals, specifically Cu, Zn and Au.

For that purpose, a leaching process is performed using three different solvents (H_2SO_4 , HCl and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). For the recovery of Cu and Zn, Purolite S 940 ion exchange resin is used, while the Aurix 100 resin is used for gold adsorption.

First of all, a discontinuous process is performed (batch), where the adsorption and desorption of metals is analysed according to the pH, obtaining a percentage of Cu and Zn extraction of already 100% in the first two leachate acids for pH values between 4 and 5 after 24 hours of contact with the resins. Moreover, the leachate formed by sodium thiosulfate allows obtaining extraction values of Au of 62,5% working at pH=9.

Finally, a continuous process (column) is done with the aim of recovering Cu and Zn from the leachates formed by H_2SO_4 and HCl and evaluating the adsorption, desorption and concentration factor capacity. The best results are obtained with the leachate of H_2SO_4 , which allows 80% Cu and 20% Zn to be recovered approximately.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi gratitud a los profesores José Luis Cortina y César Alberto Valderrama por ofrecerme la oportunidad de trabajar en este proyecto y desarrollar así mi Trabajo de Fin de Máster. También me gustaría agradecer la dedicación, paciencia y apoyo diario en el laboratorio durante varios meses a las co-directoras de este proyecto, Xanel Vecino Bello y Mònica Reig i Amat.

Además, agradecer a Carlos, Misael, Laia, Bea, Piro, Mario, Julián, Rosa y Gabriel por las historias y los buenos momentos compartidos en el laboratorio durante estos meses.

Por último, dar las gracias a Sergio, por apoyarme y animarme a continuar en los momentos más duros, y especialmente, a mis padres por permitirme realizar estos estudios y continuar así mi formación académica.





Índice

RESUM	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
AGRADECIMIENTOS	7
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. Objetivos del trabajo	14
1.2. Alcance del proyecto	14
2. ESTADO DEL ARTE	15
2.1. La incineración de residuos	15
2.2. Problema ambiental	18
2.3. Recuperación de metales a partir de cenizas de fondo.....	21
2.3.1. Lixiviación	21
2.3.2. Intercambio iónico	25
2.3.3. Extracción líquido-líquido	28
2.3.4. Separación de cobre y zinc mediante intercambio iónico	29
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1. Esquema general del proceso	31
3.2. Homogeneización de las cenizas	31
3.3. Lixiviación.....	34
3.3.1. Preparación de los lixiviados.....	34
3.3.2. Eliminación de hierro y aluminio	36
3.4. Resinas de intercambio iónico.....	37
3.4.1. Elección de las resinas.....	37
3.4.2. Acondicionamiento de las resinas	38
3.5. Proceso de intercambio iónico.....	39
3.5.1. Proceso discontinuo – Batch.....	39
3.5.2. Proceso continuo – Columna.....	40
3.6. Técnicas de análisis.....	48
3.6.1. Difracción de rayos X (XRD)	48
3.6.2. Digestión por ondas microondas (MW)	48

3.6.3.	Espectrometría de masas y de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, ICP-OES).....	49
3.6.4.	Espectroscopía de absorción atómica (AAS).....	50
3.6.5.	Espectrofotometría UV-Visible (UV-Vis)	50
3.6.6.	Microscopio electrónico de barrido y de emisión de campo (SEM, FE-SEM)	51
4.	RESULTADOS	53
4.1.	Caracterización de las cenizas iniciales.....	53
4.1.1.	MW e ICP-MS, ICP-OES.....	53
4.1.2.	SEM, FE-SEM.....	54
4.1.3.	Análisis de la humedad.....	55
4.2.	Lixiviación	55
4.2.1.	Preparación de los lixiviados	55
4.2.2.	MW e ICP-MS, ICP-OES.....	55
4.2.3.	SEM, FE-SEM.....	57
4.2.4.	XRD.....	60
4.2.5.	Eliminación de hierro y aluminio.....	61
4.3.	Proceso de intercambio iónico discontinuo (Batch)	62
4.3.1.	ICP-MS e ICP-OES.....	63
4.3.2.	Capacidad de adsorción/desorción y factor de concentración	66
4.4.	Proceso de intercambio iónico continuo (Columna).....	69
4.4.1.	Determinación del “bed volumen” y la porosidad	69
4.4.2.	Columna intercambio iónico de H ₂ SO ₄	70
4.4.3.	Columna intercambio iónico de HCl.....	75
	CONCLUSIONES	80
	BIBLIOGRAFÍA	82





1. Introducció

1.1. Objectivos del trabajo

- Determinar la composició de las cenizas de fondo procedentes de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU).
- Estudiar el proceso de lixiviación de las cenizas de fondo mediante tres disolventes (ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl) y tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)).
- Determinar el pH óptimo de adsorción en el proceso discontinuo con dos resinas diferentes, Purolite S 940 y Aurix 100, para la recuperación de Cu, Zn y Au.
- Evaluar la adsorción, elución y factor de concentración de los metales procedentes de los RSU en el proceso continuo (Cu y Zn).

1.2. Alcance del proyecto

El presente proyecto permite estudiar el proceso de recuperación de metales, centrándose en cobre, zinc y oro, a partir de residuos sólidos urbanos de incineración de la ciudad de Barcelona y mediante un proceso de intercambio iónico con resinas.

Se realizará un proceso en discontinuo (batch) para poder establecer las mejores condiciones de operación para después poder trabajar con las condiciones óptimas en un proceso continuo (columna).

2. Estado del arte

2.1. La incineración de residuos

El aumento de la cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU) generados por el aumento de bienes ha llevado al desarrollo de técnicas para la recuperación energética y de material. La incineración de los residuos, que se lleva a cabo en las plantas denominadas “Waste-to-Energy (WTE)”, permite reducir su masa y su volumen en un 70% y 90%^{1,2}, respectivamente, aprovechando al mismo tiempo la energía que se genera en dicho proceso para producir electricidad y/o calor.

La generación mundial de RSU es significativamente amplia; en 2012, la producción de estos residuos era de aproximadamente 1,3 billones de toneladas y se espera que aumente hasta 2,2 billones de toneladas para el año 2025¹.

En el año 2006 había 200 plantas WTE operando en 14 países de Europa, gestionando aproximadamente el 23% de los RSU de estos países³, mientras que, según la Asociación Internacional de Residuos Sólidos (ISWA, siglas en inglés), en 2013 ya había 459 plantas incineradoras en 28 países de la Unión Europea y unas 200 repartidas en otros países como Estados Unidos y la zona suroeste de Asia². Estas cifras han seguido aumentando, en el año 2015 existían aproximadamente 1000 plantas WTE en más de 40 países en todo el mundo⁴.

A nivel nacional, en el año 2017 España contaba con 11 incineradoras en funcionamiento en siete comunidades autónomas (Palma de Mallorca, Tenerife, Girona, Lleida, Tarragona, dos en Barcelona, A Coruña, Bilbao, Madrid y Melilla)^B.

Los RSU están formados por una gran variedad de constituyentes, incluyendo comida, plásticos, papeles, metales, vidrios y tejidos, la cantidad de cada uno varía de acuerdo con los hábitos de cada cultura, políticas ambientales y legislación sobre la gestión de los residuos¹.

Aunque depende de varios factores como las características de los propios RSU, el tipo de horno o la eficiencia del proceso, puede establecerse que, aproximadamente, el 80-85% de las cenizas de incineración son cenizas de fondo, lo que equivale a un 16-35% de la masa de residuos inicial^{1,2}. La otra fracción de cenizas que queda tras el proceso de incineración se denomina cenizas volantes, la cual tiene unas características muy diferentes a las cenizas de fondo.

Aproximadamente se generan unos 230-280 kg de cenizas por cada tonelada de RSU incinerada, siendo las cenizas de fondo las más abundantes³. Este tipo de cenizas contiene la fracción no combustible de los residuos y consta principalmente de vidrio, cerámica, metales ferrosos y no ferrosos (como Cu, Zn, Al, Cr y Pb)^{4,5}, y minerales³.

En el año 2003 la cantidad de cenizas de fondo generadas fue de 250.000 toneladas³, mientras que en el año 2015 esta cifra aumentó hasta un total de unos 16 millones de toneladas. La composición aproximada de las cenizas de fondo según diferentes fuentes de información está presente en las siguientes tablas (Tabla 1, Tabla 2). Es importante señalar que se trata de una composición basada en un análisis elemental, el cual no especifica la forma química en la que están presentes los elementos. Esto es especialmente importante cuando el interés reside en la recuperación de metales, pues la mayor parte de ellos estarán presentes en su forma oxidada⁴:

Elementos mayoritarios (g/kg ceniza)					
Al	45,0 - 56,1	34,4 - 64,8	38	41 ± 0,24	38,7
Ca	89,1 - 104	51,2 - 103	93	173,6 ± 0,3	186,9
Cl	-	-	3	-	-
Fe	46,7 - 77,8	21,1 - 115	70	33 ± 0,12	44,2
K	7,4 - 8,6	7,2 - 11,6	11	16,05 ± 0,1	-
Mg	10,5 - 11,2	1,9 - 11,8	12	1,22 ± 0,04	-
Na	33,3 - 39,2	20,2 - 48,0	38	19,53 ± 0,1	-
P	-	-	3	21,15 ± 0,05	-
S	-	-	8	-	-
Si	168 - 274	168 - 274	183	-	-
Ti	-	-	12	-	-

Tabla 1: Elementos mayoritarios presentes en las cenizas de fondo^{4,3,6,7,8}

Elementos minoritarios (mg/kg ceniza)									
Ag	< 0,02	-	-	-	-	-	-	5,51	-
As	-	68,000	16,000	32 - 39	4,3 - 10	-	-	11,9	37,4
Au	< 0,002	-	-	-	-	-	-	0,44	-
Ba	1100 - 2400	1300	1600	-	-	-	1305 ± 12	1404	-
Be	-	-	-	1,0 - 1,1	-	-	-	0,56	-
Cd	-	4	92	0,9 - 2,4	4,6 - 74	34,7 ± 12,3	-	5,62	<0,5
Co	-	33	14	-	14 - 53	-	-	35,4	-
Cr	-	49	119	97 - 114	130 - 300	87,0 ± 3,3	328,7 ± 12,0	367	193
Cu	3400 - 11000	2700	1041	238 - 220	2600 - 11000	83,4 ± 4,2	642,2 ± 14,7	3490	2292
Hg	-	< 0,05	-	0,08 - 0,1	-	-	-	-	-
Mn	-	1000	-	432 - 484	370 - 1600	-	870,7 ± 9,6	-	682
Mo	-	< 20	-	123 - 14	5,5 - 11	-	-	16,5	-
Ni	-	240	45	38 - 37	110 - 210	87,7 ± 5,7	74,7 ± 9,1	224	92
Pb	600 - 2600	1400	4552	23 - 26	750 - 2500	61,2 ± 15,9	440,5 ± 11,7	1517	2230
Sb	-	86	-	47 - 96	25 - 160	-	-	119	-
Se	-	< 10	-	-	-	-	-	-	-
Sn	-	310	-	-	-	-	-	201	316
V	-	60	-	37 - 38	21 - 30	-	-	196	16,7
Zn	2000 - 4800	3800	903	1599 - 1640	1800 - 5200	78,8 ± 7,6	2150 ± 33	3562	6827

Tabla 2: Elementos minoritarios presentes en las cenizas de fondo^{4,6,2,9,5,10,7,11,8}

Por tanto, puede establecerse que las cenizas de fondo están formadas principalmente por silicio, calcio, aluminio, hierro y sodio, aunque la presencia de otros elementos como magnesio, potasio, zinc o cobre también es de gran importancia.

Hay estudios que incorporan información sobre la composición de las cenizas debido a análisis realizados con diferentes técnicas instrumentales, como por ejemplo la fluorescencia de rayos X (XRF, siglas en inglés). Los resultados obtenidos muestran que los compuestos presentes de manera mayoritaria y minoritaria en las cenizas de fondo cuando se trabaja con un tamaño de partícula muy pequeño ($< 1\text{mm}$) son los siguientes (Tabla 3):

Elementos mayoritarios	Elementos minoritarios		
CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O
Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅

Tabla 3: Compuestos mayoritarios y minoritarios presentes en las cenizas de fondo^{2,5,12,9,11,13}

Por otra parte, el contenido de Fe, por ejemplo, representa la mayor parte de los metales que pueden ser recuperados de las cenizas de fondo, sin embargo, el valor económico es de aproximadamente el 10% del valor total de todos los metales, mientras que la pequeña cantidad de oro abarca casi el 30% del valor total de los metales. Se espera que los precios de los metales continúen creciendo, por lo que su recuperación tiene una gran importancia económica⁴.

Se estima que la cantidad total de metales valiosos, como zinc, cobre y oro, en las cenizas de fondo de todas las incineradoras de Europa podrían alcanzar más de 600 millones de euros al año⁶. Por esta razón, en los últimos años la preocupación sobre la pérdida potencial de recursos valiosos presentes en las cenizas de incineración ha ido en aumento.

Tang y Steenari¹⁴ realizaron un estudio con cenizas volantes y cenizas de fondo con el objetivo de optimizar el potencial de lixiviación de determinados metales (Cu, Zn, Pb y Cd) utilizando diferentes disoluciones (ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico) y parámetros (temperatura, pH, tiempo de lixiviado y ratio líquido/sólido). Para caracterizar las cenizas analizaron la concentración de los metales objetivo en función del tamaño de partícula, cuyo resultado se muestra a continuación. La concentración de cadmio fue demasiado baja como para ser detectada mediante ICP-OES, por eso no está representada en la siguiente figura (Figura 1):

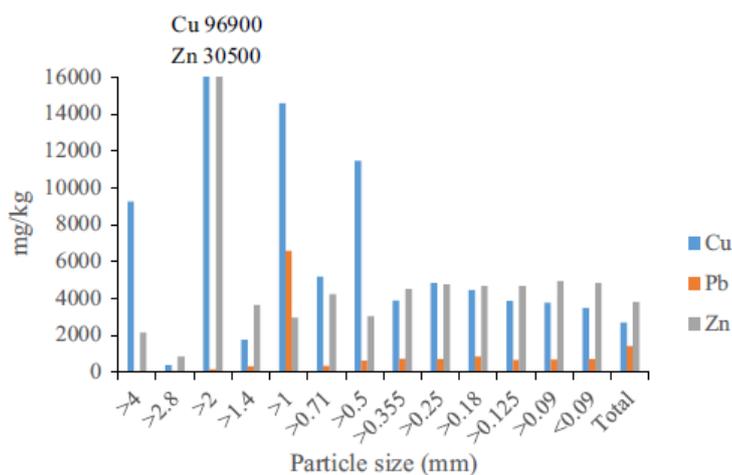


Figura 1: Concentración de Cu, Pb y Zn en las cenizas de fondo en función del tamaño de partícula⁶

Puede observarse como la concentración de zinc y cobre son muy altas cuando el tamaño de partícula es de 2 mm mientras que, cuando se disminuye el tamaño por debajo de 0,5 mm la concentración se mantiene ligeramente estable alrededor de los 5000 mg/kg.

2.2. Problema ambiental

Cada vez es más evidente que el uso lineal de los materiales no puede ser mantenido a largo plazo, puesto que pone en riesgo la productividad y competitividad de la economía. Por esta razón, el objetivo actual consiste en “cerrar el círculo” de los ciclos de vida de los productos mediante un mayor reciclaje y reutilización de recursos secundarios, lo que se conoce como economía circular.

Las nuevas aplicaciones de alto valor añadido en el ámbito de la incineración de RSU tienen como objetivo recuperar los contaminantes peligrosos de la fracción mineral, cumpliendo así con los requisitos de economía circular a diferencia de las aplicaciones actuales típicas de bajo valor añadido, como es el uso en obras y pavimentos o, en el peor de los casos, su acumulación en vertederos, lo cual tiene un efecto negativo puesto que los recursos valiosos que quedan en las cenizas son prácticamente imposibles de recuperar. Por esta razón, la incineración se considera como el enfoque más rentable para el tratamiento de los RSU y la conservación de las áreas destinadas como vertederos¹.

A pesar de esto, solo se procesa un 10% de los RSU generados a nivel global. La falta de capacidad de estas plantas se debe a la antigua y negativa percepción de los impactos ambientales que suponen el uso de tecnología de incineración⁴.

Para poder integrar la tecnología WTE como una parte de la economía circular es importante conseguir el reaprovechamiento de los residuos sólidos extrayendo los metales para su reciclaje. Haciendo esto, la cantidad de materiales y energía desaprovechada que acabaría en un vertedero se minimiza⁴.

La cantidad de componentes metálicos que pueden ser separados de las cenizas de fondo varía dependiendo de la composición de los residuos. Los materiales ferrosos suponen entre un 7-15% en peso de las cenizas de fondo, mientras que los materiales no ferrosos están presentes únicamente entre un 1-2% en peso de cenizas⁴.

Uno de los problemas en las plantas de incineración de RSU en la actualidad es la pérdida de materiales metálicos durante la incineración, que se debe principalmente a la oxidación de los mismos.

Para que la oxidación ocurra, es necesario que los metales estén en contacto con oxígeno. En las instalaciones más modernas de WTE controlan más cuidadosamente las condiciones de incineración, por ejemplo, controlando el aire suministrado para la combustión (primario y secundario) y el espesor de la capa de residuos. De esta forma, se asegura que los procesos que ocurren son pirólisis y gasificación, y que la combustión completa ocurre por encima de la capa de residuos, siguiendo el suministro de aire secundario. Esto significa que en la capa de residuos existen unas condiciones de no-oxidación puesto que el suministro de aire primario reaccionará con la materia orgánica volátil antes que con los metales⁴.

El éxito de la incineración está limitado por la presencia de algunos compuestos que, si no se gestionan adecuadamente, pueden presentar un riesgo importante para la salud de las personas y el medio ambiente.

Algunos compuestos pueden lixiviarse cuando están expuestos, por ejemplo, al agua de la lluvia y pueden contaminar receptores sensibles cercanos, incluyendo organismos acuáticos, sistemas de agua subterránea y, posteriormente, la flora y la fauna¹. Por ejemplo, los iones de cobre, debido a su toxicidad, inhiben el crecimiento natural y el desarrollo de las plantas y afectan la autodepuración del agua y de los organismos vivos en ambiente acuático.

Además, la extracción de los componentes peligrosos, como el mercurio, zinc o plomo, y su consecuente reducción mediante procesos de baja energía tiene un efecto sinérgico. Por una parte, se consigue eliminar la toxicidad presente en la fracción mineral evitando así su contacto con ecosistemas naturales y, por otra parte, el proceso permite reutilizar estos compuestos para un gran número de aplicaciones en actividades urbanas, industriales o medioambientales, sirviendo como complemento valioso para el reciclaje de materiales de alta calidad.

La valorización de todos estos residuos incluye también la posibilidad de utilizarlos como materias primas para la producción de material zeolítico mediante tratamientos de activación térmica. De esta forma, se podría sintetizar y modificar sus propiedades para recuperar nutrientes de aguas residuales industriales o urbanas o utilizarlo como fertilizante de liberación controlada.

Sin embargo, la incineración de residuos no solo aporta beneficios. De la cantidad total inicial de RSU, la mayor parte es liberada con la corriente de gas (aproximadamente el 70%). Los principales compuestos presentes en estas emisiones incluyen: NO_x, CO, CO₂, dioxinas y furanos¹.

Estos dos últimos compuestos, junto a los derivados de diferentes actividades industriales forman una familia de sustancias conocidas como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), las cuales tienen una gran estabilidad en el medio ambiente, pudiendo bioacumularse en la cadena alimentaria animal y humana durante más de 14 años y, por lo tanto, pudiendo causar problemas para el medio ambiente y la salud de las personas^A.

Para completar el proceso de economía circular es necesario buscar alternativas para conseguir reutilizar la fracción de cenizas que queda tras la extracción de los metales. En este sentido, el tamaño de partícula juega un papel importante en las posibilidades de utilización de las cenizas de fondo⁴.

En este momento una de las técnicas aplicadas consiste en la inmovilización de las cenizas mediante un proceso de solidificación/estabilización. El objetivo de este tratamiento consiste en reducir la solubilidad, la lixiviabilidad y, por lo tanto, la toxicidad de las cenizas utilizando un aditivo o aglutinante para inmovilizar el contenido peligroso. Las principales desventajas de este método es que se necesita una ratio aglomerante/ceniza muy alto¹⁵.

Existen métodos térmicos, como la sinterización, vitrificación o fusión, que tienen como finalidad convertir las cenizas en materiales cerámicos o vítreos. Estos métodos tienen muchas ventajas, como la reducción del volumen y productos estables con metales pesados no lixiviables encapsulados o eliminados por evaporización. El mayor inconveniente de estos métodos es el alto consumo de energía y la posible formación de un nuevo residuo formado por la vaporización de compuestos metálicos¹⁶.

La composición de las cenizas de fondo, cuyos componentes principales son el CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, es similar a la del cemento, por lo que resulta conveniente utilizar estas cenizas como un método alternativo para la producción de dicho material⁹.

Los agregados artificiales son materiales inertes aglomerados por el cemento Portland que, en presencia de agua, forman una piedra artificial conocida como mortero o concreto. Si la aplicación de estos agregados artificiales basados en cenizas de fondo involucrara la exposición a un ambiente ácido, entonces su uso sería preferido como sustituto de agregados naturales en sistemas con cemento, en lugar de usarlos de forma no unificada. La razón de esto es que su solidificación con cemento mantendría la alcalinidad del material durante más tiempo y, por lo tanto, mejoraría el comportamiento de lixiviación, evitando así la contaminación de sistemas naturales¹. Sin embargo, algunos compuestos volátiles como los cloruros, metales alcalinos o sulfatos, que son abundantes en las cenizas de fondo, podrían causar corrosión en el horno para la producción de cemento, por lo que el proceso debe ser debidamente controlado⁹.

Los productos para el hormigón con una baja fuerza de tensión también pueden ser producidos utilizando las cenizas de fondo⁴. El proceso de hidratación del cemento está negativamente influenciado por las sales presentes en las cenizas, lo que causa una reducción de fuerza cuando se utiliza como hormigón. Además, la posible liberación de metales tóxicos en un ambiente húmedo, convertiría al hormigón en un residuo peligroso tras su uso¹⁶.

Este tipo de cenizas también pueden utilizarse como material de base para la construcción de carreteras, sustituyendo a la grava y la arena. La experiencia muestra que la grava virgen es más resistente a la abrasión que las cenizas de fondo, sin embargo, las cenizas son capaces de soportar una carga mucho más pesada que la grava virgen. También pueden formar parte de terraplenes de carreteras o barreras de ruido⁴.

2.3. Recuperación de metales a partir de cenizas de fondo

Esta sección permite establecer una referencia rápida sobre diferentes métodos que han sido estudiados en relación a la recuperación de metales a partir de RSU de incineración. La creciente preocupación por el medio ambiente y la pérdida de materiales, y el deseo de cumplir con el objetivo de economía circular han hecho que en los últimos años haya aumentado el número de estudios relacionados con este tema.

Aunque las cenizas de fondo y las cenizas volantes tienen características químicas muy distintas, los métodos de recuperación de metales y las técnicas de caracterización son comunes a ambas. La mayoría de estos estudios se centran en la recuperación de los siguientes elementos: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V y Zn.

