



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**RECUPERACIÓN DE METALES CRÍTICOS DE VALOR
AÑADIDO DE SALINAS MEDIANTE EL USO DE SORBENTES
POLIMÉRICOS**



Memoria y Anexos

Autor/a: Nicolas Cabanes Popove
Director/a: Jose Luis Cortina Pallas
Co-Director/a: Marc Fernández De Labastida Ventura
Convocatoria: Enero 2021

Resumen

Las salmueras de agua de mar, hoy en día, tienen muchos usos en la industria como: la producción de sal o más recientemente en la lixiviación de minerales en procesamiento hidrometalurgico. Estas soluciones concentradas en sales y elementos críticos, listados por la Unión Europea (UE), tienen que ser tratadas de forma adecuada, para no dañar los compartimentos ambientales. El proyecto SEArctularMINE, financiado por el programa H2020, se centra en extraer Mg, Li, y elementos traza (Co, Ga, Ge, Rb, Sr y Cs), de estas soluciones, de forma sostenible, usando métodos de sorción. En este TFG se pretende recuperar elementos considerados como críticos o de valor añadido por la (UE) (Co, Ga, Ge, Rb, Sr y Cs), usando diferentes tipos de resinas poliméricas, a través de columnas de sorción, a escala laboratorio. Las resinas usadas son la S940-Purolite, AmberSep IRC747, Lewaitit MP64 i Cs treat y MTX8010-Purolite. Entre las diferentes resinas, se compararán, para determinar cuál de ellas es la más eficaz en adsorber estos elementos. También se estudiará, la capacidad de recuperación de las mismas, una vez adsorbidas, a partir del proceso de desorción. Finalmente se realizarán ensayos de precipitación, donde se determinará, la recuperación de metal. El análisis de los resultados experimentales ha permitido concluir que la resina S940-Purolite y AmberSep IRC747 son más selectivas y eficientes para extraer Co, Ga y Sr. Así, se han determinado las capacidades de adsorción de estos elementos como : 2030,2 $\mu\text{g/g}$ (Co), 1893,7 $\mu\text{g/g}$ (Ga), 123,7 $\mu\text{g/g}$ (Sr) para la AmberSep IRC747 y 2590,9 $\mu\text{g/g}$ (Co), 2433,3 $\mu\text{g/g}$ (Ga), 84,1 $\mu\text{g/g}$ (Sr) para la S940-Purolite.

Resum

Les salmorres d'aigua de mar, avui en dia, s'utilitza en molts sectors de l'indústria com: la producció de sal o més recentment en la lixiviació dels minerals en processament hidrometalúrgic. Aquestes solucions concentrades en sals i elements crítics, llistats per L'Unió Europea (UE), han de ser tractades de manera adequada, per no fer malbé als compartiments ambientals. El projecte SEArcularMINE finançat pel programa H2020, se centra a extreure Mg, Li i elements traça (Co, Ga, Ge, Rb, Sr i Cs), d'aquestes dissolucions, de forma neta i sostenible, utilitzant mètodes de sorció. En aquests TFG es pretén recuperar elements considerats com a crítics o de valor afegit per la (UE) (Co, Ga, Ge, Rb, Sr i Cs), utilitzant diferents tipus de resines, a través de columnes de sorció, a escala laboratori. Les resines utilitzades són: la S940-Purolite, AmberSep IRC747, Lewaitit MP64 i Cs treat i MTX8010-Purolite. Entre les diferents resines, es compararan, per determinar quina és la més eficaç en adsorbir aquests elements. També s'estudiarà la capacitat de recuperació, una vegada adsorbides, a partir del procés de desorció. Finalment, es faran assaigs de precipitació, on es determinarà, la recuperació de metall. L'anàlisi dels resultats experimentals ha permès concloure, que la resina S940-Purolite i AmberSep IRC747, són més selectives i eficients per extreure Co, Ga i Sr. Així, s'ha determinat les capacitats d'adsorció d'aquests elements com: 2030,2 µg/g (Co), 1893,7 µg/g (Ga), 123,7 µg/g (Sr) per la AmberSep IRC747 i 2590,9 µg/g (Co), 2433,3 µg/g (Ga), 84,1 µg/g (Sr) per la S940-Purolite.

Abstract

Now day's seawater brines have many uses in the industrial sector, such as: salt production or more recently in the leaching of minerals in hydrometallurgical processing. These solutions concentrated with salts and critical elements, listed by the European Union (UE), have to be treated properly, so as, to not damage the environmental compartments. SEArcularMINE is a project funded by the H2020 program, focused on extracting Mg, Li, and trace elements such as (Co, Ga, Ge, Rb, Sr and Cs), from these solutions, in a clean and sustainable manner, using sorption methods. This bachelor thesis aims to recover elements considered or of added value by the (UE) (Co, Ga, Ge, Rb, Sr and Cs), using different types of polymeric resins, using sorption columns, at an experimental scale. The resins used are the following: S940-Purolite, AmberSep IRC747, Lewaitit MP64 i Cs treat and MTX8010-Purolite. Among these different resins, they will be compared, to determine which of them is the most effective at adsorbing these elements. The recovery capacity is also determined, once the columns adsorb, by applying the desorption process. Finally, precipitation tests will be carried out, where the recovery of the metal will be determined. The analysis of the experimental results has allowed us to conclude, that S940-Purolite and AmberSep IRC747 resins, are more selective and efficient to extract Co, Ga and Sr. Thus, the adsorption capacities of these elements have been determined as: 2030, 2 $\mu\text{g/g}$ (Co), 1893,7 $\mu\text{g/g}$ (Ga), 123,7 $\mu\text{g/g}$ (Sr) for AmberSep IRC747 and 2590,9 $\mu\text{g/g}$ (Co), 2433,3 $\mu\text{g/g}$ (Ga), 84,1 $\mu\text{g/g}$ (Sr) for S940-Purolite.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos los tutores, José Luís Cortina, Víctor Vallès Nebot, Marc Fernández De Labastida Ventura y Julio López Rodríguez, para ayudarme en momentos de duda. También quiero agradecer a todos los compañeros presentes en el laboratorio, para crear un ambiente agradable en la zona de trabajo.

Además has de agradecer a:

Este trabajo fue apoyado por la (UE) dentro del proyecto SEArcularMINE (Circular Processing of Seawater Brines from Saltworks for Recovery of Valuable Raw Materials) project – Horizon 2020 programme, Grant Agreement no. 869467. También a Puroite, Lanxess y Dupont por las resinas que nos han proporcionado.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	9
1.1	Objetivos del trabajo.....	9
1.2	Alcance del trabajo	9
2	MARCO TEÓRICO	10
2.1	Materiales Críticos	10
2.2	SEArcularMINE	11
2.3	Fuentes de recuperación de materias críticas.....	12
2.3.1	Agua de mar	12
2.4	Tratamiento y producción de salmueras.....	13
2.4.1	Salinas	15
2.5	Elementos de interés	16
2.5.1	Galio	16
2.5.2	Germanio	18
2.5.3	Cobalto.....	19
2.5.4	Estroncio	21
2.5.5	Rubidio.....	23
2.5.6	Cesio.....	25
2.6	Descripción de columnas de sorción poliméricas	26
2.6.1	Absorción.....	26
2.6.2	Adsorción.....	27
2.6.3	Intercambio iónico.....	28
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
3.1	Descripción de resinas	30
3.2	Técnicas analíticas.....	30
3.3	Isotermas.....	31
3.3.1	Acondicionamiento de resinas	31
3.3.2	Estudio isotermas	31
3.3.3	Langmuir	32
3.3.4	Freundlich	32
3.4	Ensayos de columnas	33
3.4.1	Tratamiento de columnas poliméricas de sorción.....	33
3.4.2	Determinación de la porosidad de la columna	34

3.4.3	Bitterns.....	35
3.5	Precipitación	37
4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
4.1	Isotermas	39
4.1.1	Isotermas S940.....	39
4.1.2	Isotermas MTX8010.....	43
4.2	Ensayos de columnas.....	51
4.2.1	Ensayos columnas IRC747 y S940	51
4.2.2	Ensayos columnas MP64	60
4.3	Ensayos de precipitación con los concentrados generados en la regeneración de las resinas.....	68
4.3.1	Ensayo de precipitación con el concentrado obtenido con la resina MP64.....	68
4.3.2	Ensayo de precipitación con el concentrado obtenido con la resina MP64.....	70
5	ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	72
6	CONCLUSIONES	73
7	PRESUPUESTO	74
8	BIBLIOGRAFÍA	76
9	ANEXOS	79
9.1	ANEXO A: Isotermas S940	79
9.2	ANEXO B: Isotermas MTX8010.....	80
9.3	ANEXO C: Columnas S940 y IRC747	83
9.4	ANEXO D: Columnas MP64.....	86
9.5	ANEXO E: Diagramas de especiación	89

1 Introducción

1.1 Objetivos del trabajo

Los objetivos principales del proyecto son los siguientes:

- Revisar las propiedades y aplicaciones de diferentes elementos críticos y su nivel de producción.
- Evaluar los métodos de recuperación de los elementos de interés.
- Determinar el comportamiento de las diferentes resinas poliméricas usadas (S940, IRC 747, MP64 y MTX8010) para la recuperación de los diferentes elementos de interés (Co, Ge, Ga, Rb, Cs, Sr) mediante isotermas de adsorción.
- Estudiar los procesos de adsorción de los elementos de interés a partir de salmueras sintéticas usando columnas de adsorción poliméricas.
- Calcular la capacidad de adsorción de diferentes columnas poliméricas.
- Determinar el comportamiento de las resinas S940 e IRC747, para concluir si tienen propiedades similares.
- Evaluar la recuperación de los elementos de interés mediante ensayos de precipitación.