2.3.1. Lixiviación

La lixiviación es la disolución de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido. El éxito de este proceso y la técnica que se va a utilizar dependen con mucha frecuencia de cualquier tratamiento anterior que se le pueda dar al sólido. La trituración y molienda de sólidos acelerará bastante la acción de lixiviación, porque las proporciones solubles son más accesibles al disolvente¹⁷.

Esta operación puede realizarse por lotes (estado no estacionario) y también en condiciones continuas (estado estacionario). En el primer caso las partículas sólidas gruesas se tratan en lechos fijos, mientras que los sólidos finalmente divididos, que pueden mantenerse más fácilmente en suspensión, puede dispersarse en todo el líquido con la ayuda de algún tipo de agitador¹⁷.

Los procesos de lixiviación son de uso común en la industria metalúrgica. La mayoría de los minerales útiles se encuentran en forma de mezclas con gran cantidad de constituyentes indeseables, y la lixiviación permite extraerlos en forma de sales solubles. Por ejemplo, las sales de cobre se disuelven a partir de algunos de sus minerales por lixiviación con ácido sulfúrico y el oro se separa de sus minerales con la ayuda de soluciones de cianuro de sodio¹⁸.

El fluido que inicia el proceso se llama lixivante y al agua contaminada se denomina lixiviado. La capacidad del material de lixiviar es conocida como lixivabilidad, y mide la capacidad de liberación de una sustancia a partir de un residuo cuando éste está sometido a unas determinadas condiciones.

Así, pueden establecerse tres niveles en función del tratamiento a realizar a residuos que contengan sustancias tóxicas: el nivel A incluye estructuras bien ligadas, el nivel B estructuras sin ligar y el nivel C estructuras poco ligadas. Esto se muestra en la siguiente imagen (Figura 2):

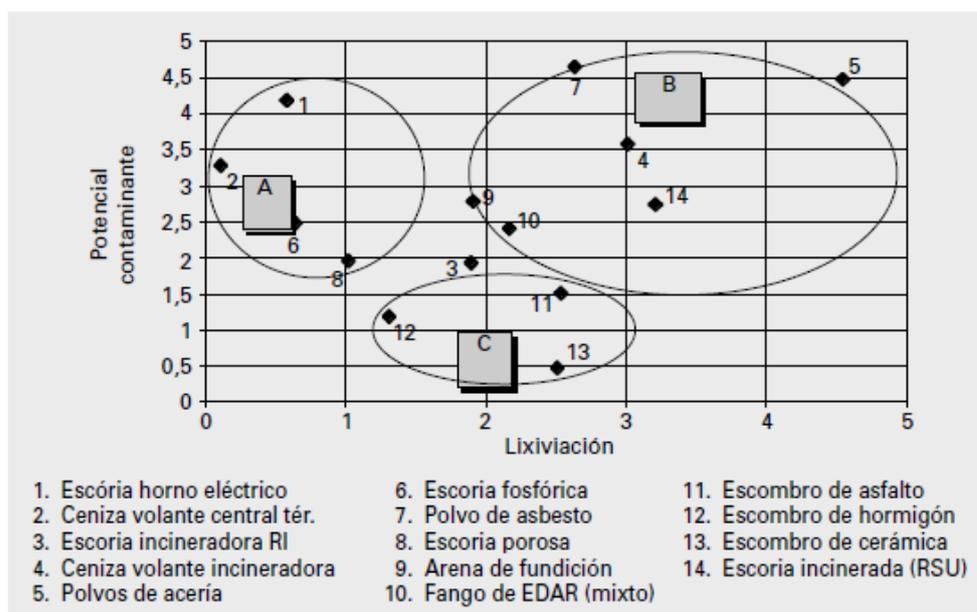


Figura 2: Lixiviación y potencial contaminante de diferentes residuos¹⁹

Como puede observarse en la figura 2, las escorias de incineración de RSU se encuentran en el nivel B (número 14). En este caso, los compuestos tóxicos que puedan contener pueden ser liberados al medio con gran facilidad por lo que, para su reutilización, han de ser sometidos previamente a un proceso de reciclado que asegure que los componentes nocivos no serán liberados al medio ambiente¹⁹.

Son muchos los parámetros que pueden ser modificados en los procesos de lixiviación de metales a partir de RSU de incineración, aunque los principales son la temperatura, el pH, el tamaño de partícula o el proceso de recuperación de metales.

Tang y Steenari⁶ llevaron a cabo un estudio con el objetivo de recuperar Cu, Zn, Pb y Cd a partir de los RSU de incineración, utilizando cenizas de fondo y cenizas volantes. Más concretamente, este proceso se realizó con la intención de recuperar la mayor cantidad posible de Cu y Zn para utilizar los lixiviados en un proceso de extracción por solventes con el fin de recuperar estos elementos como metales puros. Por otra parte, redujo todo lo posible la parte tóxica de las cenizas mediante la eliminación de Pb y Cd.

Este estudio incluye una discusión sobre los parámetros óptimos (disolvente, temperatura, ratio S/L, pH y tamaño de partícula) que pueden variar en los experimentos de desorción de metales a partir de cenizas de incineración. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Los disolventes utilizados para llevar a cabo la lixiviación de las cenizas y las ventajas que presenta cada uno de ellos son los siguientes⁶:

- Ácido nítrico (HNO_3): permite obtener una mayor tasa de lixiviación de Cu cuando se trabaja con cenizas volantes, sin embargo, la cantidad total de Cu, Cd, Zn y Pb eliminada es menor.
- Ácido clorhídrico (HCl): es más económico y permite obtener un rendimiento más alto que utilizando HNO_3 debido a la formación de complejos solubles de cloro, sin necesidad de aumentar la temperatura. Además, muchas cámaras de combustión tienen un sistema de limpieza de gases de combustión que incluye depuradores para la adsorción de gases ácidos, como HCl y SO_2 , así como compuestos metálicos volátiles. El líquido depurador es un residuo que podría utilizarse como un lixiviado barato.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): permite obtener rendimientos de eliminación de Cd y Cu altos pero más bajos en la eliminación de Ni y Zn. Comparándolo con los resultados obtenidos con HNO_3 , el H_2SO_4 es menos efectivo en la eliminación de Pb, Cu y Ni, que puede deberse a la formación de yeso por la presencia de Ca en la disolución. Aunque este ácido se utiliza comúnmente como medio de lixiviación de metales, puede no ser la mejor opción para la eliminación de plomo, ya que el sulfato de plomo puede precipitar como un compuesto secundario.

Por otra parte, el aumento de la temperatura a 60°C solo tuvo un pequeño efecto en la eficiencia de lixiviado de Zn, sin embargo, no permitió una clara mejora comparado con los resultados obtenidos a 20°C utilizando como lixiviados HCl y HNO_3 ⁶.

Para la extracción de Cu, Cd y Zn el aumento de la ratio S/L de 5 a 50 generalmente tiene un efecto positivo en la cinética del lixiviado inicial, pero el rendimiento total fue similar cuando se alcanzaron las 70 h de tiempo de lixiviado. Además, se observa que la cantidad total eliminada de Pb decrece significativamente desde el 90% hasta el 20% con el aumento de la ratio S/L. Por tanto, se considera óptima una relación S/L de 20⁶.

Este parámetro también fue estudiada por Zhang y Ma²⁰, quienes analizaron la influencia de la ratio S/L en la extracción de metales pesados (Ni, Cd, Cu, y Pb) a partir de cenizas volantes. Los resultados mostraron un mayor porcentaje de extracción de Cu cuando la ratio S/L está comprendida entre 30 y 40, utilizando como disolventes H_2SO_4 y HNO_3 .

El pH se considera el factor más influyente en la eficiencia de adsorción de iones metálicos. Tang y Steenari⁶ realizaron pruebas de adsorción en carbón activo, que dieron como resultado una adsorción de Zn y Cd despreciable a un valor de $\text{pH} < 4$ y $\text{pH} < 2,5$, respectivamente, pero que aumenta considerablemente en un pequeño intervalo entre $3 < \text{pH} < 5$. Para un valor de $\text{pH} = 2$ se determinó que solo el 30-40% de Cu y Zn era eliminado de las cenizas de fondo.

En este estudio también se realizó una molienda y tamizado de las cenizas utilizando un tamiz de 0,1 mm. Los análisis reflejaron que elementos como el calcio o el azufre están presentes en mayor concentración cuando el tamaño de partícula es muy pequeño y, por lo tanto, están presentes en compuestos que son fáciles de moler⁶. Así, dedujeron que la molienda y el tamizado no tienen por qué favorecer un mayor rendimiento de recuperación de metales como el Cu, Zn o Pb. Parece que el Cu y el Zn están presentes en mayores porcentajes cuando el tamaño de partícula es mayor (> 2 mm), lo cual se opone a los resultados mostrados por otras investigaciones (Chimenos et al⁸).

Tang y Steenari⁶ observaron que todos los lixiviados obtenidos a partir de cenizas de fondo formaron un gel pardo y un precipitado de partículas después de estar almacenados durante un día. Intentaron identificar el precipitado por XRD pero los resultados no fueron claros debido a su naturaleza no cristalina. El color de los lixiviados indicaba que parte del hierro disuelto se oxida y precipita como hidróxido férrico. Este precipitado similar a un gel hace inviable la recuperación adicional de los metales en la ceniza por extracción con solventes.

La investigación llevada a cabo por Chimenos et al⁸ sugiere que los mecanismos y la cinética de las cenizas de fondo expuestas a la intemperie natural también son una función del tamaño de partícula. Analizaron la variación de la concentración de elementos presentes en las cenizas de fondo durante 14 días, obteniendo una disminución del 39% de Zn y 12% de Cu, y la abundancia relativa de metales en función del tamaño de partícula obteniendo el máximo porcentaje de Zn (34,1%) cuando el tamaño de partícula está entre 0-1 mm. Por otra parte, el cobre está presente en mayor proporción (28,2%) cuando el tamaño de partícula está comprendido entre 2-4 mm, siendo del 10,4% en las partículas más pequeñas de 1mm.

Por otro lado, se llevó a cabo un análisis mediante XRD y se observó que la cantidad de Ca correspondiente al tamaño de partícula más pequeño (0-1 mm) decrece significativamente a lo largo de los días debido a la formación de calcita (CaCO_3) y etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$). También se detectaron otros compuestos como la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cuarzo (SiO_2) y yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁸.

Shim et al¹² realizaron un estudio sobre las características de los metales pesados obtenidos a partir de las cenizas de fondo en función del tamaño de partícula con el objetivo de evaluar el potencial de las cenizas como un adsorbente para la eliminación de Pb de soluciones acuosas. También se analizó la influencia de la relación S/L (20, 40, 100 y 200) en los experimentos de adsorción en batch.

La principal conclusión de este estudio fue que cuando se utiliza una ratio L/S alto, la tasa de adsorción decrece considerablemente debido a dos razones principales:

- El lixiviado contiene muchos contaminantes como sólidos en suspensión y otros metales pesados. Estos materiales podrían dificultar la adsorción debido a una competición por los sitios de adsorción de las cenizas de fondo.
- Como el pH de las soluciones acuosas es bajo, otros metales como Mg^{2+} o Fe^{3+} pueden ser lixiviados. Por tanto, los metales pesados, los iones hidrógeno y otros cationes compiten por los sitios disponibles en la superficie de adsorción.

La regulación de Cataluña (España) sobre la reutilización de los residuos sólidos de incineración o combustión está limitada por la concentración en el lixiviado (según el ensayo de lixiviación DIN 38414-S4) de los siguientes elementos: As 0,1 mg/l; Cd 0,1 mg/l, Cu 2mg/l; Cr 0,1 mg/l; Pb 0,5 mg/l y Zn 2 mg/l²¹.

La liberación de metales pesados (principalmente Pb y Zn) es una de las mayores limitaciones para la reutilización de las cenizas de fondo como material de construcción secundario, puesto que estos metales están presentes en las pequeñas fracciones de tamaño de partícula. Sin embargo, un periodo de menos de 50 días expuestos a la intemperie natural es suficiente para disminuir su concentración por debajo de los límites legales requeridos⁸.

2.3.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en el intercambio reversible de iones entre ciertos sólidos y una solución de electrolitos, que permiten su separación y fraccionamiento de solutos electrolíticos. Este método permite concentrar y recuperar productos inorgánicos disueltos en disoluciones acuosas con baja carga contaminante. Su naturaleza es química, pero abarca no solo la interacción de los iones con el sólido sino también la difusión de los iones dentro de la fase sólida¹⁷.

El mecanismo de eliminación de metales pesados puede dividirse en cuatro procesos diferentes¹²:

- 1) Precipitación superficial: donde los metales pesados más hidrolizables se eliminan mediante la coprecipitación de sus hidróxidos insolubles, formando capas sucesivas en la superficie del adsorbente.
- 2) Floculación por adsorción de productos hidrolíticos: se forman en la superficie adsorbente como intermedios cinéticos. Son especies que actúan como floculantes más efectivos que sus iones progenitores debido a su mayor carga y su mayor capacidad adsorbente, tales como $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ o $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$.
- 3) Adsorción química: basada en la formación de una superficie compleja donde los iones metálicos se eliminan generalmente como hidróxidos sin carga condensados en superficies con adsorbentes portadores de grupos -OH, como por ejemplo, óxidos de aluminio o hierro.
- 4) Intercambio iónico: donde los adsorbentes pretratados con ácido pueden funcionar como intercambiadores catiónicos sintéticos.

De estos mecanismos, la precipitación superficial y la adsorción química desempeñan un papel dominante en la eliminación de iones de metales pesados contenidos en las cenizas de fondo.

Muchos investigadores afirman que la eficiencia de eliminación de estos metales aumenta con la disminución del tamaño de partícula debido a una mayor efectividad del área de contacto del adsorbente y el adsorbato¹².

2.3.2.1. Tipos de resinas de intercambio iónico

Debido a la variedad de reacciones químicas disponibles con polímeros funcionales, se pueden definir varias clases de resinas:

Las *resinas quelantes* están formadas por materiales con grupos complejantes (quelantes) expuestos, como el ácido aminodiacético, el ácido aminometilfosfónico y la bis-picolilamina, entre otros, por lo que la eliminación de iones se basa en la formación de complejos con iones metálicos a ciertos valores de pH. La selectividad de la separación se ve incrementada por los ligandos que poseen una alta selectividad al ion metálico objetivo²².

Las *resinas de intercambio iónico ácido fuertes* son aquellas cuyo comportamiento químico es similar al de un ácido fuerte. Los grupos funcionales presentan una forma ácida, donde el ion intercambiable es H^+ , y una forma de sal, donde el ion intercambiable es un átomo de metal, generalmente Na^+ . Como estas formas son altamente disociadas, la capacidad de cambio es independiente del pH de la solución. La regeneración a la forma H^+ se logra por contacto con una disolución de ácido fuerte, por ejemplo, HCl o H_2SO_4 , mientras que la forma de sal se puede restaurar con una solución como $NaCl$ ²³.

Por otro lado, las *resinas de intercambio iónico ácido débil* tienen una mayor afinidad por los iones hidrógeno que las resinas de ácido fuerte, por lo que se requiere menos ácido para la su regeneración. Sin embargo, la capacidad de la resina depende del pH de la solución debido a su influencia en el grado de disociación²⁴.

Las *resinas de intercambio iónico básico* constituyen otro tipo de resinas con un comportamiento similar a las resinas de intercambio iónico ácido pero cuyo ion intercambiable es el grupo OH^- .

Por último, las *resinas impregnadas* están formadas por polímeros impregnados físicamente con solventes convencionales de extracción. Este método permite explotar un amplio espectro de extractantes altamente selectivos que suministran su funcionalidad a las matrices poliméricas. Combinan las rápidas velocidades de transferencia de masa y la alta afinidad distintiva de los extractantes solubles, con la simplicidad del equipo y la operación distintiva de las técnicas de intercambio iónico. Por tanto, las resinas impregnadas pueden ser consideradas como resinas quelantes cuyos grupos funcionales no están químicamente unidos a la matriz, sino que se adsorben físicamente en ella²³.

2.3.2.2. Proceso de intercambio iónico con metales

La eliminación de metales pesados depende en gran medida del pH de la disolución, pues afecta a la carga superficial de las cenizas de fondo, el grado de ionización y la especificidad del adsorbato. El mecanismo de eliminación de metales pesados a partir de cenizas de fondo puede incluir reacciones de adsorción y precipitación. Generalmente, ambos procesos implican la unión de metales a las superficies de la fase sólida y es difícil diferenciar la adsorción metálica y la precipitación metálica¹².

El método se basa en hacer pasar el residuo a través de un lecho o resina formada por iones, el cual puede realizarse de forma continua o por lotes. Si el potencial electroquímico del ion a recuperar, o ion contaminante, es mayor que el del ion de la resina, éste pasa a la disolución y el ion contaminante queda fijado en la resina¹⁹.

Las resinas están formadas por compuestos orgánicos de gran peso molecular. Pueden considerarse como matrices sólidas que contienen grupos con carga (positiva o negativa) neutralizada por un contraion de carga opuesta. Es en estos sitios activos donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Gracias a la alta porosidad, la adsorción puede tener lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, aumentando así el área de contacto¹⁹.

Teniendo en cuenta que la electroneutralidad debe ser mantenida en ambas fases, la carga se regula mediante cargas equivalentes. Por ejemplo, un ion divalente puede ocupar dos grupos funcionales monovalentes, los cuales saldrán de la resina hacia la disolución.

La eficacia de este proceso depende de diversos factores como la afinidad de la resina con los iones de la disolución, el pH del medio, la temperatura o la concentración de la disolución.

Cabe destacar que se trata de un proceso reversible, el cual permite la adsorción de iones contenidos en la disolución con una gran afinidad para desplazar los iones de las resinas. Tras esto, puede hacerse pasar otra disolución para eliminar los iones adsorbidos (desorción) y posteriormente reestructurar los grupos funcionales iniciales de la resina, en una etapa denominada regeneración.

Una de las aplicaciones más habituales de las resinas de intercambio iónico es la eliminación de los iones contenidos en los residuos líquidos acuosos, con el fin de poder reutilizar posteriormente estas aguas de proceso o para conseguir la valorización de metales a partir de las aguas de regeneración de la resina. Es un método ampliamente difundido y se diseñan resinas selectivas en función del residuo a tratar, puesto que permite recuperar la mayoría de los cationes de metales pesados¹⁹.

Dabrowski et al²⁵ estudiaron la recuperación de metales pesados (Pb, Hg, Cd, Ni, V, Cr, Cu y Zn) contenidos en aguas residuales mediante el empleo de resinas de intercambio iónico. La adsorción de cobre a partir de aguas residuales ácidas o básicas que contienen cianuros se consigue haciéndolas pasar, en primer lugar, a través de un intercambiador catiónico muy fuerte (Dowex 50x8) con una posterior elución con H₂SO₄ y, por último, a través de la resina quelante Amberlite IRC-718²⁵.

La mayoría de las aguas residuales industriales producidas durante la lixiviación (que es una de las etapas de producción de cobre) tienen un pH<2, lo que hace que las resinas quelantes convencionales con grupos aminoacetatos o aminofosfónicos prácticamente no adsorban iones Cu. Por esta razón se diseñaron unas resinas quelantes especiales formadas por N-(hidroxialquil) picolaminas como, por ejemplo, la Dowex XFS-4195, que permite recuperar Cu (II) incluso utilizando H₂SO₄ 1M, aunque para su regeneración se necesite H₂SO₄ 5M²⁵.

Para soluciones menos ácidas ($\text{pH} > 1,5$) puede utilizarse la Dowex XFS-4196, que puede ser fácilmente regenerada con H_2SO_4 1M. Así, se puede conseguir la recuperación de cobre haciendo pasar la corriente líquida regenerada a través de métodos electrolíticos.

Otra resina quelante con una afinidad mucho más alta para el cobre que para el hierro es la resina Dowex XFS-4196²⁵.

La resina Duolite ES-346 se caracteriza por la alta selectividad a los iones Cu (II), Pb (II) y Zn (II), sin embargo, estudios más detallados mostraron que se formaban fuertes complejos con el Cu (II). A pH bajo ($\text{pH} < 3$), la capacidad quelante de la resina se reduce y los grupos que forman la matriz pueden degradarse²⁵.

También puede conseguirse una selectividad a Cu (II) del 99% con resinas quelantes formadas por fenol formaldehído en un tiempo inferior a 1h. También hay resinas específicas en caso de tener una alta cantidad de amonio o sulfato amónico²⁵.

Por lo que respecta al Zn, el método más selectivo para conseguir su eliminación a partir de aguas residuales industriales es la extracción con solventes, sin embargo, las instalaciones para llevar a cabo este proceso a escala industrial son muy caras. Por esta razón, los procesos de intercambio iónico constituyen una alternativa más económica²⁵.

La adsorción de Zn puede realizarse mediante intercambiadores de cationes carboxílicos débilmente ácidos como, por ejemplo, la resina Amberlite IR-120. La desorción puede llevarse a cabo con una disolución con un 1% de H_2SO_4 , para la eliminación parcial de iones sodio y después una regeneración con un 10% de H_2SO_4 para extraer los iones Zn (II) del lecho. Este proceso se realiza para evitar la acumulación de elementos alcalinos en las resinas en sistemas con recirculación²⁵.

Por último, las resinas quelantes específicas para el Zn son aquellas cuya matriz está formada por grupos aminofosfónicos (Duolite C-467 y Lewatit OC-1026) que deben ser empleadas a valores de pH superiores a 4²⁵.

2.3.3. Extracción líquido-líquido

Numerosos estudios aprovechan la diferencia de solubilidad entre dos líquidos inmiscibles para la separación de la mezcla de compuestos presentes en las cenizas de fondo. Por ejemplo, para la extracción de Zn (II) del HCl pueden ser extractantes óptimos el Cyanex 923 o el Cyanex 302. Para el Cu (II) es más conveniente el LIX 860N-16¹⁶.

Petranikova et al¹⁶ realizaron un estudio comparativo sobre la aplicación de extractantes en la separación de metales pesados (Cd, Fe, Pb y Zn) a partir de las cenizas volantes procedentes de la incineración de RSU. Se estudió el efecto del tiempo de contacto (1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 min) llegando a la conclusión de que el equilibrio para la extracción de Zn se alcanzó a los 5 min.

En cuanto al efecto del diluyente en la fase orgánica (Cyanex 272, 572, 923) se dedujo que los valores del coeficiente de distribución más alto para el Zn se obtuvieron usando diluyentes alifáticos (Solvent 70, Isopar L y Escaid 120). Este coeficiente se calcula mediante la relación entre la concentración total del soluto (en este caso el ion metálico) en la fase orgánica y en la fase acuosa¹⁶.

Tras los experimentos realizados variando la concentración del extractante (0,1; 0,2; 0,5; 1 y 2 mol/L), se dedujo que la recuperación de Zn y Fe es mayor cuando la concentración de los disolventes utilizados (HCl, H₂SO₄, HNO₃) es baja (0,1M)¹⁶.

Los resultados variando la temperatura en la extracción (20, 30, 40, 50 y 60 °C) mostraron que la separación de fases es más rápida a una temperatura alta comparada con 20 °C, lo que puede deberse al cambio en la viscosidad de las disoluciones con la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de distribución del Zn no se ve influenciado por el cambio de temperatura. Por tanto, conviene realizar la extracción a temperatura ambiente, puesto que se obtiene Zn con una alta pureza y se reduce el coste de energía¹⁶.