1.2 Alcance del trabajo

Este trabajo se enmarca dentro de otro proyecto de mayor escala llamado SEArcularMINE, basado en la recuperación de elementos críticos presentes en las salmueras. Este trabajo consistirá en evaluar la recuperación de ciertos elementos de interés (Co, Ga, Ge, Rb, Sr y Cs) mediante diferentes resinas poliméricas comerciales.

En primer lugar, se ha estudiado la recuperación de los elementos de interés mediante isotermas de adsorción variando la concentración y la relación sólido/líquido. En segundo lugar, se ha estudiado la recuperación de los elementos de interés realizando experimentos de adsorción y desorción usando columnas a escala de laboratorio rellenas de diferentes resinas. Se ha trabajado con dos *bitterns* sintéticos con la composición seleccionada de los elementos mencionados anteriormente entre otros y se ha determinado la capacidad de adsorción de las resinas, el factor de concentración y el porcentaje de recuperación para cada uno de los elementos de interés.

Finalmente, se ha estudiado la recuperación de los elementos de interés mediante ensayos de precipitación en los que se ha simulado el efluente obtenido para los distintos casos estudiados en los experimentos de desorción de la resina MP64.

2 Marco teórico

2.1 Materiales Críticos

Los materiales críticos son cruciales en la economía europea, ya que forman una base importante en la industria. Los mismos producen una gran variedad de tecnologías, que se usan al día a día.

Respecto a la recuperación de estos materiales, cada vez existen más obstáculos para su obtención, lo cual es preocupante para la economía europea y mundial. Para poder combatir estos obstáculos la Unión Europea (UE) está sujeta a una revisión y actualización periódicas de estos materiales [1]. Para clasificar estos materiales se tiene en consideración dos aspectos, su importancia económica y su escasez. A continuación, en la Tabla 1 se mostraran los materiales críticos más importantes de hoy en día.

Tabla 1. Materiales críticos según la Unión Europea [2].

Materiales Críticos			
Antimonio	Espato flúor	LREEs	Fósforo
Barita	Galio	Magnesio	Escandio
Berilio	Germanio	Grafito natural	Silicona metálica
Bismuto	Hafnio	Goma natural	Talio
Boro	Helio	Niobio	Tungsteno
Cobalto	HREEs	PGMs	Vanadio
Carbón de coque	Indio	Piedra fosfato	

2.2 SEArcularMINE

SEArcularMINE es un proyecto europeo que se basa en la revalorización de salmueras de las salinas marinas europeas. En la producción de salmueras se encuentran grandes cantidades de elementos de interés que este proyecto pretende recuperar de una forma limpia y sostenible, usando procesos de desalinización y evaporación, entre otros. A continuación (Figura 1) se muestra la metodología circular usada en este proyecto [3].



Figura 1. Esquema de las diferentes etapas del proyecto SEArcularMINE [3].

El proyecto tiene los siguientes objetivos:

- Crear diferentes tipos de tecnologías para poder extraer metales críticos mayoritarios (Mg, Li), así como elementos traza (ETs) (Rb, Sr, Cs, Ga, Ge, Co).
- Establecer varios procesos auxiliares para poder proveer un proceso cíclico a la hora de producción.
- Toda la energía requerida para el proceso de extracción que sea realizada con energías renovables.
- Localizar las zonas en la cuenca mediterránea aptas para realizar el proceso de recuperación.

2.3 Fuentes de recuperación de materias críticas

2.3.1 Agua de mar

Las salmueras son aguas, normalmente marinas, que contienen un porcentaje de sales disueltas, con una concentración entre 3,5 - 26% [4]. La media de salinidad en los mares del mundo, descartando el mar muerto (salinidad 30%), es de aproximadamente un 3,5%, es decir, cada litro de agua contiene 35 g en sales.

En este proyecto se profundizará en las salmueras presentes en el mar mediterráneo, con un porcentaje de salinidad del 3,8%. En estas aguas, el componente mayoritario de las sales es el cloruro de sodio (NaCl) con una concentración del 86% en masa, dando lugar a aproximadamente un 14% de otros compuestos [5]. A continuación, en la Tabla 2 se mostrará de forma detallada la composición de varios elementos presentes en el agua de mar.

Tabla 2. Composición del agua de mar a una salinidad del 3,5% [5].

Elemento	Concentración en mg/L
Na	10.800
Cl	19.400
Mg	1.290
S	904
K	392
Ca	411
Br	67,3
Li	0,170
B	4,45
Co	0,00039
Ga	0,00003
Ge	0,00006
Rb	0,120
Sr	8,1
Cs	0,0003

2.4 Tratamiento y producción de salmueras

La gestión de salmueras para cualquier industria es un punto determinante, ya que puede causar daños medioambientales si se descarga de forma inadecuada. Existe una amplia diversidad de industrias que requieren la producción de salmueras, unos ejemplos pueden ser: las plantas desaladoras, industrias textiles o las perforaciones de gas y petróleo, entre otros [6].

En la gestión de salmueras hay varios factores a tener en cuenta para poder determinar qué tratamiento requieren, como son el caudal, la concentración, la situación geográfica, la disponibilidad de fuentes energéticas, etc.

El tratamiento de salmueras es extenso, aunque solo se hablará del tratamiento de agua de mar para su desalinización. La desalinización de aguas marinas tiene el objetivo de extraer las sales del agua, para posteriormente poder ser usada en el sector de la agricultura o para el consumo humano. A continuación, se mostrará a escala mundial la capacidad de producción de salmuera según la zona geográfica, como muestra la Tabla 3.

Tabla 3. Producción de salmuera a nivel mundial[7].

Zona geográfica	Capacidad millones de m ³ /día	% de producción por zona
Oriente medio y norte de África	99,4	70,3
Este de Asia y Pacífico	14,9	10,5
América del norte	5,6	3,9
Oeste de Europa	8,4	5,9
América latina y Caribe	5,6	3,9
Sud de Asia	3,7	2,6
Este de Europa y Asia central	2,5	1,8
África subsahariana	1,5	1,0

El procedimiento de desalinización del agua es posible gracias a un proceso llamado ósmosis inversa. Este proceso es un método muy eficaz para extraer tanto sales disueltas como compuestos orgánicos de bajo peso molecular. A continuación, se mostrará un esquema del proceso de desalinización y obtención de las salmueras, como se puede observar en la Figura 2[8]

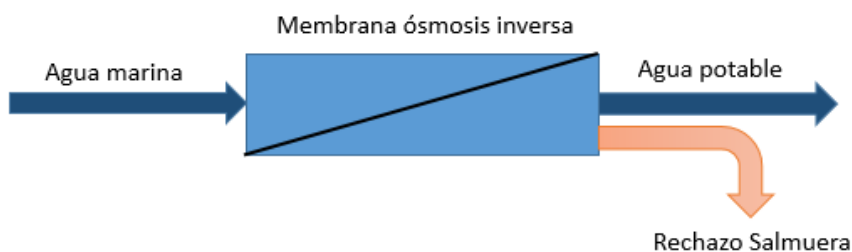


Figura 2. Diagrama desalinización de agua de mar mediante ósmosis inversa.

Después de realizar esta extracción, aun se tiene que tratar el residuo presente de las aguas salinas llamadas salmueras. A partir de esta corriente residual se pueden realizar varios tratamientos, para devolver la misma al medio de forma limpia.

El método más usado y más eficaz son las lagunas de evaporación (Figura 3), produciendo 80 millones de toneladas de sal anuales, a nivel mundial [9]. Este proceso requiere una amplia superficie para que pueda evaporar el agua restante de la salmuera, dejando atrás diferentes tipos de sales (mayoritariamente NaCl). Estas sales son usadas en el sector de la industria o para el uso doméstico.



Figura 3. Lagunas de evaporación de sal [10].

2.4.1 Salinas

Las salinas esencialmente son minas de sal o las instalaciones donde, tras la evaporación del agua salada, se obtiene y procesa la sal que luego se comercializa [11]. Se pueden dividir en dos categorías: salinas costeras, situadas en las costas, para utilizar el agua de mar y salinas de interior en las que se utilizan manantiales de agua salada debido a que el agua atraviesa depósitos de sal subterráneos [12].

La esencia de los procesos salineros en las salinas en la industria consiste en la progresiva evaporación de agua y, por tanto, en que vaya aumentando la concentración en sales del agua de mar, almacenada en estanques poco profundos, hasta alcanzar el gradiente que provoca la precipitación de la fracción del cloruro sódico que, posteriormente, será recolectado. El proceso de evaporación se ve favorecido por efecto de los vientos, que actúan retirando el vapor de agua que se eleva sobre las balsas [13].



Figura 4. Salinas de Janubio (Lanzarote)[14].

La Figura 4 muestra un claro ejemplo de una salina. Esta salina está situado en Janubio (Lanzarote), como se puede ver esta salina dispone de varias lagunas con poca profundidad, para poder evaporar el agua, con el objetivo de aumentar la concentración de la sal, hasta su punto de precipitación, esta misma salina produce 2.500 toneladas anuales. Las salinas hoy en día tienen un 15% de rendimiento.

2.5 Elementos de interés

A continuación, se mostrará las propiedades, los usos y fuentes de extracción de los elementos de interés para las resinas mencionadas anteriormente.

2.5.1 Galio

2.5.1.1 Propiedades y usos

El galio (Figura 5) pertenece al grupo de los metales, con símbolo Ga, su número atómico es 31 y tiene un peso atómico de 69,72 g/mol. Este elemento fue descubierto por el francés Lecoq de Boisbaudran en 1875. El galio en forma sólida tiene un aspecto azulado, cuando es expuesto a la atmósfera, en fase líquida tiene un color plateado brillante [15].



Figura 5. Galio en estado líquido [15].

A continuación, se mostrarán varios usos del galio en la industria[15]:

- El galio en aleación con plata y estaño es usado para las curaciones dentales.
- El arseniuro de galio es usado para transformar movimiento mecánico en impulsos eléctricos.
- El hidruro de galio es usado para artículos sintéticos superconductores.
- El galio es excelente como semiconductor para el uso de rectificadores, transistores y fotoconductores.

2.5.1.2 Fuentes y métodos de extracción

El galio se encuentra en la corteza terrestre en una cantidad aproximadamente de 17,5 mg/L. A nivel mundial la mayor producción del mismo se encuentra en China con un 79%, según un estudio realizado en los años 2012-2016 [16]. A continuación se mostrará los países con más producción de galio, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Toneladas de galio extraído por año en diferentes países[16].

<i>País</i>	<i>Toneladas por año</i>
<i>China</i>	172,22
<i>Alemania</i>	17,44
<i>Ucrania</i>	10,9
<i>Japón</i>	6,54
<i>Rusia</i>	6,54
<i>Kazakstán</i>	4,36

La extracción de galio se puede obtener a partir de dos métodos, a partir de la bauxita (Al_2O_3) o del zinc (Zn). A continuación, se explicará un breve resumen de cada uno de estos procesos.

Recuperación a partir de la bauxita

La producción de galio a partir de bauxita (mineral mayoritario del aluminio), es la principal fuente de extracción.

Se obtiene a partir del proceso de meteorización, con la cual se consigue separar tanto el galio como el aluminio del mineral. Esto es posible, gracias a las propiedades geoquímicas similares de los dos metales. La cantidad recuperada de galio de la bauxita puede variar entre 10 y 160 mg/L [16].

Recuperación a partir del óxido de zinc

Consiste en un proceso hidrometalúrgico donde se parte de óxido de zinc (ZnO), que contiene trazas de galio. El óxido es lixiviado con ácido sulfúrico (H_2SO_4), produciendo una disolución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$). En esta disolución se encuentran ciertas impurezas, una de ellas siendo galio. Estas impurezas son extraídas con la adicción de antimonio o trióxido arsénico (As_2O_3) y finalmente el galio es extraído en forma sólida a partir de electrólisis [16].

2.5.2 Germanio

2.5.2.1 Propiedades y usos

El germanio (Figura 6) pertenece al grupo de los semiconductores, con símbolo Ge, su número atómico es 32 y tiene una masa atómica de 72,59 g/mol. Este elemento fue descubierto por Clemens Winkler en 1886. El germanio tiene una apariencia metálica, aunque presenta un comportamiento intermedio entre los metales y los no metales [15].



Figura 6 Germanio estado sólido[15].

A continuación se mostrarán las aplicaciones del germanio en la industria[15]:

- El germanio se usa para la producción de transistores y diodos.
- Se usa germanio en lentes y filtros en aparatos que operan en la región infrarroja del espectro.
- Tiene aplicaciones en los dispositivos de microondas de alto poder y memoria de burbuja magnética.

2.5.2.2 Fuentes y métodos de extracción

El germanio es un elemento demasiado reactivo para encontrarse en la naturaleza en estado libre, sino forma diferentes complejos con oxígeno. A nivel mundial la mayor producción del mismo se encuentra en China con un 80%, según un estudio realizado en los años 2012-2016 [16]. A continuación se mostrarán los países con más producción de germanio, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Toneladas de germanio extraído por año en diferentes países[16].

País	Toneladas por año
China	98,08
Finlandia	12,26
Rusia	6,13
Estados Unidos	2,452
Japón	2,452
Ucrania	1,226

Los métodos más usados hoy en día para la extracción del germanio son, a partir del subproducto en la producción del zinc y de las cenizas de carbón. Se estima que el 60% del germanio son fuente de minerales de zinc, mayoritariamente de sulfuro de zinc y el otro 40 % de carbón [16].

2.5.3 Cobalto

2.5.3.1 Propiedades y usos

El cobalto (Figura 7) pertenece al grupo de los metales, con símbolo Co, su número atómico es 27 y tiene un peso atómico de 58,93 g/mol. Este elemento fue descubierto por George Brandt en 1737. El cobalto es parecido al hierro y el níquel, tanto en estado libre tanto como combinado, y en la naturaleza se encuentra aproximadamente en el 0,001% de las piedras de la corteza terrestre [8,10].



Figura 7. Cobalto en estado sólido[15].

A continuación se mostrará las aplicaciones del cobalto en la industria[15]:

- Se usa como catalizador en los procesos químicos industriales.
- Tiene uso en el sector de la agricultura, para remediar la deficiencia de cobalto en el suelo y en la vegetación natural.
- El cobalto se usa para la producción de aleaciones de endurecimiento y aleaciones magnéticas.
- El cobalto se usa en la industria en la producción de baterías recargables.

2.5.3.2 Fuentes y métodos de extracción

El cobalto se encuentra en la corteza terrestre, en pequeñas cantidades aproximadamente el 0,001%, como se ha mencionado anteriormente. A nivel mundial el 68% de la producción de este metal se encuentra en la república democrática del Congo, produciendo una cantidad de 91.120 toneladas al año, de promedio entre los años 2012 y 2016 [16]. A continuación se mostrará los países con más producción de cobalto hoy en día, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Toneladas de cobalto extraído por año en diferentes países.

<i>País</i>	<i>Toneladas por año</i>
<i>República democrática del Congo</i>	91.120
<i>Canadá</i>	6.700
<i>Rusia</i>	6.700
<i>Nueva Caledonia</i>	6.700
<i>Finlandia</i>	18.760
<i>Otros países en la UE</i>	4.020

Para la extracción del cobalto existen diferentes rutas para su obtención, donde se incluye la minería a aire libre, minería debajo tierra o la combinación de las dos, dependiendo de la calidad o el tipo de superficie. El método de extracción del cobalto requiere los siguientes procesos: pirometalurgia, hidrometalurgia y vapor-metalurgia [18]. A continuación se explicará un breve resumen de cada uno de estos procesos.

Pirometalurgia

Este proceso es usado para separar metales según sus propiedades fisicoquímicas, como su punto de fusión y su densidad [18].

Hidrometalurgia

La extracción de metales por hidrometalurgia se lleva a cabo mediante operaciones por vía húmeda que se realizan a través de reacciones en fase acuosa y a bajas temperaturas [19].

Vapor-metalurgia

Este proceso se utiliza para extraer metales de fuentes minerales a presión atmosférica. El metal que se quiere extraer que contiene el mineral se vaporiza al pasar por monóxido de carbono y otros gases. Los gases vaporizados pasan por otra cámara separada para poder depositar el metal de interés [18].

2.5.4 Estroncio

2.5.4.1 Propiedades y usos

El estroncio (Figura 8) pertenece al grupo de los alcalinotérreos, con símbolo Sr, su número atómico es 38 y tiene una masa atómica de 87,62 g/mol. Este elemento fue descubierto por A. Crawford en 1790. Es el elemento menos abundante del grupo alcalinotérreos, con un 0,042% en la corteza terrestre [15].