Por último, del estudio de la influencia del pH en la extracción de la fase acuosa (0,5; 1; 1,6; 2; 2,6; 3,1; 3,7) se obtuvo que la mayor o menor extracción de Zn en función del pH depende del diluyente utilizado en la fase orgánica¹⁶.

La extracción reactiva selectiva (SER, siglas en inglés) es un tipo de extracción líquido-líquido en la que la transferencia de iones se lleva a cabo desde la fase acuosa de extracción de ceniza a una fase de complejante no soluble en agua⁶. De esta forma, esta fase es regenerada con ácido diluido y más adelante puede recuperarse por electrolisis.

Schlumberger et al²⁶, realizó un estudio en una planta piloto para implementar el método SRE con el objetivo de obtener una solución concentrada de sal de zinc de alta pureza a partir de cenizas de fondo. De esta forma consiguió una tasa de agotamiento de zinc del 99,8% en el extracto acuoso usando unidades mezcladoras-decantadoras. La concentración de Zn en el agua residual fue <2mg/l (<3·10⁻⁵M). Así, se obtuvo una solución con una concentración de 2,9M del metal que se hizo pasar por una electrolisis con un ánodo rotatorio de titanio, pudiendo así recuperar el Zn de forma continua en el proceso con una pureza del 99,99%.

2.3.4. Separación de cobre y zinc mediante intercambio iónico

Kiefer et al²⁷ llevaron a cabo el intercambio de iones metálicos (Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Na²⁺ y NH₄⁺) en columnas mediante el empleo de dos resinas quelantes (Purolite S 940 y S 950) y dos resinas experimentales (Purolite D 3342 y D 3343), todas con grupos funcionales aminofosfónicos. Este estudio está basado en el análisis de la cinética de adsorción de las distintas resinas, obteniendo así parámetros cinéticos en experimentos binarios. Los experimentos se realizaron en columnas de 2cm de diámetro y una altura de lecho de 6cm haciendo pasar aguas residuales industriales simuladas a contracorriente. La porosidad de la columna que contenía la resina Purolite S 940 fue de 0,35²⁷.

No se han encontrado estudios científicos relacionados con la extracción de Cu y Zn mediante el empleo de la resina Purolite S 940. Esta resina tiene una alta selectividad para metales pesados y metales de transición, particularmente para plomo, cobre y zinc. La afinidad hacia el cobre es mayor que hacia el zinc y, por tanto, es posible separar y concentrar estos metales a partir de una mezcla en disolución²⁸. Por tanto, se realizará un estudio descriptivo sobre los resultados obtenidos tras los experimentos realizados.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Esquema general del proceso

El proceso realizado se ha dividido en cuatro etapas principales. En primer lugar, se lleva a cabo la homogeneización de las cenizas para obtener un tamaño de partícula adecuado. Estas cenizas se lixivian en una segunda etapa mediante el empleo de distintos disolventes y se elimina el hierro y el aluminio que puedan contener. Posteriormente, para conseguir la adsorción de metales, se utilizan resinas de intercambio iónico, que deben ser acondicionadas para su uso. Y, por último, se lleva a cabo el proceso de intercambio iónico, primero mediante una etapa discontinua (batch) y después de forma continua (columna). Estos pasos pueden observarse en el siguiente esquema (Figura 3):

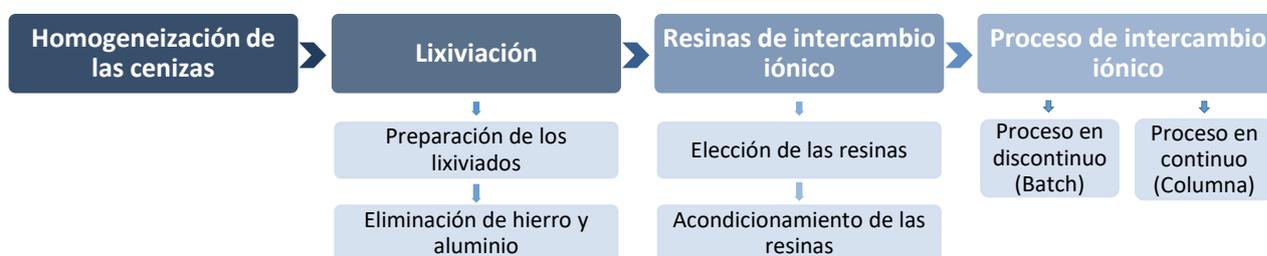


Figura 3: Esquema general del proceso

3.2. Homogeneización de las cenizas

Las cenizas utilizadas en este estudio son cenizas de fondo que provienen de la incineración de los RSU de la ciudad de Barcelona, las cuales pueden observarse en la Imagen 1. Para poder conseguir una homogeneización de las mismas es necesario seguir una serie de pasos tal y como se explica a continuación.



Imagen 1: Aspecto de las cenizas de fondo iniciales

En primer lugar, se eliminan las partículas más grandes de las cenizas manualmente (cristales incluidos). Para eliminar la humedad que pueda tener la muestra es necesario introducirla en la estufa a 60°C durante 24 horas.

Una vez que las cenizas están secas, el objetivo consiste en homogeneizar la muestra. Para ello se separan las partículas ferrosas de gran tamaño con la ayuda de un imán (Imagen 2A) y se introducen en un molino para conseguir un tamaño de partícula más pequeño (Imagen 2B). Se realiza este proceso cada vez con una cantidad de muestra aproximada de 240 g durante 20 segundos.



Imagen 2: A) Eliminación de partículas ferrosas B) Molino utilizado para disminuir el tamaño de partícula

Cuando se ha reducido el tamaño de partícula de todas las cenizas se utilizan tamices para conseguir un tamaño homogéneo. Se han elegido dos tamices cuyos tamaños son: 0,355 mm y 0,1 mm.

Se ha estudiado la cantidad de muestra introducida en el tamiz, el tiempo de tamizado, el tiempo de cada ciclo y la velocidad, hasta conseguir las condiciones óptimas de trabajo, que son 60 g de cenizas, ciclos de 6 segundos durante un tiempo total de 1 minuto y la velocidad máxima (Imagen 3):



Imagen 3: A) Muestra preparada para tamizar B) Tamizador utilizado

En las siguientes imágenes se puede observar las fracciones obtenidas en cada uno de los tamices utilizados (Imagen 4):



Imagen 4: A) Tamaño de partícula mayor que 0,355 mm B) Tamaño de partícula entre 0,355 mm y 0,1 mm C) Tamaño de partícula más pequeño que 0,1 mm

Partiendo de, aproximadamente, 11 kg de cenizas iniciales a las que ya se le han retirado las partículas más grandes, se obtienen unos 8,6 kg de cenizas con un tamaño mayor a 0,355 mm; 1,5 kg de cenizas con un tamaño entre 0,355 mm y 0,1 mm y unos 800 g de cenizas cuyo tamaño de partícula es menor a 0,1 mm. Estas últimas son las que se utilizarán posteriormente para la recuperación de los metales de interés puesto que se espera que el tamaño de partícula pequeño favorezca la capacidad de lixiviabilidad de las cenizas, es decir, se consigue que la mayor parte de los compuestos presentes en las cenizas pasen a formar parte de los lixiviados.

Para tener una mayor caracterización de las cenizas iniciales, que son aquellas cuyo tamaño es menor a 0,1 mm, se estudia la composición y la morfología mediante distintos métodos instrumentales (XRD, SEM, FE-SEM y digestión por microondas con el posterior análisis de las muestras líquidas por ICP-OES e ICP-MS).

Por una parte, se prepara una muestra representativa de las cenizas y se analiza con XRD, lo que permite detectar la presencia o no de determinados compuestos cristalinos.

El empleo del SEM y FE-SEM permite la observación de muestras sólidas. Para poder analizar las cenizas mediante esta técnica es necesario realizar un recubrimiento previo con un 80% de platino y un 20% de paladio para aumentar su conductividad. Una vez que las muestras se introducen en el microscopio se puede observar la morfología y realizar un análisis cualitativo y semicuantitativo de las mismas mediante electrones secundarios y retrodispersados.

Para analizar la composición de las cenizas mediante IPC es necesario que las muestras estén en estado líquido, por ello se realiza la digestión de éstas mediante microondas. El procedimiento a seguir según el método 3052 estaría formado por dos pasos: en primer lugar, se coge una muestra de 0,5 g de cenizas, se añaden 9 ml de HNO_3 (65%) y 3 ml de HF (40%) y se introducen en el microondas para realizar la digestión de la muestra.

En segundo lugar, una vez que se han sacado los recipientes del microondas y están a temperatura ambiente, se añade un 4% de H_3BO_3 para neutralizar el HF añadido en el primer paso²⁹.

Este paso se realiza porque el análisis mediante ICP no permite la presencia de ácido fluorhídrico en las muestras.

La temperatura, tiempo y potencia requerida en cada paso está especificada en la siguiente tabla (Tabla 4):

Step	Tª (°C)	Tiempo (min)	Potencia (%)
1	175	10	98
2	100	10	40 (mín)
3	100	10	40 (mín)

Step	Tª (°C)	Tiempo (min)	Potencia (%)
4	170	10	99 (máx)
5	100	10	40 (mín)
6	20	10	40 (mín)

Tabla 4: A) Paso 1 (Step 1, 2 y 3) - Digestión de las cenizas B) Paso 2 (Step 4, 5 y 6) - Neutralización de HF^D

Tras realizar este proceso se observó que una pequeña parte de las cenizas quedaba sin disolver. Para evitar esto se volvió a repetir el proceso pero esta vez utilizando 0,2 g de cenizas. Como el resultado fue similar al primer caso, se filtraron las muestras tras la digestión y se evaporaron hasta sequedad. Finalmente, las muestras se redisolvieron en 10 ml de HNO₃ con una concentración del 2% en volumen.

De esta forma, esta fracción líquida se analizó mediante ICP y la fracción sólida que quedaba retenida en el filtro se analizó mediante XRD.

Para completar la caracterización de las cenizas se decide analizar el contenido de humedad mediante un análisis por pérdida de peso. Para ello se pesan 0,3 g de cenizas y se introducen en la estufa a 105°C durante 24 horas. Pasado este tiempo, se vuelve a pesar la muestra y se determina el porcentaje de humedad.

3.3. Lixiviación

3.3.1. Preparación de los lixiviados

Este proceso se realiza con el fin de extraer la materia soluble de las cenizas iniciales mediante la acción de un disolvente líquido, que será tratada posteriormente con resinas de intercambio iónico para conseguir la adsorción de los elementos objetivo.

La relación óptima sólido/líquido es de 20 (S/L=20 ω/v), donde la parte sólida se refiere a las cenizas iniciales (aquellas cuyo tamaño es inferior a 0,1mm) y la parte líquida al disolvente a emplear. Por tanto, se pesarán 50 g de cenizas y se disolverán en 1L de disolvente.

Se han elegido tres disolventes a utilizar: ácido sulfúrico (H₂SO₄), tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) y ácido clorhídrico (HCl), todos ellos preparados con una concentración 1M. Se preparara 1 L de disolución de cada disolvente y se mide su pH antes de mezclarlo con las cenizas.

Para el proceso realizado en continuo únicamente se utilizarán los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, puesto que son los que permiten obtener mejores resultados para la extracción de Cu y Zn.

Para llevar a cabo el proceso de lixiviación se mezclan las cenizas con el disolvente seleccionado durante 24 horas con una agitación de 800 rpm (Imagen 5):



Imagen 5: Proceso de formación de los lixiviados con agitación magnética

El siguiente paso consiste en filtrar las disoluciones obtenidas con papel de resma (Imagen 6A). Para eliminar la turbidez del lixiviado obtenido se hace pasar de nuevo por el filtro, obteniendo así un líquido más cristalino (Imagen 6B). En el caso de la disolución formada por H_2SO_4 se vuelve a filtrar una tercera vez para conseguir un lixiviado más limpio. Por último, se mide el pH y se vuelve a realizar esta medición 48 horas más tarde para comprobar que el resultado no varía en gran medida. Estos lixiviados se analizan por ICP para determinar su composición inicial.

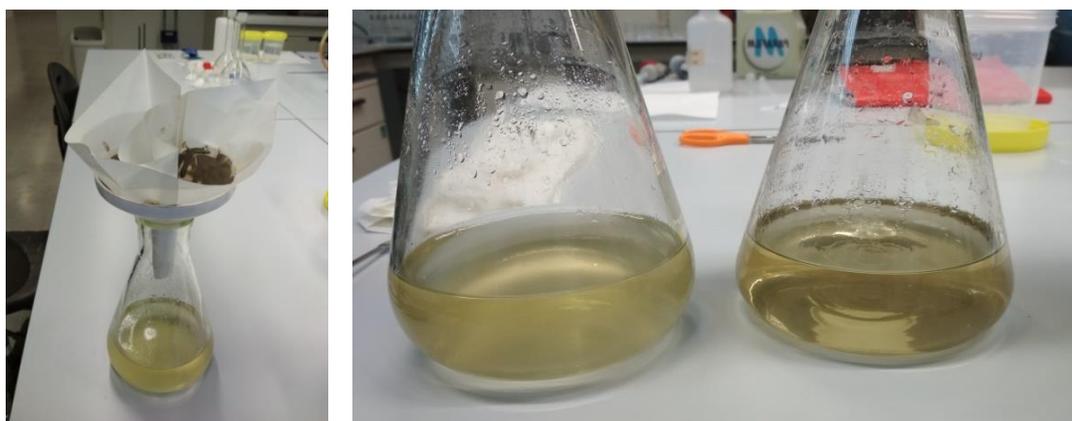


Imagen 6: A) Filtrado con papel de resma B) Diferencia de transparencia tras un segundo filtrado

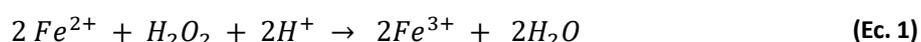
Además, se recogen las cenizas retenidas en el filtro tras la formación de los lixiviados y se introduce en la estufa a $50^{\circ}C$ durante 24 horas. Estos tres residuos se analizan mediante ICP y XRD, tal y como se realizó con las cenizas iniciales.

Cabe destacar que la digestión por microondas del residuo recogido tras la formación del lixiviado de ácido clorhídrico dejó un residuo sólido que se filtró y se analizó también mediante XRD.

3.3.2. Eliminación de hierro y aluminio

Para que la adsorción de los elementos objetivo (Cu, Zn, Au) en las resinas sea óptima, es necesario realizar un proceso previo de eliminación de hierro y aluminio de los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. No se realiza este proceso con el lixiviado de tiosulfato de sodio puesto que, en este caso, se quiere realizar la adsorción a pH básico.

Para eliminar el hierro se lleva a cabo una precipitación con peróxido de hidrógeno según la reacción (Ec. 1):



Por estequiometría, es necesario establecer una relación mínima de 2:1 ($H_2O_2:Fe^{2+}$), que se consigue con 5 ml de H_2O_2 (35% v/v) que deben añadirse a cada lixiviado muy poco a poco debido a que la reacción es muy violenta.

La precipitación del Fe^{3+} ocurre cuando el pH está comprendido entre 3,7 y 3,8, mientras que la precipitación de aluminio se consigue aumentando el pH hasta 4,8. Para poder aumentar el valor de pH se utiliza una disolución de NaOH 2M. Conforme aumenta el pH, va aumentando también la turbidez de los lixiviados, su color se aclara y comienza a aparecer espuma. Una vez conseguido un pH de 4,8 se filtran los lixiviados con papel de resma.

Este proceso de eliminación de hierro y aluminio puede observarse en las siguientes imágenes (Imagen 7):

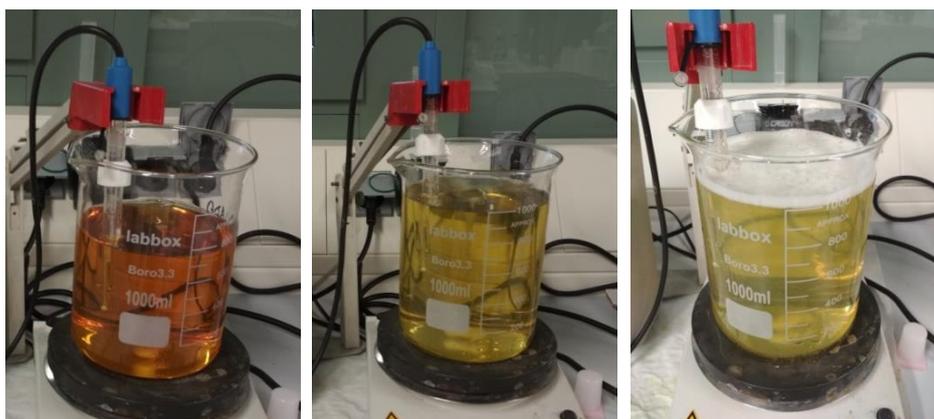


Imagen 7: Proceso de eliminación de hierro y aluminio

3.4. Resinas de intercambio iónico

3.4.1. Elección de las resinas

Para la realización de este proceso se ha analizado la afinidad de varias resinas de intercambio iónico entre las que destacan Lewatit TP 272, Amberlite IRC 747 y Purolite S 940 para la extracción de Cu y Zn y la Lewatit TP 214, Purolite S 920 y Aurix 100 para la extracción de oro.

Cabe destacar que el proceso discontinuo (batch) se ha llevado a cabo utilizando dos resinas de intercambio iónico distintas: para la extracción de cobre y zinc se ha elegido la resina Purolite S 940, la cual se pone en contacto con los lixiviados formados con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, mientras que para la extracción de oro se ha utilizado la resina Aurix 100, que se pone en contacto con el lixiviado de tiosulfato de sodio.

Por otra parte, el proceso continuo (columna) se ha realizado utilizando únicamente la resina Purolite S 940 y los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Las principales características de cada una de ellas se muestran a continuación.

En la siguiente tabla (Tabla 5) se pueden observar los elementos con un mayor porcentaje de retención en cada una de las resinas, ordenados de mayor a menor retención de izquierda a derecha:

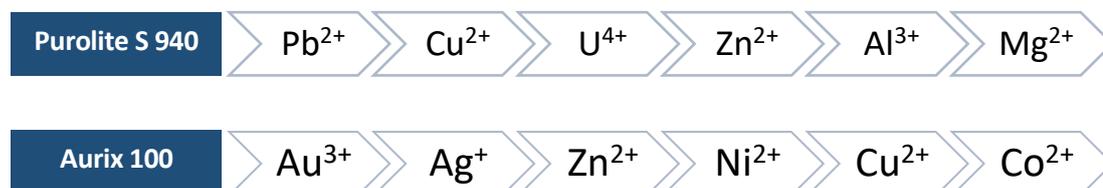


Tabla 5: Principales elementos retenidos en las resinas

Las principales propiedades físicas y químicas así como las condiciones óptimas de acondicionamiento, operación y regeneración de cada resina son las siguientes (Tabla 6):

Nombre comercial	Matriz	Grupo funcional	Estructura	Forma iónica	Densidad (g/L)	Flujo de operación (BV/h)
PUROLITE S 940	Copolímero de estireno-DVB	Aminofosfónico $-CH_2NHCH_2PO_3$	Macroporosa Resina quelante	H^+	710-745	8-16
AURIX 100	Copolímero de estireno-DVB	Guanidina	Macroreticular	Na^+	620-700	-
Nombre comercial	Capacidad total de intercambio	Acondicionamiento previo	Regeneración			
			Disolvente	Flujo (g/L)	Tiempo (min)	Velocidad (BV/h)
PUROLITE S 940	20 g Ca/L (Forma Na^+)	Sí (HCl 1M)	H_2SO_4 1M	200-300	30-60	2-6
AURIX 100	0,25-0,35 eq/l	Sí (NaOH 1M)	Electrowinning			

Tabla 6: Propiedades físicas y químicas de las resinas, condiciones de operación y regeneración

La resina Purolite S 940 es una resina quelante formada por una estructura macroporosa, con una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno (DVB) sustituida con grupos activos aminofosfónicos débilmente ácidos. Esta estructura química facilita la formación de complejos con iones metálicos.

Por otra parte, la resina Aurix 100, que pertenece a la casa comercial Henkel, es una resina macroreticular formada por una matriz de estireno y DVB con grupos guanidina. Estos grupos son bases orgánicas fuertes especialmente adecuadas para la extracción de oro a partir de los licores típicos de lixiviación con cianuro alcalino³⁰.

3.4.2. Acondicionamiento de las resinas

Para llevar a cabo la extracción de los elementos objetivo (Cu, Zn y Au) mediante el empleo de resinas de intercambio iónico es necesario realizar un acondicionamiento previo de dichas resinas. Tal y como se ha mostrado en la Tabla 6, la resina Purolite S 940 debe acondicionarse con HCl 1M, mientras que la resina Aurix 100 necesita NaOH 1M. Para ello se pesan 50 g de resina, se mezclan con 200 ml de disolución ácida o básica y se ponen en el agitador magnético (1 hora, 700 rpm). Este proceso puede observarse en la siguiente imagen (Imagen 8):

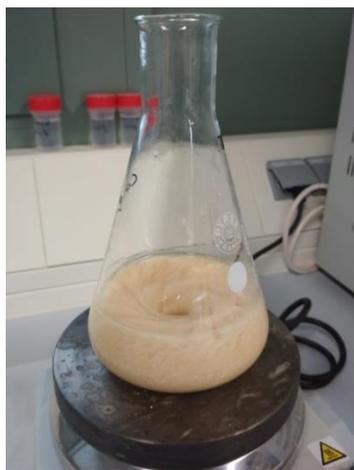


Imagen 8: Acondicionamiento de las resinas

Para el posterior empleo de las resinas es necesario que el pH sea neutro, por lo que, tras haber sido acondicionadas, deben ser lavadas haciendo pasar agua destilada y midiendo el pH hasta conseguir un valor entre 6 y 7.

Una vez conseguido esto es necesario secar las resinas a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado este tiempo, se coge una pequeña muestra de cada resina (0,3 g) y se mete en la estufa (24 h, 105°C). Teniendo en cuenta el peso inicial y tras 24 horas secándose, puede calcularse la humedad contenida en las resinas.

3.5. Proceso de intercambio iónico

Para poder saber cuáles son las condiciones óptimas de trabajo se realiza un primer proceso en discontinuo a través del cual se estudia la adsorción de los metales objetivo, por una parte, analizando la influencia del pH y, por otra, analizando la influencia del lixiviado utilizado. Tras haber analizado los resultados obtenidos se lleva a cabo el proceso en continuo, estableciendo únicamente los parámetros que permiten obtener una mayor extracción de zinc y cobre.

3.5.1. Proceso discontinuo – Batch

Como ya se ha explicado, en este apartado se preparan muestras de cada uno de los lixiviados (H_2SO_4 , HCl y $Na_2S_2O_3$) a distintos valores de pH para analizar cuando se consigue una mayor adsorción de los elementos de interés (Cu, Zn y Au). Por otra parte, se comparan los resultados obtenidos en los tres lixiviados para determinar cuál de ellos permite un mayor intercambio iónico de Cu, Zn y Au.