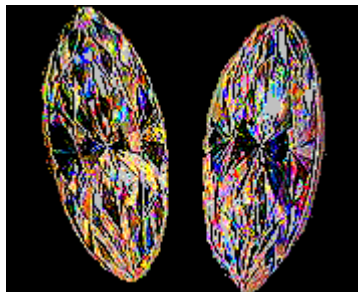


Figura 8 Estroncio en estado sólido[15].

A continuación se mostrará las aplicaciones del estroncio en la industria [15]:

- El nitrato de estroncio tiene uso en el señalamiento de vías férreas y en fórmulas de balas trazadoras.
- El hidróxido de estroncio tiene uso en la industria de jabones y grasas de estructura estable.
- El estroncio es usado en la producción del color rojo en los fuegos artificiales o bengalas de socorro [16].

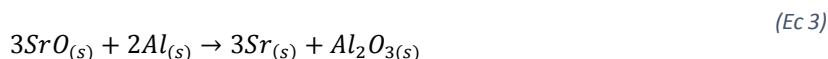
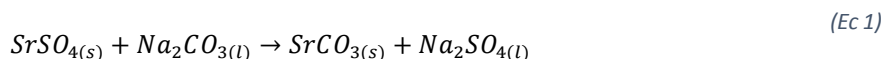
2.5.4.2 Fuentes y métodos de extracción

El estroncio se encuentra en la corteza terrestre con una concentración del 0,037%, en forma de celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3), también se puede encontrar de forma iónica en el agua de mar. A nivel mundial la producción es de 160.000 toneladas anuales de promedio, según un estudio realizado en los años 2012-2016 [16]. A continuación se mostrará los países con más producción de estroncio, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Toneladas de estroncio extraído por año en diferentes países [16].

<i>País</i>	<i>Toneladas por año</i>
<i>España</i>	49.600
<i>Irán República Islámica</i>	49.600
<i>China</i>	30.400
<i>México</i>	27.200
<i>Argentina</i>	3.200

La forma más habitual de la extracción de este metal es a partir de la celestita (SrSO_4) reaccionando con carbonato de sodio, para obtener estroncianita (SrCO_3), donde seguidamente se obtiene óxido de estroncio. Finalmente se obtiene el estroncio puro en estado metálico, a partir de una reacción usando aluminio al vacío. A continuación se mostrarán la secuencia de reacciones necesarias ((Ec 1, (Ec 2) (Ec 3) para su obtención[16,20,21].



2.5.5 Rubidio

2.5.5.1 Propiedades y usos

El rubidio (Figura 9) es un elemento que pertenece al grupo de los alcalinos, con símbolo Rb, su número atómico es 37 y tiene un peso molecular de 85,47 g/mol. Este elemento fue descubierto por Robert William Bunsen y Gustav Robert Kirchhoff en 1861. El rubidio es un elemento bastante abundante en la corteza terrestre, también está presente en el agua de mar con una concentración de 0,2 mg/L [15,22]



Figura 9. Rubidio en estado sólido [22].

A continuación, se mostrará las aplicaciones del rubidio en la industria [15]:

- El rubidio en fase metálica se usa para la fabricación de tubos de electrones.
- El rubidio en formato de sal se usa para la fabricación de vidrio y cerámica.

2.5.5.2 Fuentes y métodos de extracción

El rubidio se encuentra en la corteza terrestre con una concentración del 0,2 mg/L como se ha mencionado anteriormente. A nivel mundial no hay mucha información sobre la extracción de este metal, pero si se conoce que su producción forma parte en Zimbabue y Namibia de forma periódica.

Hoy en día se cree que rubidio es minado en China [23]. A continuación se mostrará las reservas conocidas de rubidio como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Toneladas de rubidio presentes en la reservas conocidas[23].

País	Toneladas de rubidio en reservas
Canadá	12.000
Namibia	50.000
Zimbabue	30.000
Otros países	10.000

El rubidio se recupera como subproducto de la extracción de litio, a partir del mineral lepidolita (KLi₂). Para la recuperación de la misma se usa el proceso de hidrometalurgia. También existe otro método llamado digestión directa.

El método de digestión directa consiste en la disolución del mineral lepidolita (KLi₂) en ácido sulfúrico (H₂SO₄) o ácido clorhídrico (HCl). Una vez disuelta se obtienen sulfatos de potasio (K₂SO₄), litio, rubidio y cesio. Los sulfatos de cesio (Cs₂SO₄) y rubidio son separados y purificados para poder ser cristalizados, sus bajas solubilidades facilitan el proceso. Donde finalmente se obtienen los metales puros siguiendo las siguientes reacciones ((Ec 4, (Ec 5) [24].



2.5.6 Cesio

2.5.6.1 Propiedades y usos

El elemento cesio (Figura 10) pertenece al grupo de los alcalinos de tipos radioactivo, con símbolo Cs, su número atómico es 55 y tiene un peso molecular de 132,905 g/mol, este elemento fue descubierto por Gustav Kirchhoff en 1860. El cesio es un material blando, ligero y punto bajo de fusión, no es muy abundante en la corteza de la tierra con una concentración de 7 mg/L [15].

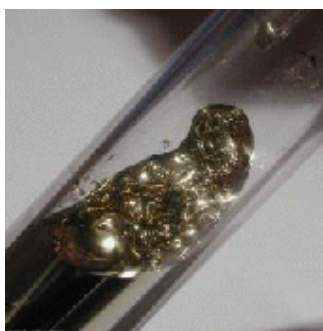


Figura 10. Cesio en estado sólido[15].

A continuación, se mostrarán las aplicaciones del cesio en la industria[15]:

- El cesio en estado metálico se utiliza para la fabricación de celdas fotoeléctricas.
- Instrumentos espectrofotográficos.
- Lámparas militares de señales infrarrojas y varios aparatos ópticos y detección.
- Los compuestos de cesio tienen uso para la fabricación de vidrio y cerámica.
- Las sales de cesio se utilizan en el campo de la medicina usado como agente de *antishock*.

2.5.6.2 Fuentes y métodos de extracción

El cesio se encuentra en la corteza terrestre con una concentración del 7 mg/L como se ha mencionado anteriormente. A nivel mundial no hay mucha información sobre la extracción de este metal, pero sí se conoce que la producción forma parte en Zimbabue y Namibia de forma periódica, también se conocen pequeñas minas presentes en Afganistán [25]. A continuación se mostrarán las reservas conocidas del Cesio como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9 Toneladas de cesio presentes en las reservas conocidas[25].

País	Toneladas de rubidio en reservas
Canadá	73.000
Namibia	9.000
Zimbabue	23.000

La extracción del cesio es muy parecida a la del rubidio, usando el método de digestión directa, que ya se ha explicado anteriormente.

2.6 Descripción de columnas de sorción poliméricas

La idea de sorción es muy amplia y se puede dividir en tres conceptos distintos, aunque tienen cierta relación entre ellos: absorción, adsorción e intercambio iónico. En este proyecto se tratan dos de los tres conceptos que se explicarán a continuación, la adsorción e intercambio iónico.

2.6.1 Absorción

El concepto de absorción (Figura 11) consiste en la eliminación de elementos que no sean de interés de un fluido mediante un agente separador. Estos agentes son líquidos no volátiles que se encuentran en el interior de las columnas [26,27].

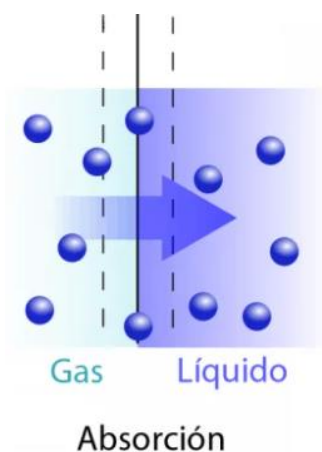


Figura 11. diagrama concepto de absorción [27].

La absorción puede ser de dos tipos, física o química. A continuación, se explicará cada una de ellas.

La absorción física es un tipo de adsorción, que tiene lugar en contacto con una superficie sólida o líquida para la mayoría de las partículas. Por otra banda, la absorción química es un proceso de reacción entre las sustancias absorbentes y sustancias absorbidas, ocurre cuando las moléculas o átomos son absorbidos [28]

Las columnas de absorción son usadas en la industria para la extracción de gases contaminantes, como CO₂, SO₂, CO, entre otros. No se entrará mucho más en detalle de estas columnas ya que no se aplicará este proceso en el proyecto.

2.6.2 Adsorción

La adsorción consiste en el proceso de separación de uno o más componentes de un fluido, donde son transferidos de forma selectiva a la superficie de un sólido, nombrado adsorbente [26].

Otro concepto importante a notar es el proceso inverso, la desorción, que consiste en la regeneración del adsorbente [29]. Una vez el mismo está saturado, este proceso se aplica de forma cíclica para poder volver a aplicar el proceso de adsorción nuevamente, como se puede observar en la Figura 12.