En el caso del lixiviado formado por ácido clorhídrico se preparan 5 muestras de 80 ml cada una a pH=1; 2; 3; 4 y 5, utilizando ácido clorhídrico 1M para ajustar los diferentes pH. En el caso del lixiviado formado por ácido sulfúrico se preparan 5 muestras de 80 ml cada una a pH=1; 2; 3; 4 y 5, utilizando ácido sulfúrico 1M para ajustar el pH. Y, en el caso del lixiviado formado por tiosulfato de sodio, se preparan 3 muestras de 80 ml cada una a pH=9; 10 y 11, utilizando ácido sulfúrico 0,5M para ajustar los valores de pH. Es necesario coger una muestra de 5 ml de cada una de estas disoluciones para la medida del pH y la conductividad, así como para su posterior análisis mediante AAS o ICP.

El siguiente paso consiste en poner en contacto 20 ml de cada uno de los lixiviados preparados a distintos valores de pH con 2 g de resina. Los lixiviados preparados con ácido sulfúrico y con ácido clorhídrico se pondrán en contacto con la resina Purolite S 940 para la extracción de cobre y zinc, mientras que las muestras preparadas con el lixiviado de tiosulfato de sodio se pondrán en contacto con la resina Aurix 100 para la extracción de oro. En este último caso se pesan 3 g de resina y se añaden 20 ml de disolución.

A continuación, se colocan en un agitador rotatorio como el que se muestra en la siguiente imagen (Imagen 9):



Imagen 9: Proceso de intercambio iónico en el agitador rotatorio

El proceso de intercambio iónico se estudia a las 2 y 24 h. En estos tiempos se toman muestras (5 ml) y se mide el pH y la conductividad. Al cabo de 2 h se ajusta el pH si su valor se ha modificado en gran medida.

Una vez finalizado el proceso de adsorción, se realiza un proceso de filtración para separar el líquido de las resinas.

El último paso de este proceso en discontinuo consiste en la desorción de las resinas. Para ello se utiliza una disolución de ácido sulfúrico con una concentración 1M. Se añaden 10 ml a cada muestra y se colocan en el agitador rotatorio durante 24 horas. Pasado este tiempo se filtran las disoluciones. Por una parte, se dejan secar las resinas a temperatura ambiente y, por otra, se preparan las muestras líquidas para analizar la composición mediante ICP.

3.5.2. Proceso continuo – Columna

Esta parte del estudio se centra únicamente en la adsorción de Cu y Zn a partir de los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, que tendrán las mismas características que los utilizados en el proceso en discontinuo. Por tanto, para comenzar el proceso en continuo debe prepararse 1 L del lixiviado formado por ácido sulfúrico y 1 L del lixiviado formado por ácido clorhídrico, ambos con una concentración 1M. También se realiza el proceso de eliminación de hierro y aluminio en ambos lixiviados.

Por otra parte, se acondicionan 10 g de la resina Purolite S 940 con 40 ml de HCl 1M y se siguen los mismos pasos realizados en el apartado 3.4.2.

Los materiales necesarios para el montaje de las columnas son los siguientes: un soporte con pinzas para sujetar las dos columnas, dos jeringuillas de 10 ml (que serán las dos columnas), dos pipetas Pasteur, una bomba peristáltica, lana de vidrio y tubos capilares y vías para transportar el líquido a través del circuito. Todos estos elementos pueden observarse en la siguiente imagen (Imagen 10):



Imagen 10: Montaje de las columnas para intercambio iónico

Para el montaje de las columnas es necesario seguir una serie de pasos:

- Se coloca una pequeña cantidad de lana de vidrio en el fondo de la jeringuilla.
- Se añade la misma cantidad de resina Purolite S 940 acondicionada previamente a las dos columnas, en este caso se utilizaron aproximadamente 3,5 g de resina en cada una.
- Se coloca de nuevo lana de vidrio, hasta llegar, más o menos, a la mitad de la jeringuilla y se pegan dos pipetas Pasteur a las columnas, las cuales permiten la salida del líquido a través del circuito.
- Por último, se introduce agua milliQ para comprobar que no haya ninguna fuga y que la bomba funciona adecuadamente.

Para llevar a cabo este proceso se ha decidido introducir la alimentación a contracorriente. De esta forma, se asegura que todos los huecos de la columna están ocupados con los lixiviados y que no existen canales preferenciales de paso del líquido y, por tanto, que el fluido está en contacto completo con el lecho de resina.

Antes de comenzar con los experimentos de intercambio iónico es importante definir un parámetro clave para la operación con columnas. El "Bed Volume" (BV) se define como el volumen libre que hay en una columna empaquetada³¹, el cual puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (Ec. 2):

$$BV = \frac{V_p}{V_b} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde "BV" es el Bed Volume, " V_p " es el volumen de poros y " V_b " es el volumen del lecho reactivo (resina).

La adimensionalidad de este parámetro permite comparar curvas de ruptura de diferentes columnas, lo que resulta de gran importancia cuando se realizan sistemas escalados.

El volumen de la resina (V_b) puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (Ec. 3):

$$V_b = \pi \cdot r^2 \cdot h_b \cdot \varepsilon \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde " r " es el radio interno de la columna (cm), " h_b " es la altura del lecho de resina (cm) y " ε " es la porosidad. La porosidad es un parámetro adimensional que relaciona la fracción del volumen de huecos con el volumen total, por lo que puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (Ec. 4):

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{col}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde " V_p " es el volumen de poros (cm³) y " V_{col} " el volumen de la columna. Asimismo, el volumen de la columna se calcula teniendo en cuenta la altura y el radio de la misma, según la siguiente ecuación (Ec. 5):

$$V_{col} = \pi \cdot r^2 \cdot h_{col} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde “r” es el radio de la columna (cm) y “h_{col}” su altura (cm).

Por último, el volumen de poros se determinó experimentalmente midiendo la conductividad de una disolución de NaCl que pasa a través de las columnas con una concentración de 0,05M y un caudal de 1 ml/min. El perfil de conductividad sigue una tendencia sigmoideal, tal y como puede observarse en la siguiente figura (Figura 4):

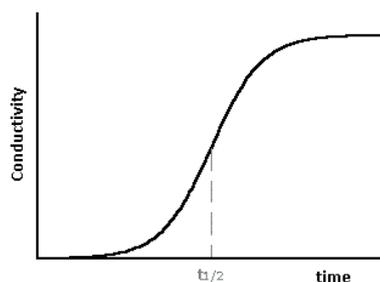


Figura 4: Perfil de conductividad obtenido tras el test de porosidad³²

Por lo tanto, el volumen de poros puede ser calculado como el producto entre el caudal de disolución de NaCl que pasa a través de la columna y el tiempo transcurrido hasta el punto de inflexión, que puede observarse en la Figura 4 ($t_{1/2}$), tal y como se refleja en la siguiente ecuación (Ec. 6):

$$V_p = Q \cdot t_{1/2} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde “Q” es el caudal (ml/min) y “ $t_{1/2}$ ” es el tiempo en el punto de inflexión (min).

La operación con columnas normalmente implica trabajar con unidades de BV/h, lo cual puede obtenerse mediante el cociente entre el caudal que pasa a través de la columna (ml/h) y el volumen de resina (cm³).

Para que no haya confusiones entre los distintos parámetros característicos de las columnas se ha decidido realizar un dibujo donde se especifica cada uno de ellos (Figura 5):

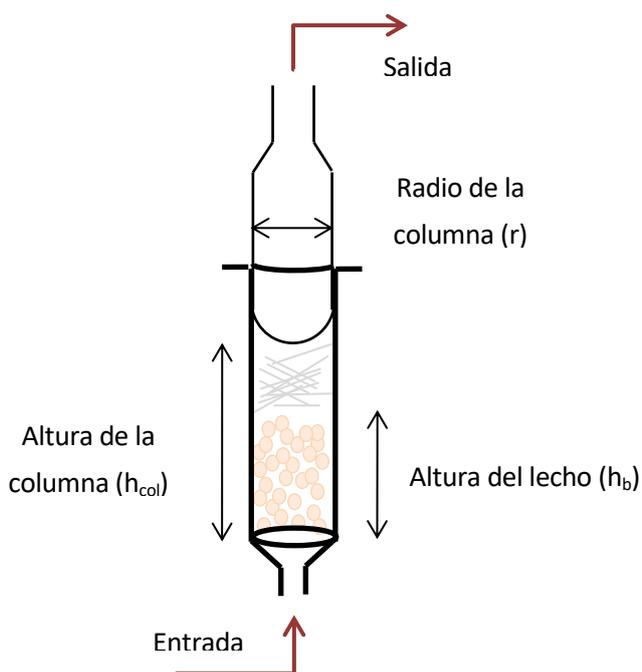


Figura 5: Parámetros característicos de la columna y dirección de flujo

3.5.2.1. Proceso de adsorción de metales

Una vez establecidos todos los parámetros necesarios para la operación con columnas se puede comenzar con el proceso intercambio iónico entre las resinas y los lixiviados, los cuales están continuamente en agitación. Esto puede observarse en la siguiente imagen (Imagen 11):



Imagen 11: Puesta en marcha del proceso de intercambio iónico

La carga de las columnas se realiza con, aproximadamente, 10 BV/h, lo que equivale a un caudal de 0,876 ml/min en la columna por donde pasa el lixiviado de H_2SO_4 y de 0,973 ml/min en la columna por donde pasa el lixiviado de HCl.

Cuando todo está preparado se pone en funcionamiento la bomba peristáltica y se recogen muestras de cada una de las columnas cada 15 minutos durante las 8 primeras horas y después se amplía el tiempo de toma de muestra a una hora hasta saturar las resinas con los elementos de interés.

Para comprobar esto se realizan medidas mediante espectroscopía UV-Visible comparando una muestra de uno de los dos lixiviados iniciales con una de las fracciones recogidas tras el contacto con las resinas, puesto que el cobre presenta un pico de absorbancia máxima entre 200 y 300 nm.

Durante el proceso de intercambio iónico también puede apreciarse un cambio en la coloración de las resinas, que van tomando un color más azulado conforme aumenta la cantidad de cobre en ellas. Esto puede apreciarse en las siguientes imágenes (Imagen 12):

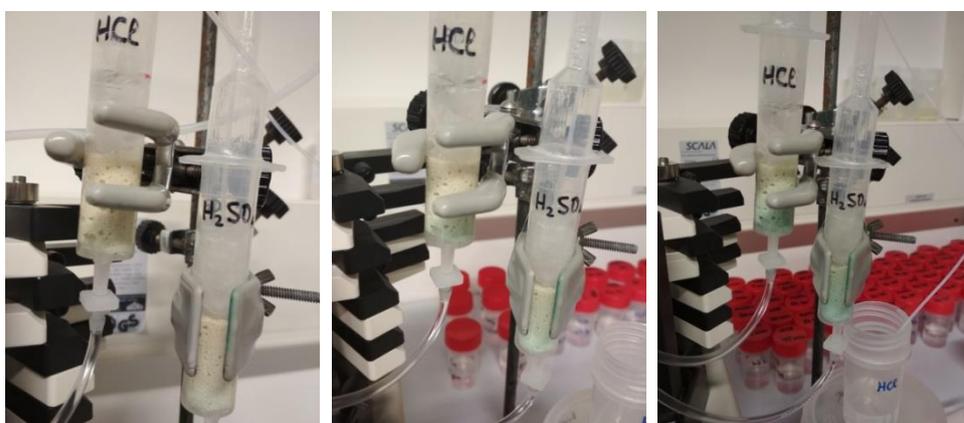


Imagen 12: Cambio de coloración de las resinas tras el proceso de intercambio iónico

Esto se produce debido a que al inicio de la operación, la mayor parte de la transferencia de iones tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con las resinas. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de la transferencia tiene lugar más lejos de la entrada. De esta forma, se establece un gradiente de concentración en el lecho.

A medida que progresa el intercambio iónico la zona de transferencia de materia se traslada a lo largo del lecho hasta alcanzar su extremo superior, instante a partir del cual la disolución de salida tendrá una mayor concentración de los iones que se desea intercambiar.

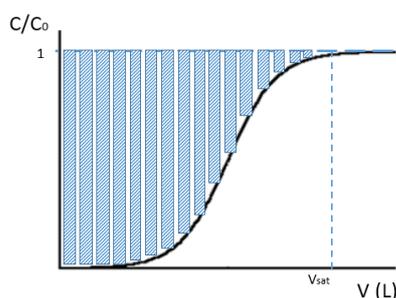
El análisis de composición de cada una de las muestras recogida se realiza mediante ICP. De esta forma, se obtiene una curva de ruptura, en la cual se representa el cociente entre la concentración a un determinado tiempo y la concentración inicial del elemento en estudio respecto al BV.

A partir de los datos obtenidos puede calcularse la cantidad de metal adsorbida mediante la integración del área que queda por encima de la curva de ruptura teniendo en cuenta el balance de masa que determina la concentración adsorbida ($1-C/C_0$). La fórmula necesaria para la realización de este cálculo es la siguiente (Ec. 7):

$$m_{ads} = C_0 \int_0^{V_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde “ m_{ads} ” es la masa del metal adsorbida (mg), “ C_0 ” es la concentración inicial del metal en los lixiviados (mg/L), “ C ” es la concentración del metal a un tiempo t y “ V_{sat} ” es el volumen total de disolución que pasa a través de las columnas hasta el punto de saturación.

Para realizar este cálculo se realiza una integración numérica basada en la regla del trapecio, según la cuál se divide el área por encima de la curva en pequeñas áreas de trapecios, tal y como se muestra en la siguiente gráfica (Gráfica 1):



Gráfica 1: Curva de ruptura y representación gráfica de la integración numérica

Se calcula el área de cada trapecio a partir de la siguiente fórmula (Ec. 8):

$$A = \frac{B(t) + b(t+1)}{2} \cdot h \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde “ $B(t)$ ” es el lado más largo del trapecio que se calcula como $1 - C(t)/C_0$, “ $b(t+1)$ ” corresponde con el lado más corto del trapecio que se calcula como $1 - C(t+1)/C_0$ y “ h ” representa la altura del trapecio que se calcula mediante el producto del tiempo y el caudal, obteniendo así una diferencia de volúmenes para cada trapecio: $h = V_t - V_{t+1}$, medido en ml.

Por tanto, el área total comprendida por encima de la curva de ruptura se calculará como el sumatorio de todas las pequeñas áreas de trapecios calculadas.

A partir de este valor puede calcularse la masa total adsorbida de un determinado elemento (en mg) mediante el producto entre el área total (ml) y la concentración inicial del elemento analizado. También puede determinarse la capacidad de adsorción de la resina, que se refiere al valor de la concentración de iones que pueden ser retenidos por unidad de peso de la resina, que suele expresarse como mg de metal adsorbido respecto a los gramos de resina contenidos en la columna.

3.5.2.2. Proceso de desorción de metales

Cuando el proceso de intercambio iónico se da por finalizado tras 14 horas se procede a la desorción de las resinas, que implica la extracción de los elementos adsorbidos y la regeneración de las mismas. Este proceso se realiza a 3 BV/h con H_2SO_4 1M, según especificaciones del fabricante de la resina Purolite S 940, lo que equivale a un caudal de 0,227 ml/min en la columna por donde ha pasado el lixiviado de H_2SO_4 y de 0,272 ml/min en la columna por donde ha pasado el lixiviado de HCl. Se toman muestras cada 5 min y se considera que el proceso ha finalizado tras 10 horas.

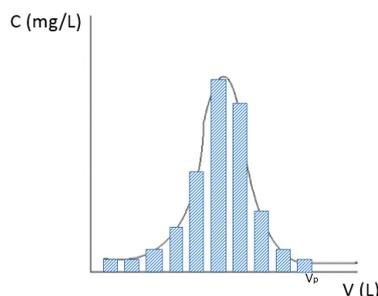
En este caso, también puede observarse el cambio de coloración de las resinas, las cuales vuelven a su color inicial cuando la desorción se ha completado. Las resinas que están más próximas a la parte inferior de la columna son las que primero entran en contacto con el disolvente utilizado para la desorción. A medida que el disolvente va arrastrando los iones contenidos en las resinas la coloración va subiendo por la columna, hasta llegar a la parte superior. A partir de este momento la disolución de salida será la misma que la de entrada, pues todos los elementos han sido ya arrastrados. Esto puede observarse en las siguientes imágenes (Imagen 13):



Imagen 13: Cambio de coloración de las resinas tras el proceso de desorción

Finalmente, se preparan diluciones de todas las muestras recogidas, se analizan mediante ICP para conocer su concentración y se hace pasar agua milliQ durante varias horas para limpiar por completo el circuito.

Después de realizar la desorción de las resinas se espera obtener una figura como la siguiente, donde puede apreciarse un pico de concentración máxima de los metales adsorbidos en las resinas (Gráfica 2):



Gráfica 2: Pico de elución y representación gráfica de la integración numérica

En este caso también se utiliza la regla de los trapezoides, pero teniendo en cuenta el área que queda por debajo de la curva de elución, tal y como se ha mostrado en la figura anterior.

La concentración de un determinado metal en la corriente de elución se define a partir de la siguiente ecuación (Ec. 9):

$$C_{des} = \frac{\int_0^{V_{dis}} C \, dV}{V_{H_2SO_4}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde “ C_{des} ” es la concentración del elemento desorbido (mg/l), “ V_{dis} ” es el volumen de disolvente utilizado para realizar la desorción de las resinas (L), en este caso es ácido sulfúrico 1M, y “ C ” es la concentración del elemento desorbido, la cual varía en función del volumen de disolvente introducido en el sistema.

Para poder utilizar la regla del trapecio es necesario tener en cuenta las unidades de cada parámetro. “ $B(t)$ ” y “ $b(t+1)$ ” corresponde a la concentración del elemento (mg/l) y la altura del trapecio debe estar en litros. Por tanto, el área total del trapecio viene dada en mg y para calcular la cantidad de metal desorbido (mg/l) será necesario conocer la cantidad de H_2SO_4 utilizado durante la desorción, tal y como se muestra en la ecuación 9.

Por último, puede calcularse el factor de concentración (FC) y el porcentaje de recuperación de los metales objetivo a partir de las siguientes ecuaciones (Ec. 10 y Ec. 11):

$$FC = \frac{\text{Concentración metal desorbido (mg/l)}}{\text{Concentración metal inicial (mg/l)}} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\% \text{ recuperación} = \frac{\text{Capacidad elución (mg/g)}}{\text{Capacidad adsorción (mg/g)}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 11})$$

3.6. Técnicas de análisis

3.6.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto³³.

La técnica de difracción más común utiliza una muestra pulverizada o policristalina consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Como cada partícula de polvo es un cristal, teniendo gran cantidad de ellos libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción³³.

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de estructuras cristalinas. El tamaño y la geometría de la celdilla unidad se deducen de las posiciones angulares de los picos de difracción, y la disposición de los átomos en la celdilla se deduce de la intensidad relativa de estos picos³³.

El equipo de difracción de rayos X utilizado es de la marca Bruker, modelo D8 Advance.

3.6.2. Digestión por ondas microondas (MW)

La digestión es el mecanismo mediante el cual, en un sistema cerrado, se consiguen por incidencia de ondas microondas (con una frecuencia entre 300 MHz y 300 GHz) altas temperaturas y presiones que, en presencia de mezclas ácidas, descomponen la materia en fracciones más simples como iones, agua y gases remanentes.

Su uso se extiende desde la descomposición de materiales inorgánicos hasta materiales orgánicos. La interacción de la radiación de microondas con la muestra y los reactivos produce la interacción de los iones y da lugar a la migración iónica. Además, provoca la rotación dipolar, motivos por los cuales se consigue un rápido calentamiento de la mezcla dando como resultado la elevada eficacia en la descomposición de la muestra³⁴.

Las ventajas de este método son las siguientes: la manipulación de la muestra es mínima, evitándose la pérdida de analitos por volatilización, la contaminación de la muestra y la exposición por parte del analista a los vapores generados durante la digestión ácida. Además, la energía de las ondas microondas se transfiere directamente a todas las moléculas de la disolución casi simultáneamente, por lo que se alcanzan temperaturas de ebullición en toda la disolución muy rápidamente³⁵.

El sistema de digestión por microondas utilizado (Milestone, modelo START D) se compone de un plato giratorio que rota de manera continua a lo largo de 360 grados para que la energía promedio recibida por cada uno de los recipientes sea aproximadamente la misma. La finalidad del equipo es la digestión ácida de muestras sólidas para el uso de técnicas espectroscópicas, donde la muestra ha de ser líquida, y así poder obtener información a nivel elemental^C.

El horno microondas utilizado puede realizar la digestión para cantidades de muestras de hasta 10 gramos, con elevadas concentraciones del elemento a determinar. Además, permite tanto el control de temperatura y presión como el de potencia, todas ellas en función del tiempo³⁴.

Las muestras sólidas pueden ser del tipo fácil como suelos, fango, sedimentos, aguas residuales, alimentos, pienso, metales y aleaciones entre otros. El sistema también admite muestras sólidas del tipo difícil como carbón, ceniza, rocas, plásticos, lubricantes, productos farmacéuticos y cerámica entre otros^C.

Para establecer los parámetros óptimos de operación y conseguir así la digestión de las cenizas mediante ondas microondas se ha utilizado el método USEPA 3052^D. Este método es aplicable a la digestión ácida asistida por microondas de matrices silíceas, matrices orgánicas y otras matrices complejas. Si se requiere un análisis de descomposición total, se pueden digerir las siguientes matrices: cenizas, tejidos biológicos, aceites, suelos, sedimentos, lodos y suelos contaminados con aceites. Este método es aplicable para los siguientes elementos: Al, Sb, Ar, B, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Tl, V y Zn³⁶.

3.6.3. Espectrometría de masas y de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, ICP-OES)

Un plasma es un estado de la materia que contiene una apreciable fracción (>1%) de electrones e iones positivos en aproximadamente la misma proporción, además de átomos y moléculas neutras. Los plasmas eléctricos son gases ionizados de alta energía que se generan a partir de gases inertes y se usan no solo para atomizar la muestra, sino también para excitar e ionizar los átomos con la finalidad de medir su emisión iónica y atómica³⁷.

Estas técnicas reúnen una serie de factores, como la simultaneidad de la determinación analítica, el amplio rango lineal, los bajos límites de detección con frecuencia requeridos en el análisis de muestras medioambientales o la posibilidad de efectuar tanto análisis cualitativo como cuantitativo³⁸.

La extracción de información cuantitativa y cualitativa de una muestra mediante ICP-OES es sencilla. La información cualitativa implica identificar la presencia de emisión a las longitudes de onda características de los elementos de interés. La información cuantitativa se obtiene relacionando la intensidad de emisión con la concentración en una curva de calibrado³⁷.

El ICP-MS es una técnica que se emplea fundamentalmente para su aplicación en el análisis de trazas. Las prestaciones de esta técnica combinan la elevada sensibilidad y límites de detección con la capacidad multielemental del ICP³⁷.

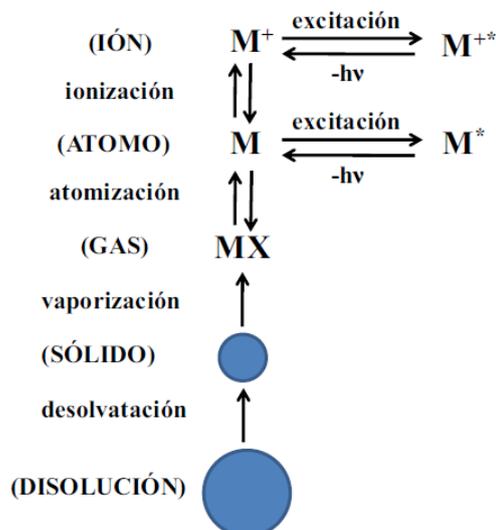


Figura 6: Procesos que tienen lugar en el plasma³⁷

3.6.4. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía atómica se basa en la medida de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por los átomos de una muestra. Mediante la espectroscopía atómica resulta posible la obtención de información cualitativa y cuantitativa de la muestra.