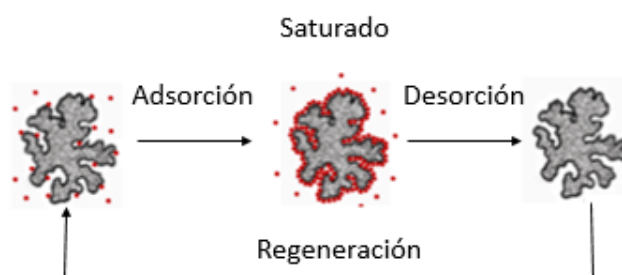


Figura 12. Proceso cíclico de adsorción y desorción [29].

La adsorción se puede clasificar en dos mecanismos, la física y la química. A continuación, se explicará cada una de ellas.

La adsorción física es debida a las fuerzas intermoleculares de Van der Waals entre el fluido y el adsorbente, estas fuerzas son muy débiles. Conociendo esto, la capacidad de adsorción es poco específica y también depende de la geometría del sólido adsorbente y las moléculas adsorbidas [29].

Por otra banda, en la adsorción química los elementos del fluido se adsorben a partir de enlaces químicos, donde esta atracción es fuerte. Este tipo de adsorción es mucho más selectiva en comparación con la adsorción física [26].

Las columnas de adsorción son dispositivos con la capacidad, como bien dice el nombre, de adsorber sustancias, de un líquido o gas, usando diferentes tipos de rellenos o membranas que se sitúan en el interior de la columna.

En este proyecto se profundizará en las columnas de adsorción poliméricas, donde su relleno está compuesto de diferentes tipos de resinas donde cada una de ellas tiene una selectividad específica para diferentes elementos.

Estas resinas están compuestas de largas cadenas poliméricas, con la capacidad de reaccionar químicamente en una disolución acuosa incluso a bajas temperaturas. Las mismas tienen una gran resistencia mecánica y química, con altas resistencias a la salinidad. Otra propiedad que también destaca de estas resinas es su capacidad de adherencia a diferentes elementos, según la selectividad del mismo [30].

2.6.3 Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico consiste en la sustitución de un tipo de ion por otro debido a las cargas en su medio [31]. Este intercambio puede ser aniónico o catiónico según el tamaño, estructura o grupo funcional correspondiente.

Como se ha mencionado anteriormente el concepto de sorción, incluía este mecanismo (intercambio iónico). De forma experimental es difícil controlar el proceso exacto que está ocurriendo (adsorción o intercambio iónico o absorción). La realización de estos procesos depende del comportamiento del material, en este caso, las resinas poliméricas.

Las columnas poliméricas que se tratarán en este proyecto tienen propiedades de intercambiador iónico. Cuando el intercambiador iónico entra en contacto con una disolución electrolito, los iones presentes en este material intercambian de forma equivalente la cantidad de iones del mismo signo. Existen intercambiadores aniónicos y catiónicos (Figura 13), donde cada uno de los mismos contiene aniones y cationes respectivamente. También existen intercambiadores iónicos mixtos, donde intercambian aniones y cationes a la vez llamados intercambiadores anfóteros [31,32].

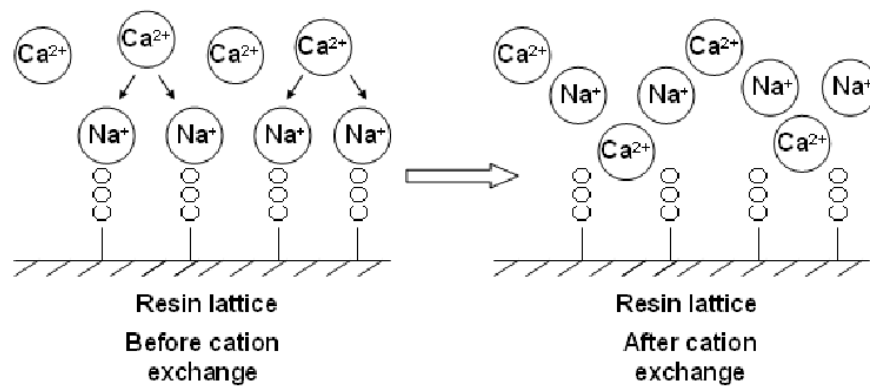


Figura 13. Intercambiador catiónico [33].

3 Metodología experimental

3.1 Descripción de resinas

A continuación se mostrarán las características correspondientes de cada una de las resinas utilizadas, como se muestra en la Tabla 10 [34–37].

Tabla 10. Características de las resinas utilizadas.

Resina	Color	Selectividad	Acondicionamiento	Grupo funcional	Uso columnas
MTX8010	Blanco	Co, Ga y Ge	Lavados con agua destilada	Ácido bis-(2,2,4 trimetilpetil-) fosfínico	No
S940*	Marrón	Rb, Cs y Sr	NaOH 1 M y posteriores lavados con HCl 2 mM	Aminofosfínico -CH ₂ -NH ₂ -CH ₂ -PO ₃ -Na ₂	Si
IRC747	Blanco	Co, Ga y Ge	No se realizó	Aminofosfínico -CH ₂ -NH ₂ -CH ₂ -PO ₃ -Na ₂	Si
MP64	Dorado	Co, Ga y Ge	No se realizó	Amina terciaria/cuaternaria	Si

*S940, esta resina se acondicionó, al realizar las isotermas, para el uso de las columnas no se acondicionó.

3.2 Técnicas analíticas

Para el desarrollo de este proyecto, se ha analizado la composición elemental de las muestras de los ensayos. Para hacerlo, se utilizó espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (del inglés, ICP-OES) (5100 ICP-OES; Agilent Technologies) y espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (del inglés ICP-MS) (7800 ICP-MS; Agilent Technologies). Las muestras se diluyeron con una solución de HNO₃ al 2% según las indicaciones del equipo.

La composición iónica de las muestras se analizó por cromatografía iónica (del inglés, IC) de cationes (Dionex ICS-1000 con columna IONPAC® CS16) y de aniones (Dionex ICS-1100 con columna IONPAC® AS23). La fase móvil necesaria para la columna de cationes consistía en una solución 0,03 mol/L de $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ y la de aniones consistía en una mezcla de 45 mmol/L de Na_2CO_3 y 0,8 mmol/L de NaHCO_3 .

Los valores necesarios de pH y conductividad se obtuvieron por medida directa con pH-metro (GLP 22; Crison) y conductímetro (GLP 31 EC; Crison).

3.3 Isotermas

3.3.1 Acondicionamiento de resinas

Las únicas resinas que se han acondicionado en este proyecto son las utilizadas en los ensayos de isotermas, es decir, la S940 y la MTX8010.

La resina S940 fue acondicionada manteniéndola en agitación magnética con NaOH 1 mol/L durante una hora. A continuación, la resina se lavó con HCl 2mmol/L hasta conseguir un pH lo más neutro posible. Finalmente, se secó 48 horas en estufa a 60 °C.

La resina MTX8010, debido a la contraindicación del uso de NaOH en su ficha técnica, se lavó con abundante agua desionizada y se secó 48 horas en estufa a 60 °C.

3.3.2 Estudio isotermas

El estudio de las isotermas de estas resinas se realizó con diferentes cantidades de resina (0,2; 0,5; 1; 2 y 2,5 g) y 20 mL de soluciones con diferentes concentraciones (0,5; 1; 2; 5; 10 y 25 mg/L) de los elementos de interés: Rb, Sr y Cs en el caso de la S940 y Co, Ga y Ge en el de la MTX8010. Las soluciones preparadas de dichas concentraciones, fueron ajustadas a un pH de 7. Tras una hora de agitación, se recuperó el líquido para su posterior análisis por ICP-MS. Estos ensayos se realizaron por duplicado.

Una vez se han obtenidas las concentraciones por ICP-MS, se ajustaron los datos a dos modelos, Langmuir (Ec 6) y Freundlich (Ec 7).

3.3.3 Langmuir

El modelo de Langmuir (Ec 6) considera solo la adsorción de monocapa superficial, considerando una superficie homogénea que contiene los centros de intercambio iónico representados por los grupos funcionales. Este modelo asume que las fuerzas de adsorción son similares a las de las interacciones químicas y se puede utilizar para evaluar la capacidad de retención después de la saturación de la resina [38].

Este modelo se expresa usando la función que se muestra en la (Ec 6) , usando los parámetros definidos [39].

$$C_{sor\ Langmuir} = \frac{b \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (Ec\ 6)$$

Donde:

K_L : constante de Langmuir.

b : Capacidad de sorción monocapa.

C_{eq} : Concentración de equilibrio de las especies (mg/L).

$C_{sorLangmuir}$: Concentración adsorbida de las especies (mg/g).

3.3.4 Freundlich

En este modelo se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa [40].

Este modelo se expresa usando la función que se muestra en la (Ec 7) , usando los parámetros definidos [39].

$$C_{sor\ Freundlich} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (Ec\ 7)$$

Donde:

K_F : constante de Freundlich.