En general, la información cuantitativa (concentración) se relaciona con la cantidad de radiación electromagnética que es emitida o absorbida, mientras que la información cualitativa (elementos presentes) se relaciona con las longitudes de onda a las que la radiación es emitida o absorbida³⁷.

En la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, siglas en inglés), se hace incidir una radiación de longitud de onda característica a través del vapor atómico. Esta radiación es parcialmente absorbida por los átomos de ese elemento. La cantidad de luz que es absorbida por los átomos se mide, y permite cuantificar la concentración del elemento en la muestra³⁷.

El equipo utilizado (VARIAN, modelo SpectrAA 110) realiza análisis espectroscópicos en la llama de diversos elementos químicos de los cuales se compone la muestra. El sistema de detección del equipo es óptico. El equipo se aplica en el análisis de diversos elementos químicos, como el cobre, el hierro, el manganeso, el cromo, el níquel, el zinc, el cadmio, el plomo, el mercurio, etc^B.

3.6.5. Espectrofotometría UV-Visible (UV-Vis)

La espectrofotometría es una técnica ampliamente utilizada para el análisis cuantitativo de numerosos compuestos, debido principalmente a su sencillez operativa y a la rapidez en el análisis.

La concentración de una sustancia puede ser calculada a partir de la cantidad de luz absorbida por una muestra, en el rango del espectro del ultravioleta (UV) y visible (Vis) aplicando la ley de Lambert-Beer, según la cual la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de onda de la trayectoria a través de la solución y a la concentración de la especie absorbente³⁹.

El equipo utilizado (Shimadzu, modelo UV-1603) permite la determinación cuantitativa de compuestos absorbentes de radiación electromagnética en solución, para longitudes de onda comprendidas entre 200 y 1100 nm^C.

3.6.6. Microscopio electrónico de barrido y de emisión de campo (SEM, FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido utilizado (SEM, siglas en inglés) (JEOL, modelo JSM 6400) permite la caracterización y observación de muestras sólidas y conductoras mediante la interacción de haces de electrones secundarios y retrodispersados (fotografía y contraste Z) con la superficie del material objeto de estudio. Está dotado de un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, lo cual permite el análisis químico semicuantitativo de las muestras^C.

El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla^E.

Por otra parte, el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, siglas en inglés) (JEOL, modelo JSM-7001F) permite la observación y caracterización de materiales por espectrometría de energía dispersiva de RX de alta resolución.

De esta forma se pueden realizar análisis químicos cualitativos y semicuantitativos, así como estudiar la distribución superficial simultánea de elementos químicos (hasta 32) y el análisis químico del perfil lineal. También dispone de un detector para la determinación de texturas cristalográficas.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. Los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración^E.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización de las cenizas iniciales

4.1.1. MW e ICP-MS, ICP-OES

Se ha realizado la digestión por ondas microondas a tres muestras representativas de las cenizas iniciales, aquellas cuyo tamaño es inferior a 0,1mm, en primer lugar con 0,5 g de cenizas y, por último, con 0,2 g. Después se ha analizado la composición de cada una de las muestras mediante ICP-MS e ICP-OES. La composición media de cada uno de los elementos analizados se muestra a continuación (Tabla 7):

Elemento	Ag	Al	Au	Ca	Cd	Ce
Concentración (mg/g)	0,01 ± 0,01	30,52 ± 15,33	0,15 ± 0,06	187,36 ± 13,31	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01
Elemento	Cu	Fe	Gd	K	La	Mg
Concentración (mg/g)	1,65 ± 0,12	16,82 ± 2,89	0,01 ± 0,00	4,03 ± 0,99	0,01 ± 0,00	10,26 ± 1,05
Elemento	Mn	Na	Nd	Ni	P	Pb
Concentración (mg/g)	0,49 ± 0,03	33,45 ± 9,75	0,04 ± 0,01	0,08 ± 0,01	12,27 ± 1,39	1,25 ± 0,62
Elemento	Pr	Y	Zn			
Concentración (mg/g)	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	21,40 ± 1,47			

Tabla 7: Composición media y desviación de las cenizas iniciales

Se ha analizado también la presencia de mercurio pero su concentración en las cenizas iniciales está por debajo de los límites de detección.

Analizando la composición de cada uno de los elementos mostrados en la Tabla 7 puede establecerse que los elementos mayoritarios presentes en las cenizas son el aluminio, calcio, hierro, magnesio, sodio, fósforo y zinc. Estos resultados sirven para verificar que los estudios mostrados en la Tabla 1 y la Tabla 2 (apartado 2.1) son correctos, pues todos los elementos coinciden, con la única excepción del zinc, el cual está presente en mayor concentración de la esperada.

Por otra parte, la concentración de cobre y de oro detectadas entra dentro del rango de concentraciones que se esperaba tener para estos elementos según las diferentes referencias bibliográficas analizadas^{2,4,5,6,7,8,9,10,11}.

Como puede comprobarse, la desviación de los resultados de las distintas muestras cogidas es muy baja, lo que significa que los resultados obtenidos representan de forma correcta la concentración de cada elemento químico analizado.

4.1.2. SEM, FE-SEM

Se ha analizado una muestra representativa de las cenizas iniciales con ayuda del microscopio electrónico de barrido y de emisión de campo. Se ha observado la morfología de las cenizas con electrones secundarios y la presencia de partículas metálicas, que son aquellas que brillan al hacer incidir en la muestra electrones retrodispersados. Este análisis se ha realizado con varios aumentos distintos, tal y como se muestra en las siguientes imágenes (Imagen 14, Imagen 15):

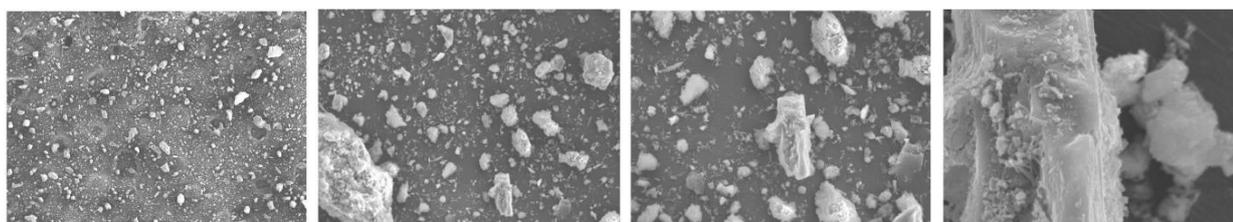


Imagen 14: Análisis de las cenizas iniciales con electrones secundarios: 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

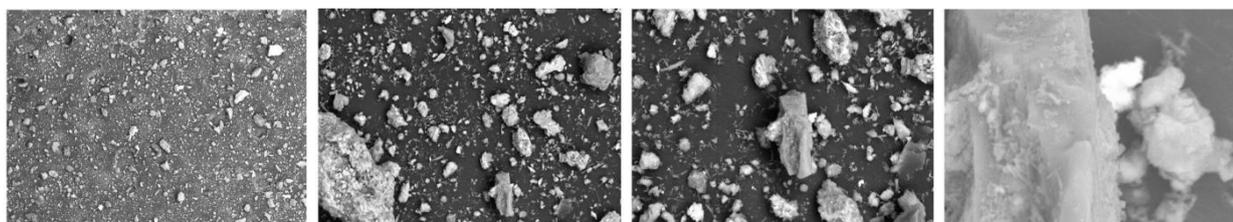


Imagen 15: Análisis de las cenizas iniciales con electrones retrodispersados: 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

Como puede observarse en estas imágenes, las cenizas tienen una morfología muy irregular con estructuras y texturas muy distintas donde pueden encontrarse muchos puntos pequeños muy brillantes que corresponden a elementos con carácter metálico.

Este equipo también permite obtener un análisis semicuantitativo de aquellos elementos cuya composición es superior a 0,5%. Por esta razón se han realizado tres análisis semicuantitativos distintos, uno centrándose en las partículas metálicas (espectro 1), otro en las no metálicas (espectro 2) y, por último, un análisis general (espectro 3). Los dos primeros se han realizado con 5000 aumentos y el espectro 3 con 250 aumentos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Tabla 8):

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Total
Espectro 1	42.81			2.02	3.66	0.59		0.75	4.33		8.01	37.84	100.00
Espectro 2	51.86	0.60		7.74	25.55	0.58		9.20	2.59		0.73	1.17	100.00
Espectro 3	68.85	0.42	0.74	2.44	4.67	1.91	0.65	0.40	16.12	0.75	1.54	1.51	100.00

Tabla 8: Análisis semicuantitativo de las cenizas iniciales (% ω)

De esta forma puede establecerse que el estudio de elementos metálicos se ha centrado en partículas de Zn y el de elementos no metálicos tiene como componente principal Si, que puede ser debido a la presencia de SiO₂. Por último, el análisis general muestra como componente mayoritario el Ca, que puede deberse a la presencia de CaO en las cenizas. Estos datos coinciden con los mostrados en la Tabla 3 (apartado 2.1), puesto que según estudios realizados los compuestos principales presentes en las cenizas de fondo son el CaO, SiO₂ y Al₂O₃.

Los resultados obtenidos tras el análisis de las cenizas mediante XRD están recogidos en la Tabla 14 (apartado 4.2.4) junto con los resultados analizados de los residuos recogidos tras la lixiviación para poder comparar la composición detectada en cada una de las muestras mediante esta técnica.

4.1.3. Análisis de la humedad

Los análisis realizados para determinar la humedad contenida en las cenizas determinaron que el porcentaje de humedad es del 10,7%.

4.2. Lixiviación

4.2.1. Preparación de los lixiviados

En la siguiente tabla se muestran los valores de pH y conductividad de los tres disolventes que se utilizaron para preparar los distintos lixiviados y los valores tras poner en contacto dichos disolventes con las cenizas. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 9):

MUESTRA	pH	Conductividad (mS/cm)
Disolución H ₂ SO ₄ (1M)	-0,05	362,0
Lixiviado H ₂ SO ₄ inicial	0,068	220,5
Disolución HCl (1M)	-0,05	304,0
Lixiviado HCl inicial	0,235	119,0
Disolución Na ₂ S ₂ O ₃ (1M)	7,47	107,4
Lixiviado Na ₂ S ₂ O ₃ inicial	11,801	107,2

Tabla 9: Valores de pH y conductividad de disolventes y lixiviados iniciales

4.2.2. MW e ICP-MS, ICP-OES

Una vez formados los lixiviados se puede analizar, por una parte, el residuo sólido que queda retenido en el filtro y, por otra, la fracción líquida que se utilizará en el proceso de intercambio iónico.

La composición media de los lixiviados iniciales se muestra en la siguiente tabla (Tabla 10):

Elemento	Concentración lixiviado inicial H ₂ SO ₄ (ppm)	Concentración lixiviado inicial HCl (ppm)	Concentración lixiviado inicial Na ₂ S ₂ O ₃ (ppm)
Ag	0,01 ± 0,00	0,44 ± 0,02	0,38 ± 0,02
Al	1924,43 ± 12,33	1795,92 ± 29,36	25,95 ± 0,59
Au	0,84 ± 0,01	3,56 ± 0,38	2,22 ± 0,19
Ca	718,74 ± 4,23	9616,47 ± 155,56	503,25 ± 11,68
Cd	1,38 ± 0,02	1,34 ± 0,03	-
Ce	0,57 ± 0,02	1,14 ± 0,03	-
Cu	90,04 ± 0,53	82,01 ± 2,36	15,21 ± 0,23
Fe	650,67 ± 18,07	516,22 ± 3,84	1,17 ± 0,59
Gd	0,60 ± 0,02	0,89 ± 0,04	-
K	221,27 ± 1,43	203,35 ± 4,94	217,62 ± 7,01
La	0,23 ± 0,01	0,41 ± 0,01	-
Mg	515,33 ± 3,04	488,15 ± 11,88	0,86 ± 0,07
Mn	24,22 ± 0,05	22,16 ± 0,44	-
Na	526,32 ± 4,34	523,05 ± 10,74	38391,80 ± 572,27
Nd	1,07 ± 0,04	2,54 ± 0,09	-
Ni	3,40 ± 0,77	3,19 ± 1,01	-
P	742,82 ± 6,51	698,33 ± 14,95	1,39 ± 0,01
Pb	5,55 ± 0,23	108,69 ± 2,60	1,19 ± 1,19
Pr	0,31 ± 0,01	0,72 ± 0,03	-
Y	0,29 ± 0,00	0,26 ± 0,01	-
Zn	1134,51 ± 6,37	1065,50 ± 21,75	1,54 ± 0,05

Tabla 10: Concentración media y desviación de los tres lixiviados iniciales

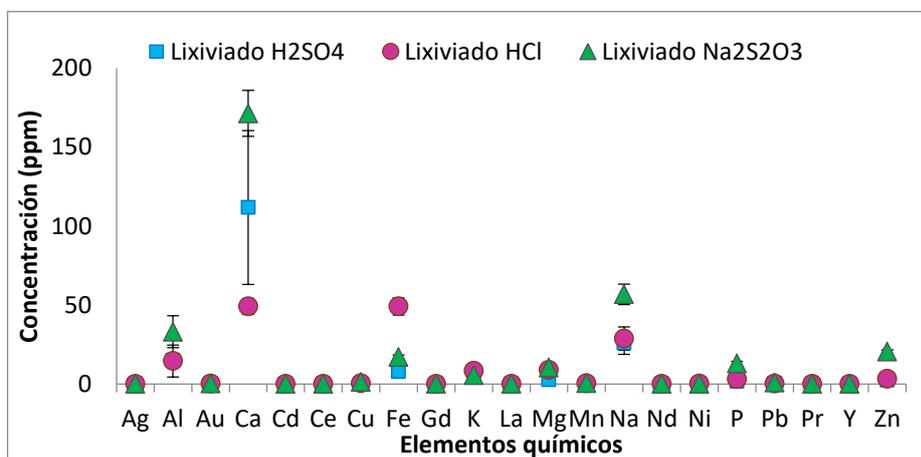
Como puede comprobarse, los elementos mayoritarios detectados en las cenizas iniciales siguen teniendo una alta concentración respecto al resto de elementos, lo que significa que el proceso de lixiviación ha funcionado correctamente y los disolventes han conseguido arrastrar la mayor parte de los elementos.

Los lixiviados formados por H₂SO₄ y HCl están formados principalmente por Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P y Zn, lo cual beneficia el proceso de intercambio iónico, puesto que los elementos de interés (Cu y Zn) están presentes en altas concentraciones.

Por el contrario, en el lixiviado formado por Na₂S₂O₃, los elementos predominantes son el Ca, K y Mg, mientras que el Cu y Zn está presente en concentraciones muy bajas en comparación con los otros lixiviados.

El oro mantiene una concentración similar en los tres lixiviados aunque es ligeramente mayor en el formado por ácido clorhídrico.

Por otra parte, se realiza la digestión por ondas microondas de los residuos recogidos en el papel de filtro tras mezclar los disolventes iniciales con las cenizas primero con 0,5 g de cada muestra y después con 0,2 g. La concentración media de cada uno de los elementos analizados mediante ICP-MS, ICP-OES y la desviación de cada medida, teniendo en cuenta ambos procesos (0,2 g y 0,5 g), se muestra en la siguiente gráfica (Gráfica 3):



Gráfica 3: Concentración media de los elementos retenidos en el filtro tras lixiviación

Teniendo en cuenta los resultados representados en la gráfica anterior puede deducirse que los elementos que más quedan retenidos en el filtro con cualquiera de los tres lixiviados son el Al, Ca, Fe y Na. Si nos centramos únicamente en los elementos de interés (Cu, Zn y Au, inicialmente), la retención del Cu y Au es mínima con los tres lixiviados, sin embargo, el lixiviado formado por tiosulfato de sodio retiene una gran cantidad de Zn en el filtro, lo cual perjudica a su recuperación pues no pasa a formar parte del lixiviado.

4.2.3. SEM, FE-SEM

Se ha analizado la morfología de los residuos recogidos tras filtración para comprobar que el proceso de lixiviación se ha realizado correctamente y los disolventes han conseguido arrastrar la mayor parte de las partículas metálicas. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación (Imagen 16, Imagen 17, Imagen 18, Imagen 19, Imagen 20, Imagen 21):

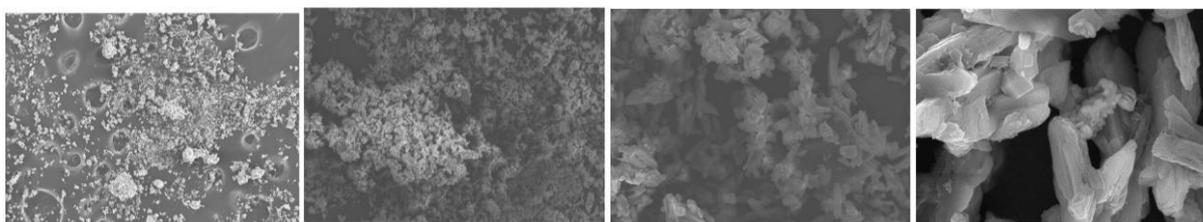


Imagen 16: Análisis con electrones secundarios residuo tras lixiviado con ácido sulfúrico. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

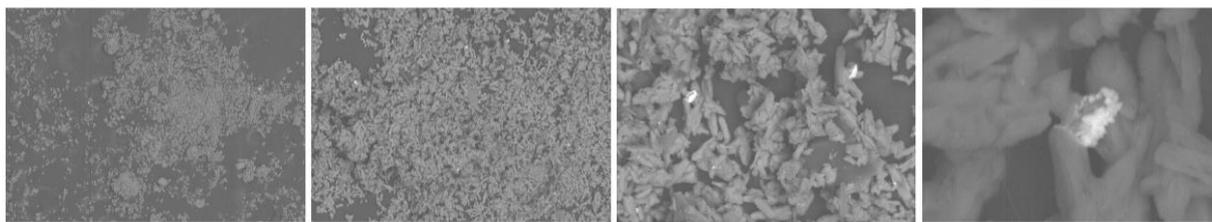


Imagen 17: Análisis con electrones retrodispersados residuo tras lixiviado con ácido sulfúrico. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

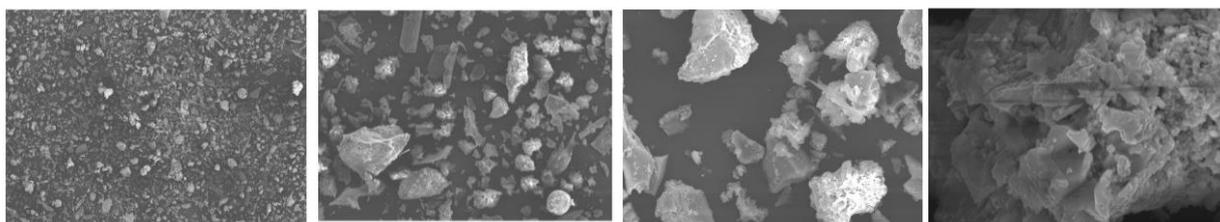


Imagen 18: Análisis con electrones secundarios residuo tras lixiviado con ácido clorhídrico. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

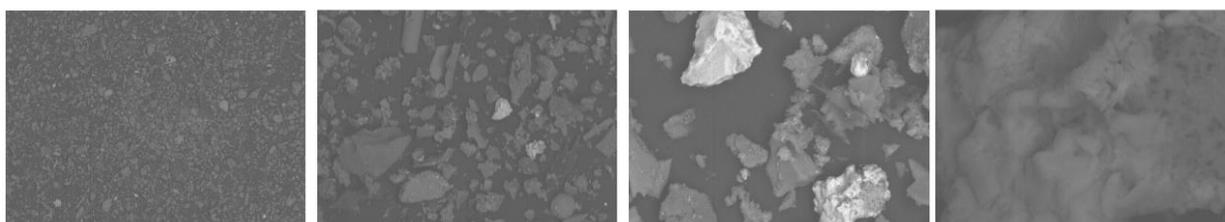


Imagen 19: Análisis con electrones retrodispersados residuo tras lixiviado con ácido clorhídrico. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

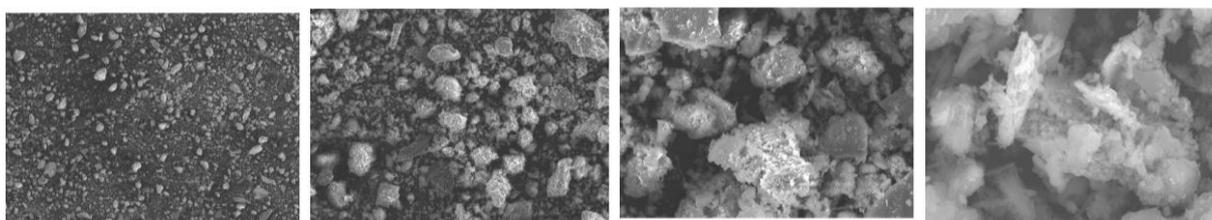


Imagen 20: Análisis con electrones secundarios residuo tras lixiviado con tiosulfato de sodio. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

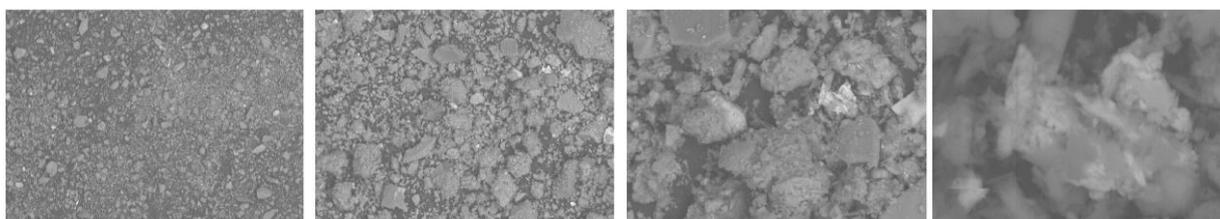


Imagen 21: Análisis con electrones retrodispersados residuo tras lixiviado con tiosulfato de sodio. 50, 250, 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.

Analizando estas imágenes puede verse como la morfología de las partículas cambia en función del lixiviado del que provenga. Así, se observa que las partículas mostradas en las imágenes correspondientes al residuo obtenido tras el lixiviado con ácido sulfúrico (Imagen 16 e Imagen 17) tienen un tamaño mucho más pequeño que en la muestra procedente del lixiviado con ácido clorhídrico (Imagen 18 e Imagen 19), mientras que el residuo procedente de la lixiviación con tiosulfato presenta un carácter intermedio entre ambos (Imagen 20 e Imagen 21). Esta diferencia se ve claramente en las imágenes realizadas a 250 aumentos.

Además, examinando las imágenes recogidas tras hacer incidir electrones retrodispersados en las muestras (Imagen 17, Imagen 19 e Imagen 21), puede comprobarse como la cantidad de puntos brillantes ha disminuido en gran medida en comparación con las imágenes de las cenizas iniciales. Esto concuerda con los análisis de concentración de los lixiviados, pues la mayor parte de las partículas metálicas, que son las que brillan con los electrones retrodispersados, han pasado a formar parte de los lixiviados.

Por último, se ha realizado un análisis semicuantitativo de cada una de las muestras, en primer lugar de las partículas metálicas (espectro 1), de las no metálicas (espectro 2) y un análisis general (espectro 3). Los dos primeros espectros se han realizado con 5000 aumentos y el espectro 3 con 250 aumentos. Los resultados se muestran a continuación (Tabla 11, Tabla 12, Tabla 13):

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Pb	Total
Espectro 1	13.44			0.50		14.38	10.04			6.68	5.19	49.76	100.00
Espectro 2	56.24		0.22	0.26	0.56	19.41	21.61	0.46		1.25			100.00
Espectro 3	52.94	0.50		0.45	1.93	20.16	21.28	0.49	0.63	1.62			100.00

Tabla 11: Análisis semicuantitativo de los residuos tras lixiviar con ácido sulfúrico (% w)

Espectro	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Ba	Total
Espectro 1	17.44		1.89	3.58	7.86					2.48	2.09	64.66	100.00
Espectro 2	33.52		1.41	2.27	6.92	1.14	7.32	8.93	1.38	1.97	1.33	33.81	100.00
Espectro 3	49.74	1.46	4.55	22.29	0.52	4.34	5.76	3.29	4.02	2.25	1.77		100.00

Tabla 12: Análisis semicuantitativo de los residuos tras lixiviar con ácido clorhídrico (% w)

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Total
Espectro 1	17.03	2.56	1.15	2.56	3.75		2.28	7.94	0.76	2.12	59.84	100.00
Espectro 2	49.11	10.00		2.29	7.77		9.56	18.14		1.00	2.13	100.00
Espectro 3	55.78	4.66	0.95	3.52	6.24	0.84	5.17	16.82	2.05	1.25	2.72	100.00

Tabla 13: Análisis semicuantitativo de los residuos tras lixiviar con tiosulfato de sodio (% w)

Observando los resultados del lixiviado de ácido sulfúrico (Tabla 11) puede determinarse que el análisis metálico muestra partículas de Pb y en el análisis no metálico los elementos principales son S y Ca, lo que concuerda con la composición teórica de las cenizas. Lo mismo ocurre en el análisis general realizado.

Los resultados obtenidos en el análisis de los otros dos lixiviados muestran datos similares a los explicados, en el caso del lixiviado de ácido clorhídrico, el análisis metálico se ha centrado en una partícula de Ba y en el de tiosulfato de sodio en una de Zn.

4.2.4. XRD

Se ha analizado mediante difracción por rayos X todas las muestras sólidas recogidas, que son las cenizas iniciales, los residuos recogidos en los filtros tras formar los tres lixiviados y el residuo filtrado tras la digestión del residuo procedente del lixiviado de ácido clorhídrico. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (Tabla 14):

Compuesto	Cenizas iniciales	Residuo tras lixiviar con H ₂ SO ₄	Residuo tras lixiviar con HCl	Residuo tras lixiviar con Na ₂ S ₂ O ₃	Residuo tras digestión HCl
Calcita (CaCO ₃)	Sí	-	-	Sí	-
Cuarzo (SiO ₂)	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Portlandita (Ca(OH) ₂)	Sí	-	-	-	Sí
Anhidrita (CaSO ₄)	Sí	Sí	Sí	-	Sí
Etringita (Ca ₆ Al ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O)	Sí	-	-	Sí	Sí
Albita, calcian ordenada ((Na, Ca)Al(Si, Al) ₃ O ₈)	Sí	-	Sí	-	-
Carbonato-hidroxiapatita (Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ CO ₃ (OH)F)	Sí	-	-	-	-
Circonio (Zr)	Sí	-	Sí	Sí	-

Tabla 14: Presencia de compuestos cristalinos en las muestras recogidas

Como puede observarse, muchos de los compuestos detectados coinciden con aquellos analizados en el estudio realizado por Chimenos et al⁸, donde se puso en evidencia la presencia de calcita, etringita, portlandita y cuarzo en las cenizas iniciales.

En esta tabla también puede observarse que los residuos generados tras lixiviar con H₂SO₄ y HCl están formados por compuestos similares, aunque en este último está presente también circonio y albita. El cuarzo es el único elemento que está presente en todas las muestras analizadas.

Además, puede deducirse que la fracción del residuo que se filtró tras lixiviar con HCl por no estar completamente digerida está formada por los siguientes compuestos cristalinos: cuarzo, portlandita, anhidrita y etringita.

4.2.5. Eliminación de hierro y aluminio

Una vez eliminado el hierro y el aluminio se vuelve a analizar la composición media de los lixiviados mediante ICP-MS e ICP-OES. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 15):

Elemento	Concentración lixiviado H ₂ SO ₄ (ppm)	Concentración lixiviado HCl (ppm)
Ag	0,00 ± 0,00	0,36 ± 0,00
Al	13,81 ± 0,12	6,93 ± 0,07
Au	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca	406,25 ± 2,70	7682,98 ± 2,69
Cd	0,77 ± 0,01	1,12 ± 0,01
Ce	0,13 ± 0,00	0,26 ± 0,00
Cu	24,82 ± 0,19	21,24 ± 0,01
Fe	0,05 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Gd	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,00
K	139,67 ± 6,83	165,41 ± 0,96
La	0,10 ± 0,35	0,22 ± 0,00
Mg	604,42 ± 102,62	815,26 ± 3,89
Mn	25,87 ± 0,35	35,11 ± 0,12
Na	16443,34 ± 102,62	8069,31 ± 16,90
Nd	0,35 ± 0,00	0,82 ± 0,01
Ni	4,09 ± 0,04	5,94 ± 0,02
P	0,95 ± 0,05	2,24 ± 0,23
Pb	0,57 ± 0,06	40,47 ± 0,66
Pr	0,10 ± 0,00	0,25 ± 0,00
Y	0,11 ± 0,00	0,08 ± 0,00
Zn	1227,11 ± 13,06	1604,01 ± 1,79

Tabla 15: Composición media y desviación de los lixiviados sin hierro ni aluminio

Teniendo en cuenta los datos mostrados en esta tabla y aquellos obtenidos tras el análisis por ICP de los lixiviados iniciales (Tabla 10), se ha analizado el porcentaje de eliminación de hierro, aluminio y los elementos mayoritarios tras este proceso. Los resultados obtenidos son los siguientes (Tabla 16):

Elemento	Lixiviado H ₂ SO ₄	Lixiviado HCl
	% eliminación	% eliminación
Al	99,28	99,61
Ca	43,48	20,11
Cu	72,43	74,10
Fe	99,99	100,00
K	36,88	18,66
P	99,87	99,68

Tabla 16: Porcentaje de eliminación de los elementos mayoritarios tras la eliminación de hierro y aluminio

Como puede comprobarse, el proceso realizado permite la eliminación prácticamente del 100% de hierro y aluminio, sin embargo, la cantidad de cobre, que es uno de los elementos de interés, se ve reducida en un 70% aproximadamente. Por esta razón, sería conveniente buscar otro método que facilite la eliminación de hierro y aluminio pero que mantenga la concentración de los otros elementos. Como por ejemplo, podrían utilizarse resinas de intercambio iónico con una gran afinidad por el hierro y el aluminio para poder separarlos del resto de elementos.

En el caso del Zn su concentración no se ha visto disminuida tras este proceso, por tanto, la eliminación de Fe y Al mediante esta técnica resulta conveniente si el objetivo final consiste en la recuperación única de Zn.

4.3. Proceso de intercambio iónico discontinuo (Batch)

Antes de llevar a cabo el proceso de intercambio iónico se ha medido la humedad de las dos resinas utilizadas. Así, se ha obtenido una humedad del 6,6% en la resina Purolite S 940 y del 54% en la resina Aurix 100.

En las siguientes tablas (Tabla 17, Tabla 18, Tabla 19) se muestran los valores de pH y conductividad para cada una de las muestras recogidas: inicial (sin hierro ni aluminio), tras 2 h en contacto con las resinas y tras 24 h con las resinas. También se especifica el valor de pH tras haberlo ajustado a las dos horas:

LIXIVIADO H ₂ SO ₄					
Muestra	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 5
pH inicial	1,12	2,03	3,02	3,90	4,58
pH + 2h	1,2	1,77	1,99	2,02	4,75
pH + 2h ajustado	-	-	2,92	3,98	4,75
pH + 24h	1,18	1,77	2,76	3,72	4,10
Conductividad inicial (mS/cm)	73,4	55,2	51,4	51,5	52,2
Conductividad + 2h (mS/cm)	74,1	58,2	55,8	55,7	52,2
Conductividad + 24h (mS/cm)	74,0	58,4	53,1	52,7	52,6

Tabla 17: Conductividad y pH del lixiviado formado por ácido sulfúrico inicial y tras 2 y 24h de contacto con las resinas

LIXIVIADO HCl					
Muestra	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 5
pH inicial	1,09	2,04	2,98	4,05	4,71
pH + 2h	0,94	1,17	1,21	1,19	1,24
pH + 2h ajustado	-	2,01	2,9	4,06	5,10
pH + 24h	0,92	1,89	2,65	3,31	3,32
Conductividad inicial (mS/cm)	78,5	64,4	66,4	66,5	65,4
Conductividad + 2h (mS/cm)	83,7	66,6	74,8	74,7	74,3
Conductividad + 24h (mS/cm)	81,4	65,8	64,0	63,5	63,5

Tabla 18: Conductividad y pH del lixiviado formado por ácido clorhídrico inicial y tras 2 y 24h de contacto con las resinas

LIXIVIADO Na ₂ S ₂ O ₃			
Muestra	pH = 9	pH = 10	pH = 11
pH inicial	8,45	9,46	10,51
pH + 2h	11,27	11,38	11,37
pH + 2h ajustado	8,62	9,53	10,58
pH + 24h	10,12	10,63	10,97
Conductividad inicial (mS/cm)	109,5	109,9	110,0
Conductividad + 2h (mS/cm)	102,1	105,1	105,1
Conductividad + 24h (mS/cm)	102,9	104,1	103,7

Tabla 19: Conductividad y pH del lixiviado formado por tiosulfato de sodio inicial y tras 2 y 24h de contacto con las resinas

Hay dos casillas en la Tabla 17 que están tachadas debido a que no se cogió muestra del lixiviado de sulfúrico a pH=5 pasadas dos horas.

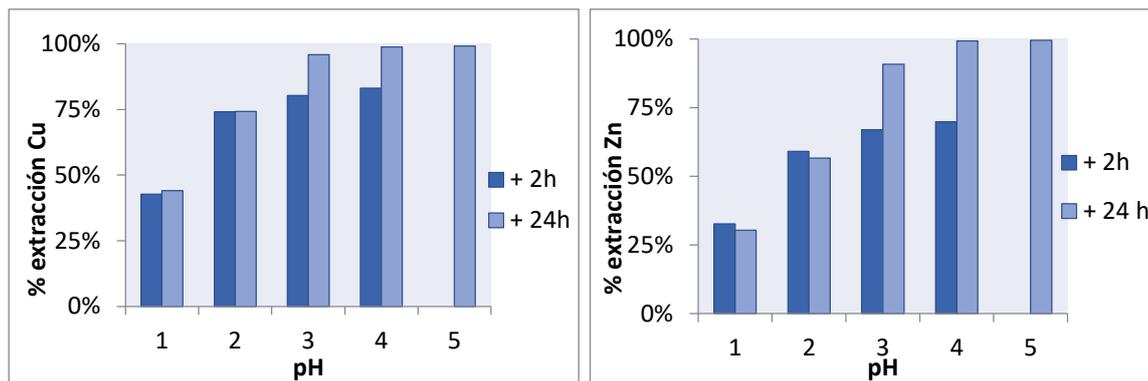
Puede observarse como la conductividad se mantiene prácticamente constante en cada una de las muestras recogidas de cada lixiviado, aunque las muestras preparadas a pH=1 tienen conductividades ligeramente mayores que las demás en los lixiviados de H₂SO₄ y HCl. Debido a su carácter ácido, estos lixiviados presentan valores similares, mientras que el lixiviado de Na₂S₂O₃ tiene una conductividad superior.

Otra característica a señalar tras este análisis es el acusado descenso del pH que se produce en los lixiviados ácidos, puesto que tras dos horas en contacto con las resinas, todas las muestras presentan un valor comprendido entre 1 y 2. En el caso del lixiviado de Na₂S₂O₃ la tendencia es la contraria, las muestras aumentan su pH hasta alcanzar un valor de 11 pasadas las dos horas de contacto con las resinas.

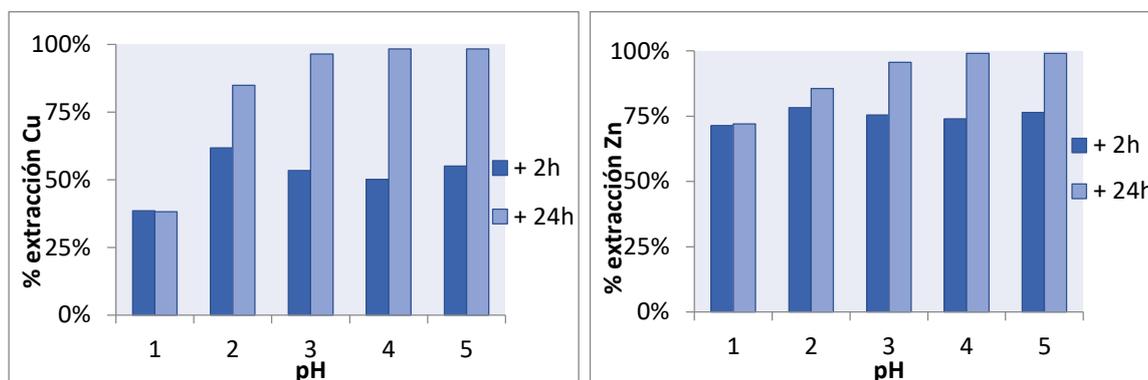
4.3.1. ICP-MS e ICP-OES

Se ha analizado la concentración de cada una de las muestras líquidas recogidas tras el proceso de adsorción en modo batch para determinar el porcentaje de extracción de cada uno de los elementos estudiados.

Por una parte, se ha analizado la capacidad de intercambio iónico de la resina Purolite S 940, la cual se ha puesto en contacto con los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Se han cogido muestras pasadas 2 horas de contacto entre las muestras preparadas a cada pH y las resinas y tras 24 horas. Se ha comparado la composición de cada elemento en los lixiviados tras la eliminación de hierro y aluminio y después de estar en contacto con las resinas, obteniendo así los siguientes resultados (Gráfica 4, Gráfica 5):



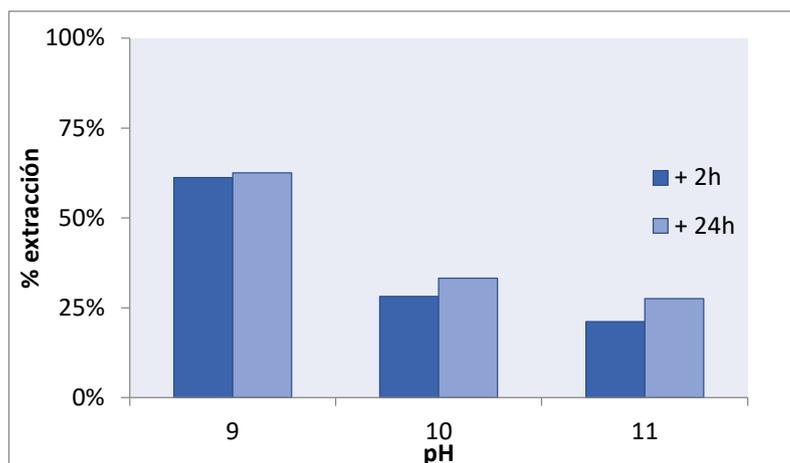
Gràfica 4: Lixiviado de ácido sulfúrico. A) Extracción de Cu B) Extracción de Zn



Gràfica 5: Lixiviado de ácido clorhídrico. A) Extracción de Cu B) Extracción de Zn

Como puede observarse se consigue una extracción prácticamente del 100% tanto de cobre como de zinc en ambos lixiviados cuando se trabaja a valores de pH comprendidos entre 4 y 5. Además, se obtienen mejores resultados cuando los lixiviados llevan 24 horas en contacto con las resinas. Estos resultados son muy similares a aquellos obtenidos por Tang y Steenari⁶, quienes afirmaron que la mayor adsorción de Zn se conseguía a un $\text{pH} > 4$ y que para un valor de $\text{pH} = 2$ se eliminaba entre un 30-40% de Cu y Zn.

Por otra parte, se ha analizado la capacidad de intercambio iónico de la resina Aurix 100, la cual se ha puesto en contacto con el lixiviado formado por tiosulfato de sodio. El proceso se ha realizado de la misma forma que en el caso de la extracción de zinc y cobre con los otros dos lixiviados. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica (Gràfica 6):



Gráfica 6: Lixiviado de tiosulfato de sodio, extracción de Au

En este caso, puede observarse que no se consigue una extracción completa de oro en ninguno de los valores de pH estudiados, aunque se consigue una mayor retención de este elemento (62,5%) cuando el pH es 9 tras 24 horas. Además, un mayor tiempo de contacto no implica la obtención de unos resultados mucho mejores.

Por último, se ha analizado el porcentaje de extracción de los demás elementos presentes en los lixiviados. Los resultados obtenidos para cada uno de los lixiviados son los siguientes (Tabla 20, Tabla 21, Tabla 22):

Porcentaje de extracción lixiviado H ₂ SO ₄ (%)								
pH	Ag	Al	Ca	Cd	Ce	Cu	Gd	La
1	100,00%	98,17%	-	55,24%	99,02%	44,10%	99,77%	95,04%
2	-	96,11%	18,55%	73,26%	98,52%	74,20%	99,81%	98,17%
3	-	100,00%	57,14%	92,29%	99,20%	95,80%	100,00%	99,74%
4	-	100,00%	81,44%	98,71%	100,00%	98,71%	100,00%	100,00%
5	-	97,68%	83,55%	99,36%	100,00%	99,10%	100,00%	100,00%
pH	Mg	Mn	Nd	Ni	Pr	Y	Zn	
1	4,78%	62,26%	99,61%	3,42%	99,66%	99,92%	30,41%	
2	18,63%	79,26%	99,43%	6,48%	99,51%	99,95%	56,60%	
3	51,06%	92,77%	99,81%	37,77%	99,98%	100,00%	90,72%	
4	77,19%	97,55%	100,00%	82,82%	100,00%	100,00%	99,21%	
5	79,11%	98,13%	100,00%	89,28%	100,00%	100,00%	99,50%	

Tabla 20: Porcentaje de extracción de elementos tras el intercambio iónico. Lixiviado de ácido sulfúrico

Porcentaje de extracción lixiviado HCl (%)								
pH	Ag	Al	Au	Cd	Ce	Cu	Gd	La
1	68,08%	61,28%	95,76%	47,46%	99,60%	38,17%	99,88%	98,66%
2	67,32%	74,67%	-	46,90%	99,94%	84,81%	99,99%	100,00%
3	85,82%	85,31%	-	59,11%	99,36%	96,47%	100,00%	99,39%
4	92,63%	79,14%	-	74,13%	48,88%	98,32%	100,00%	100,00%
5	90,91%	84,49%	-	76,08%	100,00%	98,35%	100,00%	100,00%
pH	Mg	Mn	Nd	Ni	Pb	Pr	Y	Zn
1	1,73%	46,69%	99,87%	2,90%	55,56%	99,87%	99,93%	72,02%
2	0,88%	61,80%	99,96%	3,06%	87,67%	100,00%	99,99%	85,64%
3	14,87%	77,33%	99,83%	24,40%	87,32%	100,00%	99,94%	95,65%
4	25,78%	88,02%	100,00%	57,41%	98,54%	100,00%	100,00%	99,03%
5	25,19%	88,06%	100,00%	58,17%	99,53%	100,00%	99,75%	99,11%

Tabla 21: Porcentaje de extracción de elementos tras el intercambio iónico. Lixiviado de ácido clorhídrico

Porcentaje de extracción lixiviado Na ₂ S ₂ O ₃ (%)								
pH	Ag	Au	Ca	Cu	Mn	Na	Ni	Pb
9	21,45%	100,00%	3,51%	2,54%	95,68%	3,63%	70,63%	98,64%
10	22,02%	-	22,98%	8,73%	-	7,39%	69,18%	95,44%
11	24,71%	-	23,99%	4,77%	-	4,59%	38,80%	94,49%

Tabla 22: Porcentaje de extracción de elementos tras el intercambio iónico. Lixiviado de tiosulfato de sodio

Como puede observarse, son muchos los elementos que quedan retenidos en las resinas junto con el zinc y el cobre. Este comportamiento hace que las resinas se saturen más rápido aunque esto no ha influido en los lixiviados de H₂SO₄ y HCl, pues, como se ha mostrado anteriormente, el porcentaje de recuperación de los metales objetivo en estos lixiviados a valores de pH entre 4 y 5 es prácticamente del 100%, debido a su mayor afinidad en la resina respecto a otros elementos.

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha decidido realizar el proceso continuo utilizando únicamente los lixiviados formados por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, puesto que permiten recuperar prácticamente el 100% de zinc y cobre y los resultados obtenidos con el lixiviado de tiosulfato de sodio no son muy satisfactorios.

Además, como el proceso de eliminación de hierro y aluminio se realiza subiendo el pH hasta 4,8, se ha decidido no modificar este valor, pues está dentro del rango en el que se obtienen mejores resultados de extracción y se evita el uso de disolventes para la modificación del pH, lo cual abarata el proceso.

4.3.2. Capacidad de adsorción/desorción y factor de concentración

Por último, se ha llevado a cabo la desorción de las resinas y se ha analizado la capacidad de adsorción, la capacidad de desorción y el factor de concentración para cada uno de los elementos estudiados en el proceso discontinuo.

Los elementos que no aparecen en las tablas son aquellos cuyos resultados son nulos. También se han analizado el Au, Ce, Gd, Hg, La y Pr, los cuales no aparecen en los resultados de ninguno de los tres lixiviados puesto que no se ha detectado presencia de los mismos.

Los resultados obtenidos tras el análisis de la capacidad de adsorción son los siguientes (Tabla 23, Tabla 24, Tabla 25):

Capacidad de adsorción lixiviado H ₂ SO ₄ (mg/g resina)											
pH	Al	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Zn
1	0,01	4,01	0,20	1,23	2,72	0,05	182,34	0,02	0,21	0,00	4,39
2	0,02	3,41	0,11	1,41	2,63	0,03	215,77	0,02	0,38	0,00	3,11
3	0,00	1,83	0,02	1,40	1,61	0,01	227,32	0,02	0,53	0,00	0,68
4	0,00	0,85	0,01	1,44	0,79	0,00	226,85	0,00	0,69	0,06	0,06
5	0,01	0,73	0,00	1,56	0,71	0,00	244,88	0,00	0,39	0,02	0,04

Tabla 23: Capacidad de adsorción. Lixiviado ácido sulfúrico

Capacidad de adsorción lixiviado HCl (mg/g resina)											
pH	Al	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Zn
1	0,03	61,82	0,16	1,67	4,01	0,09	87,40	0,03	0,14	0,21	2,42
2	0,02	58,65	0,04	1,79	3,97	0,07	108,21	0,03	0,15	0,06	1,23
3	0,01	54,50	0,01	1,84	3,71	0,04	121,08	0,02	0,20	0,07	0,40
4	0,02	46,08	0,00	1,95	3,24	0,02	132,14	0,01	0,19	0,01	0,09
5	0,01	47,16	0,00	1,85	3,31	0,02	126,64	0,01	0,20	0,00	0,08

Tabla 24: Capacidad de adsorción. Lixiviado ácido clorhídrico

Capacidad de adsorción lixiviado Na ₂ S ₂ O ₃ (mg/g resina)							
pH	Al	Ca	Cu	K	Mg	Na	Zn
9	0,03	2,81	0,14	1,45	0,02	336,92	0,01
10	0,02	2,19	0,14	1,32	0,01	319,51	0,00
11	0,12	2,16	0,14	1,29	0,01	332,14	0,00

Tabla 25: Capacidad de adsorción. Lixiviado tiosulfato de sodio

La capacidad de adsorción de los elementos Ag, Fe, K, Nd y Y no se ha especificado en la Tabla 23 ni en la Tabla 24 puesto que los valores calculados eran prácticamente nulos. En el caso del lixiviado de tiosulfato de sodio no se ha especificado el valor de los elementos Ag, Cd, Fe, Mn, Ni y Pb por la misma razón.