C_{eq} : Concentración de equilibrio de los especies (mg/L)

$C_{sor\ Freundlich}$: Concentración adsorbido de las especies (mg/g)

$1/n$: Exponente de Freundlich

3.4 Ensayos de columnas

Los ensayos de columnas constaron de dos etapas: una primera de adsorción en que la resina se saturaba y una segunda de desorción de aquellos elementos que la resina hubiera retenido. El montaje necesario para realizarlos consistía en una bomba peristáltica que permitía la entrada del líquido a la columna, la columna en sí y un automuestreador (Gilson FC 204), conectado a la salida de la columna, para recoger muestras a lo largo del experimento. Las medidas de dicha columna, que era de polivinilo de cloruro (PVC) transparente, eran 10 cm de largo y 1 cm de diámetro. Por gestión de espacio y tiempo, las cinco columnas utilizadas tuvieron que separarse en dos montajes. En la Tabla 11 se indica con qué resina y qué cantidad se rellenaba cada columna, además de qué columnas formaban cada montaje.

Tabla 11. Características del montaje para el ensayo de columnas.

Columna	Resina	Masa resina	Elementos de interés	Montaje
Col 1	IRC747	2,98 g	Rb, Cs y Sr	1
Col 2	S940	2,328 g	Rb, Cs y Sr	1
Col 4	S940	2,328 g	Rb, Cs y Sr	1
Col 6	MP64	2,4054 g	Co, Ga y Ge	2
Col 7	MP64	2,4061 g	Co, Ga y Ge	2

3.4.1 Tratamiento de columnas poliméricas de sorción

Este apartado del experimento consistió en determinar el comportamiento de 5 columnas poliméricas, donde se usó los dos *bitterns* mencionados anteriormente. Cada uno de los montajes trató el proceso de adsorción y desorción.

3.4.1.1 Adsorción

El montaje 1 requirió un tiempo de adsorción de aproximadamente 60 días, donde el caudal de la bomba peristáltica se situó a 0,2 mL/min. En la adsorción de estas columnas se usó el *bittern 1*.

En el montaje 2 se realizó dos adsorciones: una con el *bittern 1* y la otra *bittern 2*. En este caso requirió un tiempo de adsorción entre 3 y 4 días para cada una de ellas. La bomba peristáltica se situó a un caudal de 0,2 mL/min.

Las muestras a lo largo de esta primera etapa del ensayo fueron analizadas mediante ICP-OES, ICP-MS e IC, para poder determinar cómo estaban adsorbiendo las columnas los metales de interés.

3.4.1.2 Desorción

La desorción consistió en regenerar la resina usada para extraer los elementos que esta hubiera retenido y, en caso de ser necesario, poder realizar otra adsorción. Para aplicar este proceso se hizo circular HCl 1 mol/L a 0,05 mL/min durante, como mínimo, 24 horas. Una vez se acabaron las desorciones las muestras también fueron analizadas por ICP-OES, ICP-MS e IC. Este procedimiento se realizó para ambos montajes.

3.4.2 Determinación de la porosidad de la columna

El *Bed Volume* (BV) consiste en un parámetro adimensional que relaciona el volumen de líquido que ha pasado por la columna con el volumen de resina de dicha columna. Al tratarse de un parámetro adimensional, este permite evaluar y comparar resultados entre diferentes tipos de columnas [42].

Tras realizar el montaje necesario para el ensayo, se puso a circular a 0,5 mL/min una disolución de cloruro de sodio 0,01 M para determinar el tiempo de residencia y, con él, el (BV) de cada una de las columnas. Para ello, se midió la conductividad del líquido a la salida de la columna y se representó la conductividad frente al tiempo, dando lugar a las equivalencias BV-mL según la ecuación (Ec 8).

$$1 BV = Q \cdot t_R \quad (Ec 8)$$

Donde Q es el caudal en mL/min y t_R es el tiempo de residencia en minutos.

3.4.3 Bitterns

Para la etapa de adsorción de los experimentos en columna se prepararon dos *bitterns* (ver Tabla 12) simulando el líquido que se podría obtener de las salinas. El *bittern 1* tuvo la mitad de concentración de los componentes mayoritarios respecto al *bittern 2*, donde los componentes mayoritarios son: Na⁺, K⁺, Br⁻ y SO₄²⁻. Para el resto de elementos presentes las concentraciones fueron las mismas, como se puede ver en la Tabla 12.

Tabla 12. Composiciones del bittern 1 y bittern 2.

Elementos	BITTERN 1			BITTERN 2			
	g/L	mg/L	µg/L	g/L	mg/L	µg/L	Compuestos
Na ⁺	39,40	-	-	78,80	-	-	NaCl
K ⁺	5,26	-	-	10,51	-	-	KCl
Mg ²⁺	-	5	-	-	5	-	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Ca ²⁺	-	10	-	-	10	-	CaCl ₂ ·2H ₂ O
Cl ⁻	-	-	-	-	-	-	
Br ⁻	1,03	-	-	2,06	-	-	NaBr
SO ₄ ²⁻	34,18	-	-	68,36	-	-	Na ₂ SO ₄
Li	-	0,50	-	-	0,50	-	LiCl
B	-	160	-	-	160	-	H ₃ BO ₃
Rb	-	6,69	-	-	6,69	-	Rb ₂ CO ₃
Sr	-	14,7	-	-	14,7	-	SrCl ₂ ·6H ₂ O
Co	-	-	500	-	-	500	CoCl ₂ ·6H ₂ O
Ga	-	-	500	-	-	500	ICP Standard
Ge	-	-	500	-	-	500	ICP Standard
Cs	-	-	500	-	-	500	CsCl

Se realizaron *bittterns* con composiciones diferentes, para poder determinar si existía alguna variación respecto los parámetros que definen el rendimiento de las columnas: capacidad de adsorción, factor concentración y porcentaje de recuperación.

A continuación se mostrará los parámetros mencionados anteriormente en más detalle, con sus expresiones (Ec 9)(Ec 10)(Ec 11).

3.4.3.1 Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción está definida en base de las isothermas de adsorción en una disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio [43], tal como describe la (Ec 9).

$$C_{ad} = \frac{m. adsorbida}{m. resina} \quad (Ec 9)$$

Donde la masa adsorbida es la masa que adsorbe la columna durante toda la etapa de adsorción del experimento y la masa de resina la masa del relleno de la columna.

3.4.3.2 Factor concentración

El factor concentración se define como la relación entre el concentración inicial y concentración final de suero en el tanque de alimentación [44], tal como indica la (Ec 10).

$$FC_{elemento} = \frac{1}{V_{Regenerante}} \cdot \frac{\int_0^{V_{Regenerante}} C \cdot dV}{C_{Bitttern}} \quad (Ec 10)$$

Donde:

$V_{Regenerante}$: Volumen de HCl 1M, pasada por las columnas durante la desorción en (mL).

C : Concentración parcial de las muestras extraídas por la desorción en (mg/L o μ g/L).

$C_{Bitttern}$: Concentración del bitttern en (mg/L o μ g/L).

dV : diferencial de volumen en (mL).

3.4.3.3 Porcentaje de recuperación

Es la cantidad de producto recuperado, en tanto por ciento, de las columnas saturadas, tras realizar la etapa de desorción, tal como muestra la (Ec 11).

$$\% \text{ recuperación} = \frac{\int_0^{V_{\text{Regenerante}}} C \cdot dV}{C_{\text{Bittern}} \cdot \int_0^{V_{\text{Bittern}}} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{Bittern}}}\right) \cdot dV} \cdot 100 \quad (\text{Ec 11})$$

Donde:

$V_{\text{Regenerante}}$: Volumen de HCl 1M, pasada por las columnas durante la desorción en (mL).

C : Concentración parcial de las muestras extraídas por la desorción en (mg/L o $\mu\text{g/L}$).

C_{Bittern} : Concentración del bittern en (mg/L o $\mu\text{g/L}$).

dV : diferencial de volumen en (mL).

3.5 Precipitación

Este último experimento, consistió en estudiar la precipitación de los elementos de interés simulando la concentración que se espera obtener durante la desorción de las columnas. Este experimento se realizó solamente para el montaje 2 (columnas con resina MP64). En el caso del montaje 1 este experimento no se realizó debido a la gestión del tiempo. Las dos disoluciones se diferencian por su concentración, según que *bittern* se usó en la etapa de adsorción para dicho ensayo que, en el caso del montaje 2, fueron tanto el *bittern 1* como el *bittern 2*. A continuación se mostrará las concentraciones de las dos disoluciones (*precipitación 1* y *precipitación 2*), como se puede observar en la Tabla 13.

Tabla 13. Concentraciones correspondientes para cada disolución.