Teniendo en cuenta estos resultados puede llegarse a las siguientes conclusiones:

En primer lugar, comparando los resultados obtenidos en los lixiviados ácidos en función del pH de la muestra puede establecerse que, en general, un mayor pH conlleva una mayor capacidad de adsorción de los diferentes elementos eliminados, obteniendo mejores resultados cuando el pH está comprendido entre 3 y 5.

Analizando más concretamente los elementos de interés puede observarse como la capacidad de adsorción de Cu en ambos lixiviados es muy baja en comparación con los valores alcanzados para el Zn, que consigue adsorberse casi 30 mg por cada gramo de resina. Además, en ambos casos se logra una mayor capacidad de adsorción en las muestras preparadas a pH=4.

Por lo que respecta al lixiviado básico, no puede establecerse qué valores de pH consiguen una mayor adsorción de metales en general, puesto que en cada elemento se obtienen resultados diferentes.

El análisis de la capacidad de desorción ha dado lugar a los siguientes resultados (Tabla 26, Tabla 27, Tabla 28):

Capacidad de desorción lixiviado H ₂ SO ₄ (mg/g resina)											
pH	Al	Ca	Cd	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Zn
1	0,01	1,92	0,00	0,18	0,29	1,34	0,12	14,95	0,00	1,27	4,26
2	0,01	3,01	0,00	0,33	0,28	2,31	0,17	18,56	0,01	1,86	8,19
3	0,03	3,74	0,01	0,37	0,32	3,43	0,18	20,30	0,01	3,54	11,07
4	0,01	4,40	0,01	0,38	0,35	4,44	0,19	25,15	0,02	6,57	11,81
5	0,02	4,07	0,01	0,37	0,28	4,84	0,19	23,50	0,02	8,40	11,71

Tabla 26: Capacidad de desorción. Lixiviado ácido sulfúrico

Capacidad de desorción lixiviado HCl (mg/g resina)												
pH	Al	Ca	Cd	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Zn
1	0,01	4,27	0,00	0,10	0,26	1,09	0,13	6,50	0,01	0,24	0,06	10,02
2	0,24	4,17	0,00	0,21	0,28	1,51	0,17	8,38	0,01	0,33	0,08	12,28
3	0,02	4,29	0,00	0,23	0,32	1,85	0,20	8,83	0,01	0,50	0,12	13,66
4	0,02	4,25	0,01	0,24	0,33	2,31	0,22	9,97	0,02	1,33	0,10	14,22
5	0,00	3,91	0,01	0,23	0,27	2,23	0,22	9,24	0,02	0,62	0,06	13,95

Tabla 27: Capacidad de desorción. Lixiviado ácido clorhídrico

Capacidad de desorción lixiviado Na ₂ S ₂ O ₃ (mg/g resina)										
pH	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	Zn	
9	0,09	0,31	0,00	0,16	0,40	0,03	28,49	0,06	0,01	
10	0,03	0,32	0,00	0,16	0,33	0,00	35,80	0,06	0,01	
11	0,06	0,30	0,01	0,15	0,45	0,03	33,47	0,01	0,01	

Tabla 28: Capacidad de desorción. Lixiviado tiosulfato de sodio

Analizando los resultados obtenidos tras calcular la capacidad de desorción de cada elemento puede observarse un comportamiento similar a los resultados obtenidos sobre la capacidad de adsorción. Los lixiviados ácidos permiten una mayor capacidad de desorción a pH comprendidos entre 3 y 5, mientras que el lixiviado de tiosulfato no sigue ninguna tendencia clara respecto al pH. Además, analizando los elementos objetivo en los lixiviados ácidos puede observarse como los valores obtenidos para el Zn son superiores a los del Cu, mostrando su valor máximo a pH=4.

Por último, el factor de concentración obtenido para cada elemento se muestra en la siguiente tabla (Tabla 29):

Lixiviado	Ag	Al	Ca	Cd	Cu	K	Mg	Mn
H ₂ SO ₄	-	0,09	1,84	1,36	1,68	0,38	2,86	2,63
HCl	0,02	0,12	0,15	1,12	1,61	0,29	1,01	2,25
Na ₂ S ₂ O ₃	-	2,19	0,14	-	0,06	0,46	39,23	-
Lixiviado	Na	Nd	Ni	P	Pb	Y	Zn	
H ₂ SO ₄	0,22	0,01	1,84	626,57	-	0,02	3,13	
HCl	0,20	0,01	0,36	80,49	0,23	0,00	2,99	
Na ₂ S ₂ O ₃	0,13	2,13	-	-	28,64	-	-	

Tabla 29: Factor de concentración experimento en batch

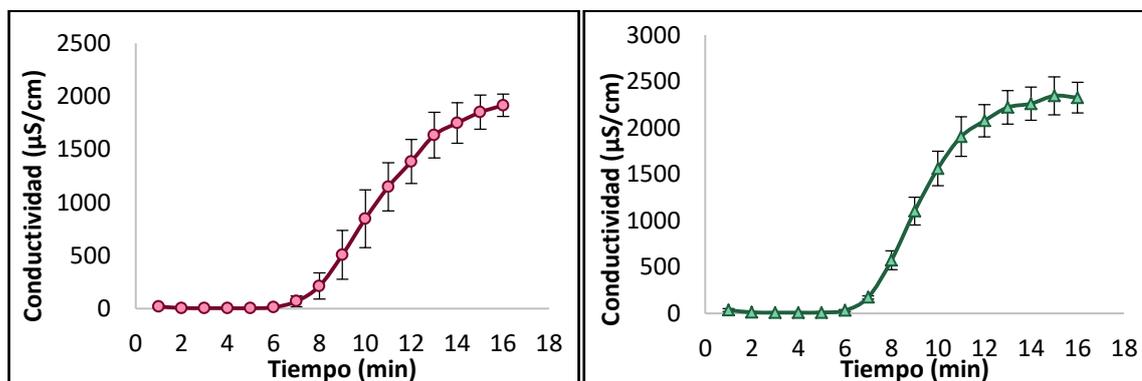
Como puede observarse, en el lixiviado de ácido sulfúrico se consigue un mayor factor de concentración para el P, seguido del Zn, Mg y Mn. El lixiviado formado por ácido clorhídrico permite concentrar en mayor medida elementos como el P, Zn, Mn y Cu. Por último, la mayor concentración en el lixiviado de tiosulfato de sodio se consigue para el Mg, Pb, Al y Nd.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede establecer que el lixiviado que consigue un mayor factor de concentración de los elementos objetivo es el de ácido clorhídrico.

4.4. Proceso de intercambio iónico continuo (Columna)

4.4.1. Determinación del “bed volumen” y la porosidad

Para la determinación del “bed volumen” (BV) y la porosidad de las resinas empleadas, se ha medido la conductividad de las muestras recogidas durante la prueba de trazadores con NaCl en las columnas y así determinar el tiempo medio de ambas. Esta representación se muestra en las siguientes gráficas (Gráfica 7):



Gráfica 7: A) Conductividad con NaCl en la columna de H₂SO₄. B) Conductividad con NaCl en la columna de HCl.

A partir de estas gráficas pueden calcularse los demás parámetros necesarios para poder conocer finalmente el BV de ambas columnas, haciendo uso de las ecuaciones 2, 3, 4, 5 y 6. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 30):

Parámetros	Columna H ₂ SO ₄	Columna HCl	Parámetros	Columna H ₂ SO ₄	Columna HCl
[NaCl] (M)	0,05	0,05	H _{lecho} (cm)	2,7	2,6
Q (ml/min)	0,77	0,97	V _{columna} (cm ³)	10,05	9,85
t _{1/2} (min)	11,0	10,5	Porosidad (ε)	0,84	1,04
V _{poros} (cm ³)	8,43	10,23	V _{resina} (cm ³)	4,55	5,43
H _{columna} (cm)	5,0	4,9	Q/V _{resina} (BV/h)	10,10	10,77
R _{columna} (cm)	0,8	0,8	BV	1,85	1,88

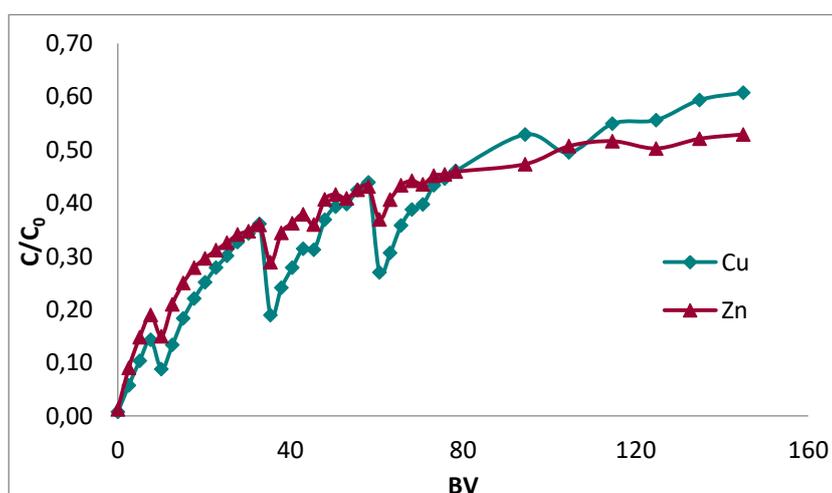
Tabla 30: Parámetros para la operación en columna

Como puede observarse en la tabla anterior, los parámetros obtenidos para ambas columnas son muy similares, obteniendo un BV=1,85 en la columna de ácido sulfúrico y un BV=1,88 en la columna de ácido clorhídrico.

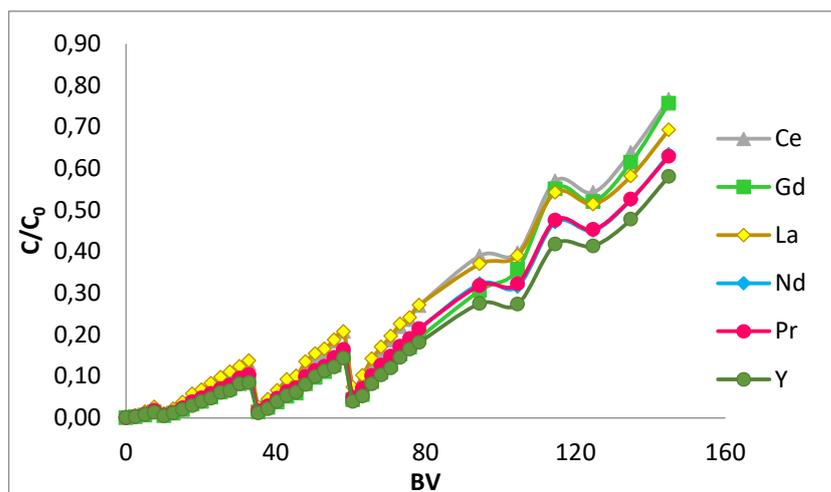
4.4.2. Columna intercambio iónico de H₂SO₄

4.4.2.1. Proceso de adsorción de la columna de H₂SO₄

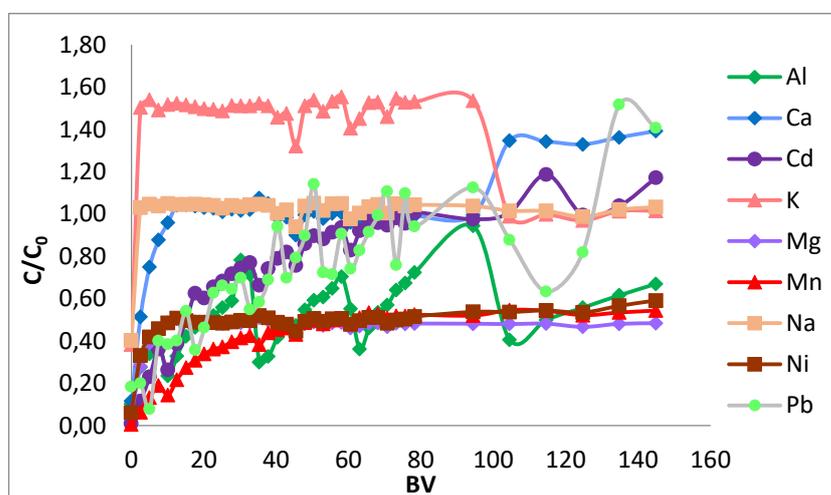
Se ha representado la curva de carga de cada elemento analizado mediante el cociente entre la concentración final de cada uno de los elementos analizados tras el proceso de carga y la concentración inicial de cada lixiviado (tras haber eliminado el hierro y el aluminio) respecto al BV, el cual va variando conforme avanza el tiempo. Se han representado, por una parte, los elementos objetivo, luego las tierras raras y, por último, del resto de elementos analizados en la Gráfica 8, Gráfica 9 y Gráfica 10, respectivamente.



Gráfica 8: Carga columna H₂SO₄. Elementos objetivo.



Gráfica 9: Carga columna H₂SO₄. Tierras raras.



Gráfica 10: Carga columna H₂SO₄. Otros elementos.

Hay dos puntos principales que pueden resaltarse en la Gráfica 8. Uno de ellos es el punto de ruptura, el cual se alcanza cuando las resinas ya comienzan a estar saturadas y la concentración del metal objetivo en la corriente de salida comienza a aumentar. Este punto se considera alcanzado cuando el metal tiene una concentración del 20% de su concentración inicial.

El paso de los lixiviados a través del sistema hace que la saturación de las resinas vaya aumentando hasta su capacidad máxima, que corresponde al momento en que la disolución de salida tiene la misma concentración que la de entrada. Llegado a este tiempo puede determinarse otro punto, conocido como el punto de saturación que se considera alcanzado cuando la concentración de salida del metal es el 80% de la concentración inicial.

En el caso del cobre, el punto de ruptura se alcanzó después de 2,7 BV, lo que equivale a un tiempo de 15 min (Gráfica 8). El punto de saturación no se ha alcanzado, puesto que la última muestra recogida tiene una concentración de 14,23 ppm, que equivale a un 67% de la concentración inicial.

En el caso del zinc, el punto de ruptura se alcanzó después de 8,1 BV, lo que equivale a un tiempo de 45 min (Gráfica 8). De la misma forma que en el caso del cobre, el punto de saturación no ha sido alcanzado, la última muestra recogida tiene una concentración de 835,18 ppm, que equivale a un 52% de la concentración inicial.

Por tanto, habría sido necesario iniciar el experimento con una mayor cantidad de lixiviado inicial para poder hacer pasar dicho lixiviado a través de la columna de ácido sulfúrico durante más tiempo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los demás elementos, cabe destacar que el potasio presenta valores de C/C_0 superiores a 1. Crittenden et al³¹ atribuyeron este comportamiento a los efectos competitivos entre los iones presentes en la solución, ya que los iones preferenciales fuerzan a los iones intercambiados previamente de la resina.

Por último, cabe destacar un comportamiento anómalo a lo largo del experimento, a 35,35 y 60,61 BV. Este descenso drástico puede deberse a la inclusión de aire en el sistema, lo que hace que se recoja menos cantidad de muestra durante un determinado tiempo y que, por tanto, la concentración de la muestra recogida respecto a la inicial sea menor. Este comportamiento también puede apreciarse en la columna de ácido clorhídrico.

Para evaluar los resultados obtenidos tras el proceso de adsorción de los metales objetivo en la columna por donde pasa el lixiviado de H_2SO_4 se han calculado la cantidad de metal adsorbido y la capacidad de adsorción, los cuales están recogidos en la siguiente tabla (Tabla 31):

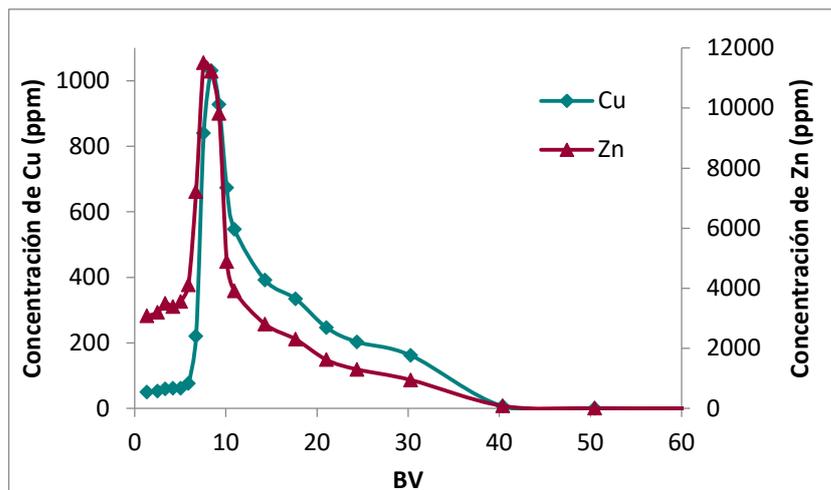
Proceso de adsorción columna H_2SO_4		
Parámetros	Cu	Zn
Cantidad metal adsorbido (mg)	9,77	478,33
Capacidad de adsorción (mg/g resina)	2,79	136,39

Tabla 31: Resultados obtenidos tras el proceso de adsorción de la columna de H_2SO_4

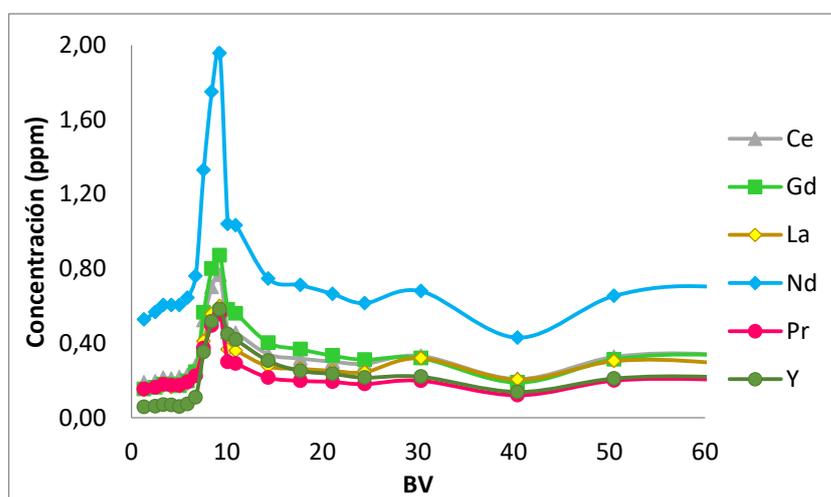
Como puede observarse, la cantidad de Cu adsorbido es mucho más pequeña que la del Zn.

4.4.2.2. Proceso de desorción de la columna de H_2SO_4

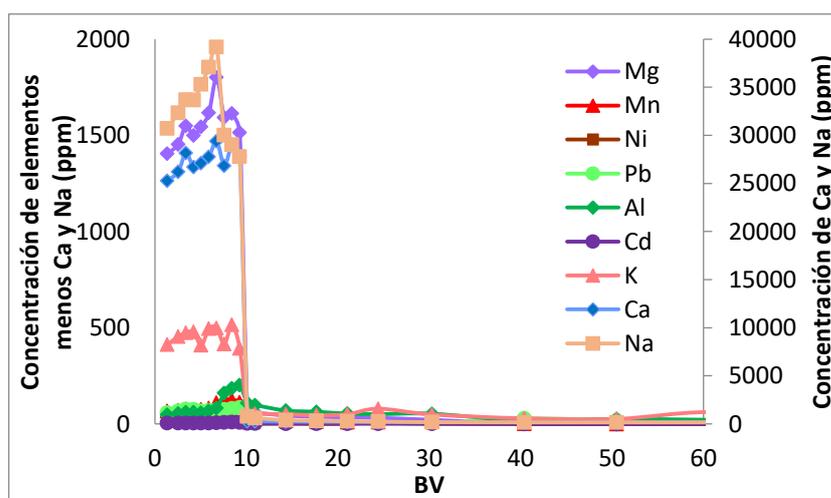
Por otra parte, se ha representado la concentración de las muestras recogidas durante la desorción respecto al BV para analizar los perfiles de elución de los diferentes elementos. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes gráficas (Gráfica 11, Gráfica 12, Gráfica 13; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**):



Gráfica 11: Descarga columna H_2SO_4 - Cu y Zn



Gráfica 12: Descarga columna H_2SO_4 . Tierras raras.



Gráfica 13: Descarga columna H_2SO_4 . Otros elementos (1).

La Gráfica 11 muestra como la concentración de Zn se disparó hasta un valor máximo de 11.506 ppm después de pasar 7,58 BV (45 min). Por otra parte, el Cu presenta un máximo de 1.030,5 ppm después de pasar 8,42 BV (50 min). El pico de elución comenzó después de 4,21 BV (25 min) y finalizó después de 17,68 BV (1 h 45 min). Este mismo comportamiento puede observarse en la Gráfica 12, donde está representada la variación de la concentración de las tierras raras en función del BV.

Además, en la Gráfica 11 también puede observarse que, tras haber alcanzado el pico de concentración máxima, la desorción del Zn se produce más rápidamente que la del Cu, la cual se produce de forma más escalonada a lo largo del tiempo.

En la Gráfica 13 se observa que antes de la aparición del pico de elución la concentración de los elementos analizados se mantuvo casi constante, es decir, se requirieron 60 min de la elución (10,1 BV) para desplazar la solución de alimentación que estaba ocupando la columna al final del proceso de adsorción. Por esta razón, las concentraciones de dichos elementos sufrieron un descenso drástico en el punto de 10,1 BV, pues es el momento en que los iones contenidos en las resinas comenzaron a salir del sistema.

Experimentalmente se realizó el proceso de elución durante un tiempo total de 10 horas para asegurar la elución completa de todos los elementos.

Para evaluar los resultados obtenidos tras este proceso de elución se han calculado una serie de parámetros que están recogidos en la siguiente tabla (Tabla 32):

Proceso de desorción columna H ₂ SO ₄		
Parámetros	Cu	Zn
Cantidad metal desorbido (mg)	2.041	25.389
Capacidad de desorción (mg/g resina)	2,23	27,69
Factor de concentración	82,21	20,69
Porcentaje de recuperación (%)	79,90	20,30

Tabla 32: Resultados obtenidos tras el proceso de desorción de la columna de H₂SO₄

Analizando estos resultados puede deducirse que la capacidad de desorción del Cu es mucho más pequeña que la del Zn. Sin embargo, el factor de concentración del Cu cuadruplica el del Zn, consiguiendo así un mayor porcentaje de recuperación de dicho metal.

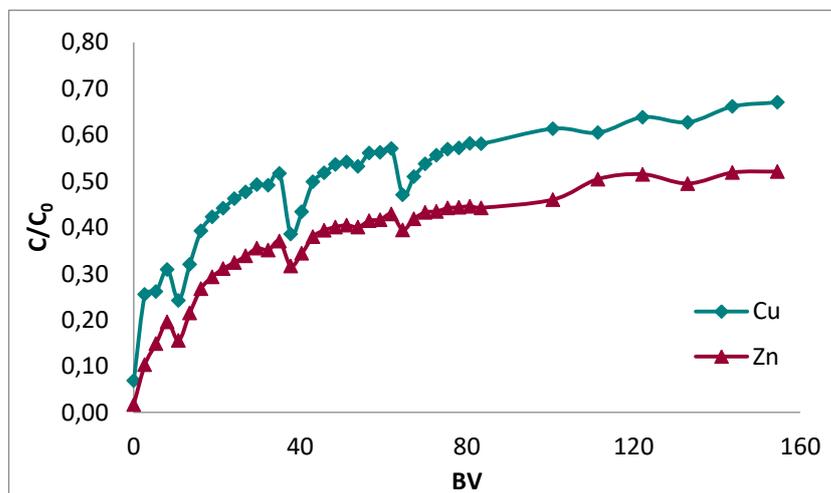
Esto es debido a que, al tener una concentración inicial de Zn en los lixiviados muy alta, la cantidad de metal desorbida es mayor, lo que hace que el factor de concentración disminuya. Por el contrario, la concentración inicial de Cu es más baja que la del Zn, lo que hace que la cantidad desorbida sea menor y que, por tanto, el factor de concentración y el porcentaje de recuperación tengan un valor mucho más alto.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el estudio realizado por Tang y Steenari⁶, quienes obtuvieron rendimientos de eliminación altos para el Cu y más bajos para el Zn utilizando como disolvente H₂SO₄.

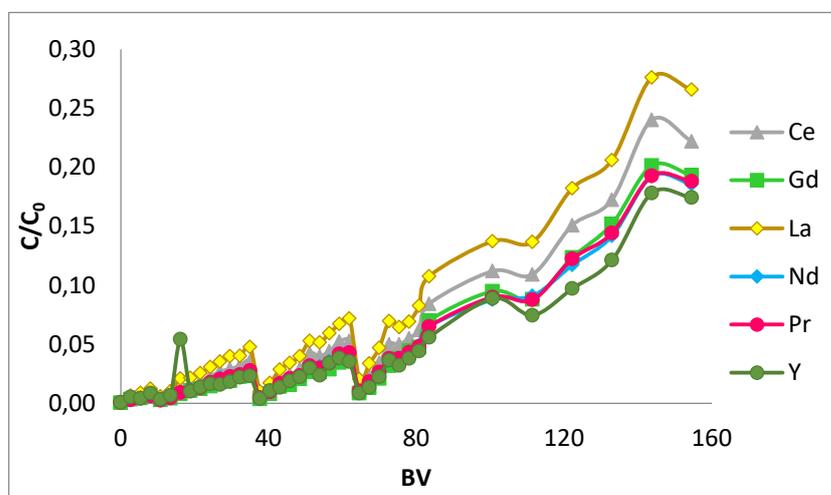
4.4.3. Columna intercambio iónico de HCl

4.4.3.1. Proceso de adsorción de la columna de HCl

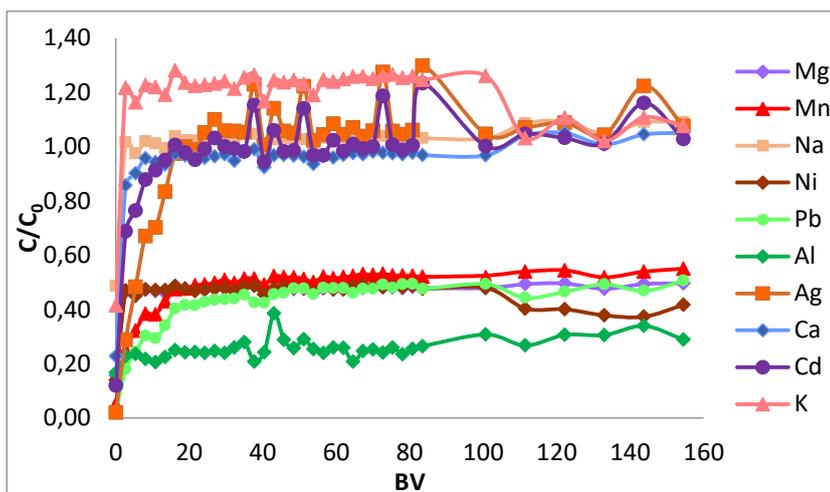
Se han realizado las mismas representaciones que para la columna de ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes gráficas (Gráfica 14, Gráfica 15, Gráfica 16):



Gráfica 14: Carga columna HCl. Elementos objetivo.



Gráfica 15: Carga columna HCl. Tierras raras.



Gráfica 16: Carga columna HCl. Otros elementos.

Analizando el punto de ruptura y de saturación del cobre y del zinc se ha llegado a las siguientes conclusiones:

En el caso del cobre, se ha alcanzado el punto de ruptura después de 16,4 BV, lo que equivale a un tiempo de 1 h y 38 min. El punto de saturación no se ha alcanzado, la última muestra recogida tiene una concentración de 15,1 ppm, que equivale a un 61% de la concentración inicial.

Analizando los datos del zinc, se ha observado que el punto de ruptura se ha alcanzado después de 7,58 BV, que equivale a un tiempo de 45 min. El punto de saturación tampoco se ha alcanzado, la última muestra tiene una concentración de 648,9 ppm, que equivale a un 53% de la concentración inicial.

En este caso, también pueden observarse elementos como K, Ag y Cd, que presentan valores de C/C_0 superiores a 1 a lo largo del experimento.

Para evaluar el proceso de adsorción de Cu y Zn en columna se ha calculado la cantidad de metal adsorbido y su capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos se observan a continuación (Tabla 33):

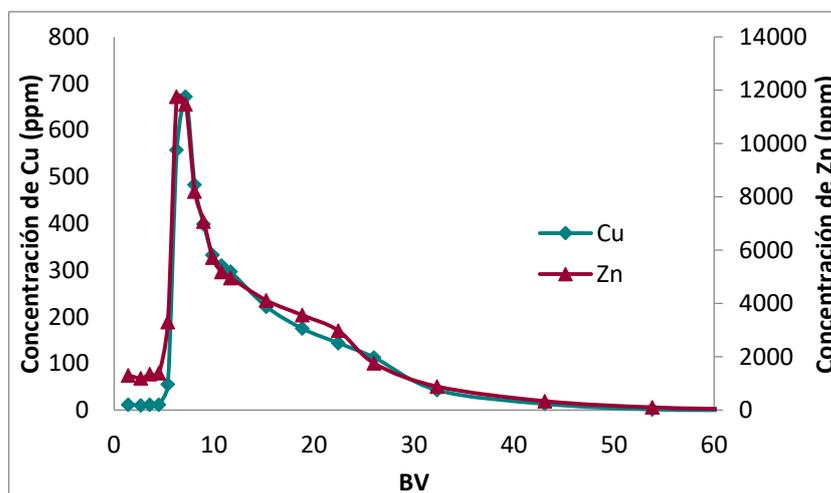
Proceso de adsorción columna HCl		
Parámetros	Cu	Zn
Cantidad metal adsorbido (mg)	8,24	793,18
Capacidad de adsorción (mg/g resina)	2,34	225,72

Tabla 33: Resultados obtenidos tras el proceso de adsorción de la columna de HCl

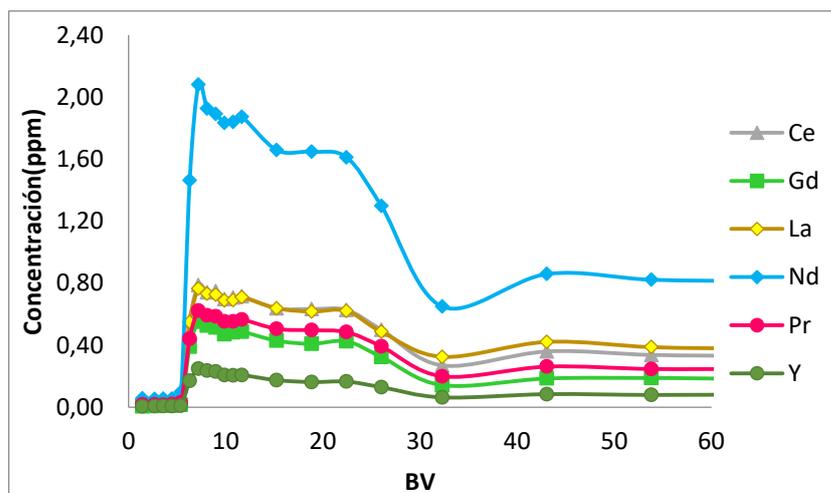
De la misma forma que ocurría en la columna de H_2SO_4 , la cantidad de Cu adsorbido es mucho menor que la del Zn y, por tanto, su capacidad de adsorción también.

4.4.3.2. Proceso de desorción de la columna de HCl

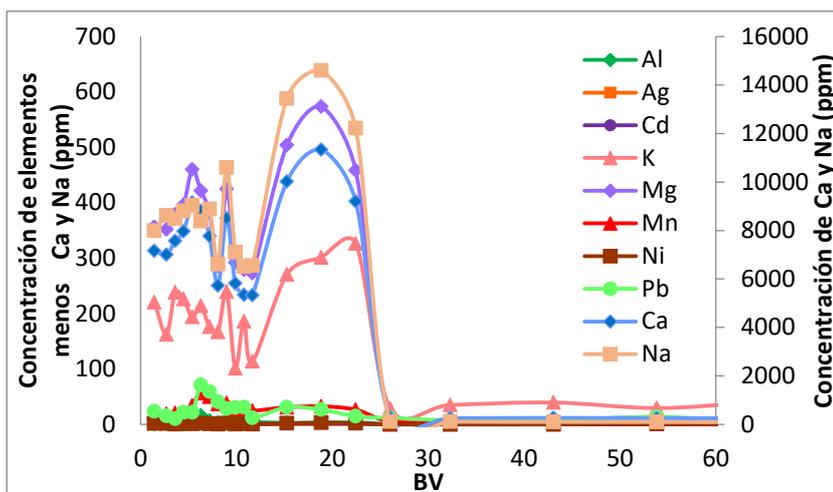
En las siguientes gráficas se ha representado la concentración de cada elemento en función del BV cuando se ha realizado la descarga de las columnas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Gráfica 17, Gráfica 18, Gráfica 19):



Gráfica 17: Descarga columna HCl - Cu



Gráfica 18: Descarga columna HCl. Tierras raras.



Gráfica 19: Descarga columna HCl. Otros elementos.

La Gráfica 17 muestra como la concentración de Zn se disparó a un máximo de 11.760 ppm. En este caso, la gráfica muestra un pico menos pronunciado que en la columna de H_2SO_4 , lo que significa que la desorción fue más lenta. En el caso del cobre, la concentración se disparó hasta un valor máximo de 671,8 ppm, después de pasar 7,18 BV (40 min). El pico de elución comenzó después de 3,59 BV (20 min) y finalizó después de 18,85 BV (1 h 45 min). Este comportamiento también puede observarse con las tierras raras (Gráfica 18).

Analizando la desorción de los elementos de interés (Cu y Zn) también puede destacarse que, al contrario que en la columna de H_2SO_4 , la desorción se produce simultáneamente para los dos elementos.

En la Gráfica 19 está representada la variación de la concentración de los otros elementos analizados. Al contrario que en la columna de H_2SO_4 , la concentración de estos elementos no sufre una caída drástica tras el punto de elución, sino que sufre un pequeño aumento tras este punto y decrece hasta valores mínimos después de 26,03 BV, lo que equivale a un tiempo de 2 h 25 min. Este descenso más acuciado en este punto se puede comprobar en la Gráfica 18.

Esto puede deberse a la interacción del ácido sulfúrico, que es el disolvente utilizado en la desorción, con el lixiviado de ácido clorhídrico que hace que, cuando la mayor parte del cobre y del zinc ha salido de la columna, todavía quedan elementos en el sistema, que consiguen reducir su concentración hasta el mínimo más tarde que los elementos de interés.

De la misma forma que en la columna de ácido sulfúrico, se han calculado una serie de parámetros para analizar el proceso de desorción de Cu y Zn en columna. Los resultados obtenidos se observan a continuación (Tabla 34):

Proceso de desorción columna HCl		
Parámetros	Cu	Zn
Cantidad metal desorbido (mg)	1.552	30.153
Capacidad de desorción (mg/g resina)	1,50	29,23
Factor de concentración	73,09	18,80
Porcentaje de recuperación (%)	64,19	12,95

Tabla 34: Resultados obtenidos columna HCl

Los datos recogidos en la tabla anterior muestran unos resultados similares a los obtenidos en la columna de ácido sulfúrico. El Cu presenta una cantidad capacidad desorción muy inferior a las del Zn, sin embargo, el factor de concentración es casi cuatro veces superior, lo que hace que el porcentaje de recuperación de dicho metal (64%) sea muy superior al del Zn (13%).

Conclusiones

Este proyecto ha permitido llevar a cabo un estudio sobre la recuperación de Au, Cu y Zn mediante el empleo de resinas de intercambio iónico a partir de residuos sólidos urbanos de incineración.

En relación con la preparación de los lixiviados puede concluirse que el proceso de lixiviación de las cenizas mediante el empleo de tres disolventes distintos (H_2SO_4 , HCl, $Na_2S_2O_3$) ha permitido trabajar con lixiviados cuya composición es muy similar a la de las cenizas iniciales. Se ha conseguido una eliminación del 99,28% de Al y del 99,99% de Fe en el lixiviado de H_2SO_4 y una eliminación del 99,6% de Al y 100,0% de Fe en el lixiviado de HCl tras la oxidación química con H_2O_2 35% (v/v) y la precipitación hasta pH=4,8. Sin embargo, en el proceso de eliminación de Fe y Al la cantidad de cobre se ha visto reducida en un 70% aproximadamente.

Tras la realización de los experimentos en discontinuo se observa que la capacidad de adsorción de metales aumenta conforme lo hace el pH, consiguiendo alrededor del 100% de extracción de Cu y Zn en los lixiviados de H_2SO_4 y HCl cuando el pH está comprendido entre 4 y 5 tras 24 horas en contacto con la resina Purolite S 940.

El lixiviado de H_2SO_4 tiene una capacidad de adsorción máxima de 0,20 mg Cu/g resina y 4,39 mg Zn/g resina cuando el pH=1. La capacidad de desorción máxima se consigue a un pH=4, obteniendo 0,38 mg Cu/g resina y 11,81 mg Zn/g resina. El factor de concentración de cobre es de 1,68, mientras que el del Zn tiene un valor de 3,13.

El lixiviado de HCl permite una capacidad de adsorción máxima de 0,16 mg Cu/g resina y 2,42 mg Zn/g resina cuando el pH=1. La capacidad de desorción máxima se consigue a pH=4, obteniendo 0,24 mg Cu/g resina y 14,22 mg Zn/g resina. El factor de concentración de Cu es de 1,61, mientras que el del Zn es de 2,99.

Por último, el lixiviado de $Na_2S_2O_3$ no resulta adecuado para la extracción de Cu y Zn con el uso de la resina Aurix 100. El porcentaje de extracción de Au fue del 62,5% cuando se trabaja a pH=9, siendo más baja cuanto más aumenta el pH.

Analizando el proceso de adsorción de los experimentos en continuo puede observarse que la capacidad de adsorción de Cu es mayor en la columna por la que pasa el lixiviado de H_2SO_4 (2,79 en la columna de H_2SO_4 respecto a 2,34 en la columna de HCl), mientras que el Zn presenta valores superiores en la columna de HCl (225,72 en la columna de HCl respecto a 136,39 en la columna de H_2SO_4).

Este mismo comportamiento puede observarse en el proceso de desorción (se desorben 2,23 mg Cu/g resina y 27,69 mg Zn/g resina respecto a 1,50 mg Cu/g resina y 29,23 mg Zn/g resina).

Por otra parte, analizando el factor de concentración de los elementos objetivo (Cu y Zn) se obtienen valores superiores en la columna por la que circula el lixiviado de H_2SO_4 para ambos elementos. Este comportamiento también se observó en el experimento en batch.

Por último, se ha obtenido un porcentaje de recuperación del 79,90% de Cu y 20,30% de Zn en la columna de H_2SO_4 respecto al 64,19% de Cu y 12,95% de Zn de la columna de HCl, por lo que puede concluirse que el lixiviado formado por ácido sulfúrico es más apropiado para la recuperación de los metales de interés, pues el otro lixiviado ácido permite obtener resultados similares pero ligeramente inferiores.

Bibliografía

Referencias escritas

- 1 R. V. Silva, J. de Brito, C. J. Lynn y R. K. Dhir, Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: A review, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2019, **140**, 23-35.
- 2 V. Gediminas y T. Univerity, Leaching of copper, lead and zinc from municipal solid waste incineration bottom ash, 2017, **113**, 442-449.
- 3 H. Ørnebjerg, J. Franck, F. Lamers, F. Angotti, R. Morin y M. Brunner, Working Group on Thermal Treatment of Waste: Management of Bottom Ash from WTE Plants: An overview of management options and treatment methods, *Int. Solid Waste Assoc.*, 2006, 1-86.
- 4 R. Kristian Kahle, R. Bettina Kamuk, A. Jens Kallesoe y M. Edmund Fleck, Report 2015: Bottom ash from WTE plants, metal recovery and utilization, 2015, 1-30.
- 5 P. Tang, *Municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash - from waste to value: characterization, treatments and application*, Eindhoven, 2017.
- 6 J. Tang y B. M. Steenari, Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd, *Waste Manag.*, 2015, **48**, 315-322.
- 7 L. Su, G. Guo, X. Shi, M. Zuo, D. Niu, A. Zhao y Y. Zhao, Copper leaching of MSWI bottom ash co-disposed with refuse: Effect of short-term accelerated weathering, *Waste Manag.*, 2013, **33**, 1411-1417.
- 8 J. M. Chimenos, L. Miralles, M. Segarra y F. Espiell, Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size, 2003, **23**, 887-895.
- 9 Y. Li, L. Hao y X. Chen, Analysis of MSWI Bottom Ash Reused as Alternative Material for Cement Production, *Procedia Environ. Sci.*, 2016, **31**, 549-553.
- 10 H. Zhang, P. J. He, L. M. Shao y X. J. Li, Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2008, **10**, 7-13.
- 11 V. Funari, R. Braga, S. N. H. Bokhari, E. Dinelli y T. Meisel, Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for «critical» raw materials, *Waste Manag.*, 2015, **45**, 206-216.
- 12 Y. Shim, Y. Kim, S. Kong, S. Rhee y W. Lee, The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash, 2003, **23**, 851-857.
- 13 T. Thriveni y A. J. Whan, Leaching Characteristics of Non Ferrous Metals Recovery from Korean Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash, 2018, 869-879.

- 14 J. Tang y B. M. Steenari, Solvent extraction separation of copper and zinc from MSWI fly ash leachates, *Waste Manag.*, 2015, **44**, 147-154.
- 15 T. Mangialardi, Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process, 2003, **98**, 225-240.
- 16 R. Kiefer, I. K. Anatolyi y H. H. Wolfgang, Comparative study of the application of traditional and novel extractants for the separation of metals from MSWI fly ash leachates, 2018, **172**, 143-154.
- 17 R. E. Treybal, *Operações de Transferência de Massa*, 2013, vol. 53.
- 18 C. J. Geankoplis, Procesos de transporte y operaciones unitarias, *Univ. Minnesota*, 1998, 1024.
- 19 X. Elías, *Reciclaje de residuos industriales*, Madrid, 2.^a edn., 2012.
- 20 H. Zhang y G. Ma, Leaching of Heavy Metals from Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Fly Ash Using Sulfuric Acid, 2013, **250**, 922-926.
- 21 D. O. de la G. de C. (DOGC), *Ordre de 15 de febrer de 1996, sobre valorització d'escòries (written in catalan)*, vol.2181, 1996.
- 22 B. S. Garg, R. K. Sharma, N. Bhojak y S. Mittal, Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchem. J.*, 1999, **61**, 94-114.
- 23 A. A. Zagorodni, *Ion exchange materials: properties and applications*, 2007, vol. 91.
- 24 M. Luqman, *Ion exchange technology I*, 2012, vol. 16.
- 25 A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny y E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 2004, **56**, 91-106.
- 26 S. Schlumberger, M. Schuster, S. Ringmann y R. Koralewska, Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials, 2007, 547-555.
- 27 R. Kiefer, A. I. Kalinitchev y W. H. Höll, Column performance of ion exchange resins with aminophosphonate functional groups for elimination of heavy metals, *React. Funct. Polym.*, 2007, **67**, 1421-1432.
- 28 Purolite, Technical Data, 685422.
- 29 Cem, Boric HF Neutralization. Inorganic Compounds., *Notes*, 2010, **03**, 1600.
- 30 *AuRIX®100, Technical data*, .
- 31 G. Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W, Howe, K.J., and Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and design*, 2012.

- 32 A. Shackelford, B.C.D, Malusis, M.A., Majeski, M.J., Stern, R.T., and Member, Electrical Conductivity Breakthrough Curves.
- 33 D. William y J. Callister, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Editorial Reverté, S.A., 1998.
- 34 L. Lafuente Hernández, Universidad Politécnica de Valencia, 2016.
- 35 D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler y S. R. Crouch, *Fundamentos de química analítica*, 2015.
- 36 United States Environmental Protection, Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 1996, 557-565.
- 37 J. Romani, *Desarrollo de nuevos métodos de extracción en fase sólida para la preconcentración de metales traza en el agua de mar: evaluación de un soporte de C-18 y de polímeros de impronta iónica. Aplicación al estudio de la Ría de Arousa*, 2009.
- 38 G. Pérez González, Universidad de Barcelona, 2006.
- 39 Azcarate M.P., Kloster N.S., Ostinelli M. y Carreira D., Guía para la verificación de espectrofotómetros UV-Vis utilizados para el análisis de muestras de suelo y agua., *Iberolab*, 4, 1-4.

Referencias online

- A Ecologistas en acción. La incineración de residuos en España. [En línea]. [Fecha de consulta: 22 de noviembre de 2018]. Disponible en: https://www.ecologistasenaccion.org/?p=9000#outil_sommaire_3
- B Energías renovables. *Alternativas a la incineración de residuos*. [En línea]. [Fecha de consulta: 11 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.energias-renovables.com/panorama/alternativas-a-la-incineracion-de-residuos-20170609>
- C Servicios científico – técnicos de la UPC. [En línea]. [Fecha de consulta: 18 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.upc.edu/sct/es/>
- D United States Environmental Protection Agency. *SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices*. [En línea]. [Fecha de consulta: 21 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://www.epa.gov/>
- E Universidad de Alicante. *Microscopía electrónica de barrido*. [En línea]. [Fecha de consulta: 18 de noviembre de 2018]. Disponible en: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-barrido.html>