Elementos	PRECIPITACIÓN 1			PRECIPITACIÓN 2			Compuestos
	g/L	mg/L	µg/L	g/L	mg/L	µg/L	
Li	-	-	186,00	-	-	172,97	LiCl
Rb	-	2,03	-	-	1,45	-	Rb ₂ CO ₃
Sr	-	4,52	-	-	4,38	-	SrCl ₂ ·6H ₂ O
Co	-	-	417,01	-	-	610,19	CoCl ₂ ·6H ₂ O
Ga	-	-	225,64	-	-	316,52	ICP Standard
Ge	-	-	213,68	-	-	197,83	ICP Standard
Cs	-	-	145,90	-	-	101,78	CsCl
Br ⁻	0,64	-	-	0,64	-	-	NaBr
Na ⁺	36,55	-	-	27,90	-	-	NaCl
K ⁺	1,71	-	-	2,55	-	-	KCl
Ca ²⁺	-	3,89	-	-	8,01	-	CaCl ₂ ·2H ₂ O
Mg ²⁺	-	8,92	-	-	10,50	-	MgCl ₂ ·6H ₂ O
B	-	96,99	-	-	55,92	-	H ₃ BO ₃
SO ₄ ²⁻	12,92	-	-	14,25	-	-	Na ₂ SO ₄

También se añadió 82,807 mL de HCl 37% en ambas disoluciones.

Una vez se realizaron las disoluciones, se prosiguió a realizar la precipitación. Este proceso consistió en añadir NaOH a 800 mL de cada una de disoluciones preparadas. La disolución se agitó continuamente y el pH se monitorizó a lo largo del experimento. El pH de la disolución aumentó gradualmente debido a la adición de NaOH, de manera que cada media unidad de pH se extrajo una muestra líquida para monitorizar los cambios en la composición de la disolución, hasta llegar a un pH de 10,5. Una vez alcanzado el pH deseado, la disolución restante se filtró y el sólido se secó en estufa a 60 °C.

4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Isotermas

A continuación se muestra las isotermas realizadas (Figura 14-Figura 32) para cada una de las resinas con sus masas correspondientes. Estas isotermas son ajustadas, según el modelo de Langmuir y Freundlich.

4.1.1 Isotermas S940

A continuación (Figura 14-Figura 19) se mostrará las isotermas de equilibrio para el Rb, Cs y Sr, con sus masas correspondientes de resina (0,2 g; 1 g; 2,5 g). La solución en que se expone esta resina, está ajustada a un pH de 7. Las isotermas de masa (0,5 g y 2 g) se pueden encontrar en el Anexo A.

4.1.1.1 Isotermas de equilibrio Rb

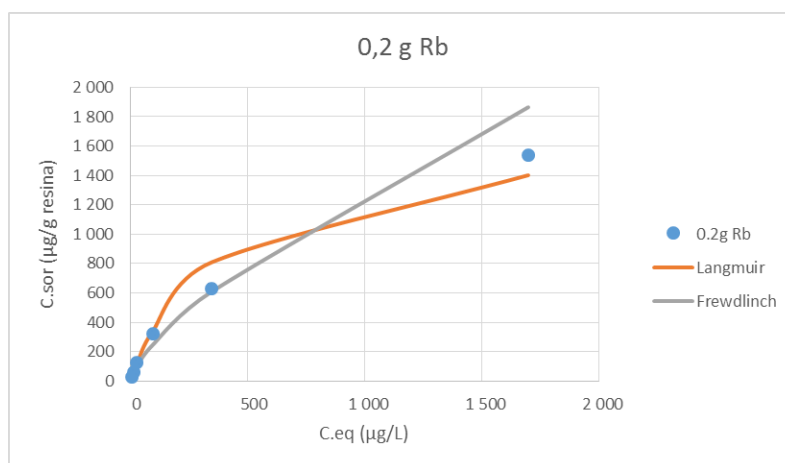


Figura 14. Isoterma de equilibrio del rubidio con 0,2 g de resina S940.

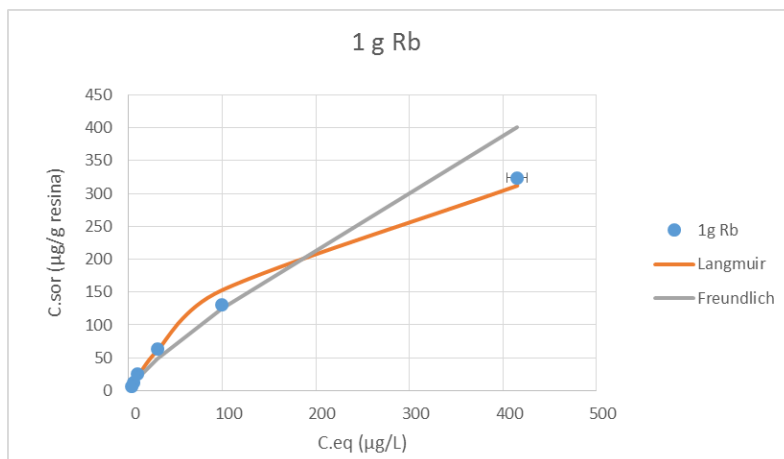


Figura 15. Isoterma de equilibrio del rubidio con 1 g de resina S940.

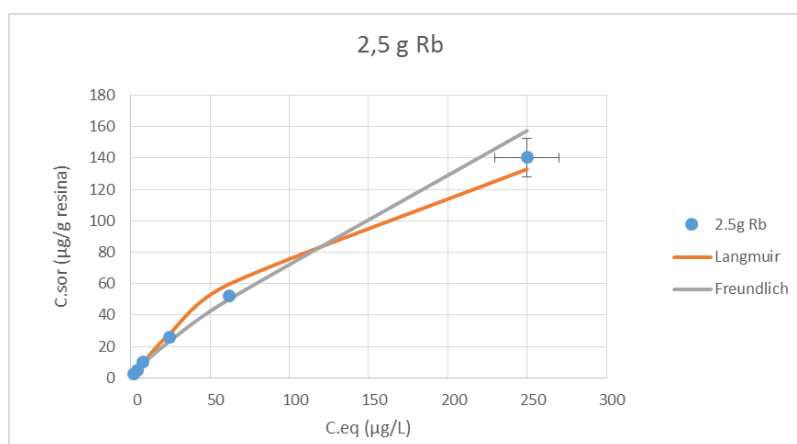


Figura 16. Isoterma de equilibrio del rubidio con 2,5 g de resina S940.

Al aumentar la masa de la resina se aprecia un descenso tanto en la concentración de equilibrio y la capacidad de sorción de la misma. Este fenómeno, puede estar relacionado con el hecho de que cantidades más grandes de resina son expuestas al mismo volumen y concentración de patrones. Para una misma cantidad de Rb presente en el líquido, cuanta más resina haya, más posibilidades hay de que el Rb sea sorbido. Se puede observar a priori que los modelos propuestos (Langmuir y Freundlich) se ajustan bastante bien a los puntos experimentales, en la Tabla 14 se comentan en más detalle.

4.1.1.2 Isotermas de equilibrio Cs

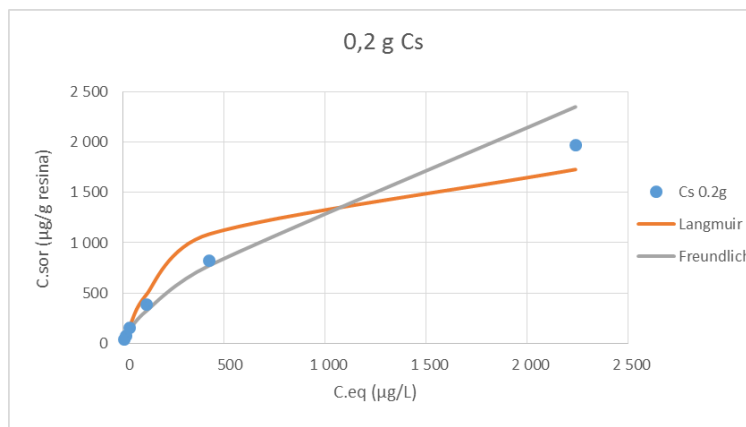


Figura 17. Isoterma de equilibrio del cesio con 0,2 g de resina S940.

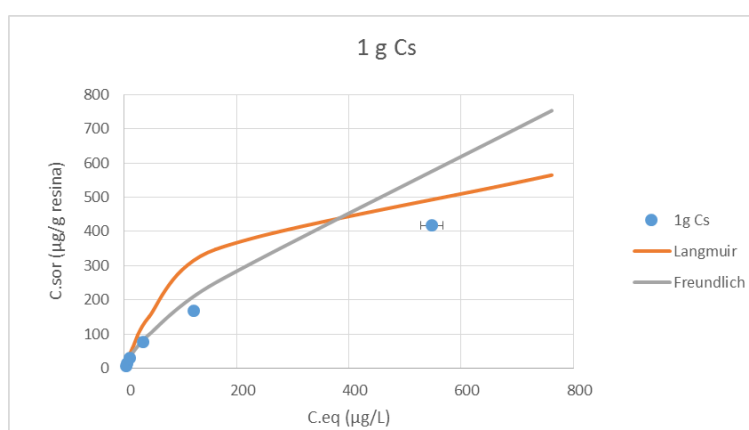


Figura 18. Isoterma de equilibrio del cesio con 1 g de resina S940.

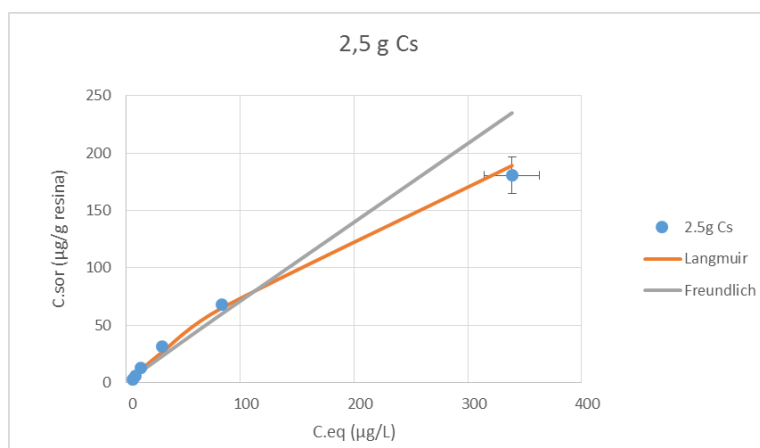


Figura 19. Isoterma de equilibrio del cesio con 2,5 g de resina S940.

Se aprecia, igual que en las isotermas de rubidio, un descenso tanto en la concentración de equilibrio y la capacidad de sorción de la misma. Se puede observar a priori que los modelos propuestos también se ajustan bastante bien a los puntos experimentales, en la Tabla 15 se comenta en más detalle.

A continuación, en la Tabla 14 y Tabla 15 se mostrará los parámetros de ajuste para ambos modelos, para las isothermas del Rb y Cs respectivamente, juntamente con los errores Langmuir y Freundlich. En el caso del estroncio no se han obtenido suficientes valores para realizar un estudio.

Tabla 14. Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isothermas de Rb.

Rb	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	1.727,88	680,30	464,51	423,30	223,23
b Langmuir	0,0025	0,0064	0,0049	0,0050	0,0059
K Freundlich	0,71	0,71	0,81	0,84	0,82
1/N Freundlich	9,85	6,61	2,97	2,72	1,69
Error Langmuir	0,06	0,45	0,19	0,01	0,04
Error Freundlich	0,19	0,51	0,41	0,09	0,06

Según los errores que muestra la Tabla 14, para todas las relaciones de masa/volumen estudiadas el modelo de Langmuir proporciona un mejor ajuste y por tanto descripción del proceso de sorción.

Tabla 15. Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isothermas de Cs.

Cs	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	2.010,65	808,69	543,06	827,15	508,60
b Langmuir	0,0028	0,0071	0,0049	0,0019	0,0017
K Freundlich	0,67	0,67	0,78	0,96	0,98
1/N Freundlich	13,26	9,16	3,72	1,52	0,78
Error Langmuir	0,13	0,50	0,18	0,21	0,28
Error Freundlich	0,13	0,55	0,42	0,38	0,46

Según los errores que muestra la Tabla 15, para todas las relaciones de masa/volumen estudiadas el modelo de Langmuir proporciona un mejor ajuste y por tanto descripción del proceso de sorción.

4.1.2 Isotermas MTX8010

A continuación (Figura 20-Figura 32) se mostrará las isotermas de equilibrio para el Co, Ga y Ge, con sus masas correspondientes de resina (0,2 g; 1 g; 2,5 g). Las isotermas restantes se pueden encontrar en el Anexo B. Para esta resina se realiza el estudio, con los patrones ajustados a pH 7 y los patrones sin ajustar. Se realiza el estudio con los patrones sin ajustar por la simple razón, aprovechando que había un exceso de resina, se realizó la prueba sin ajustar pH, por curiosidad del comportamiento de la resina. Se comparará ambos casos.

4.1.2.1 Isotermas de equilibrio Co

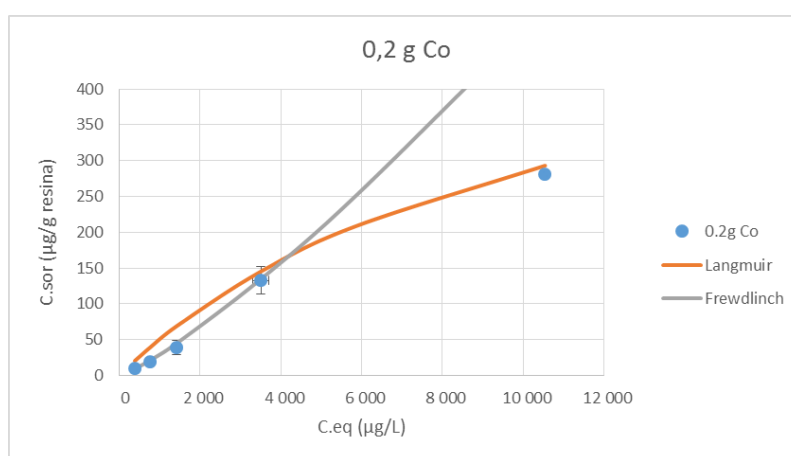


Figura 20 Isoterma de equilibrio del cobalto con 0,2 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

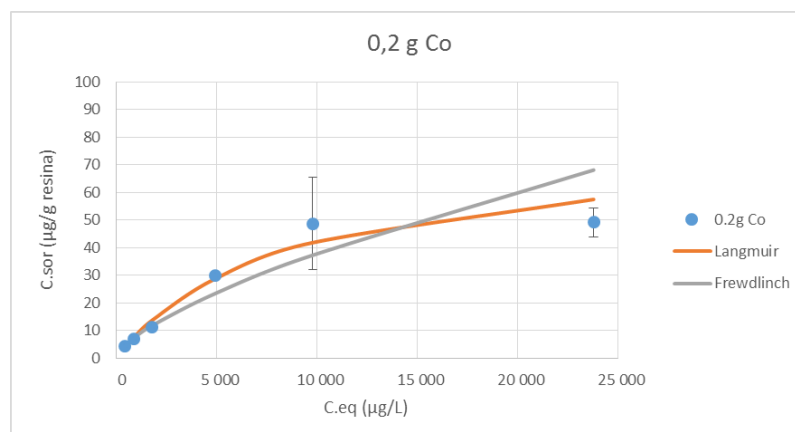


Figura 21 Isoterma de equilibrio del cobalto con 0,2 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

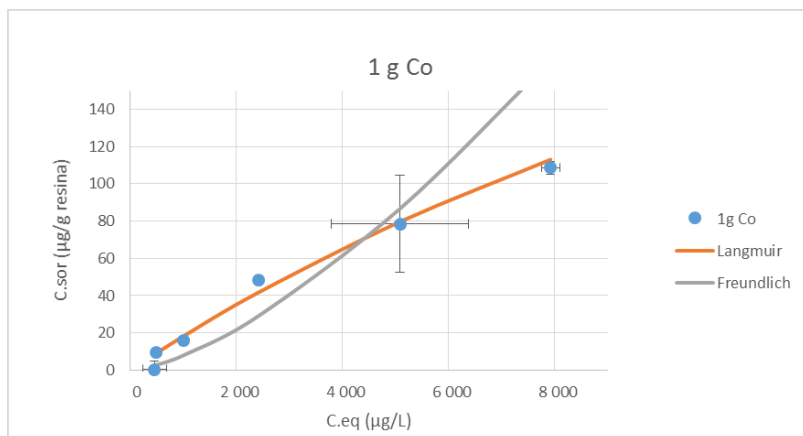


Figura 22 Isotherma de equilibrio del cobalto con 1 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

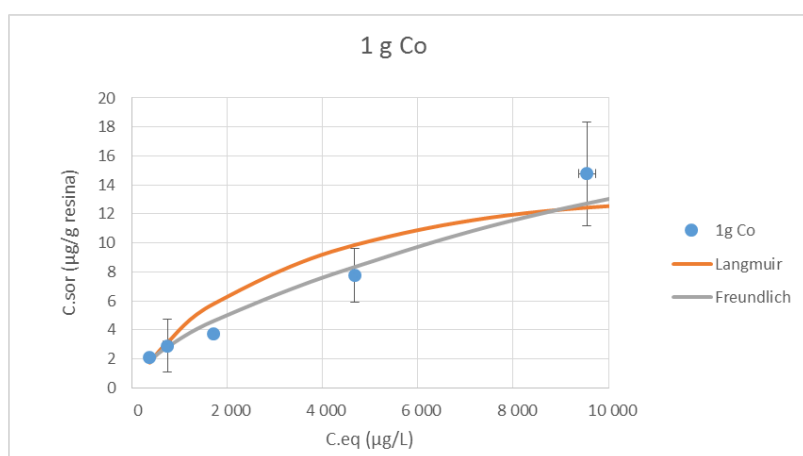


Figura 23 Isotherma de equilibrio del cobalto con 1 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

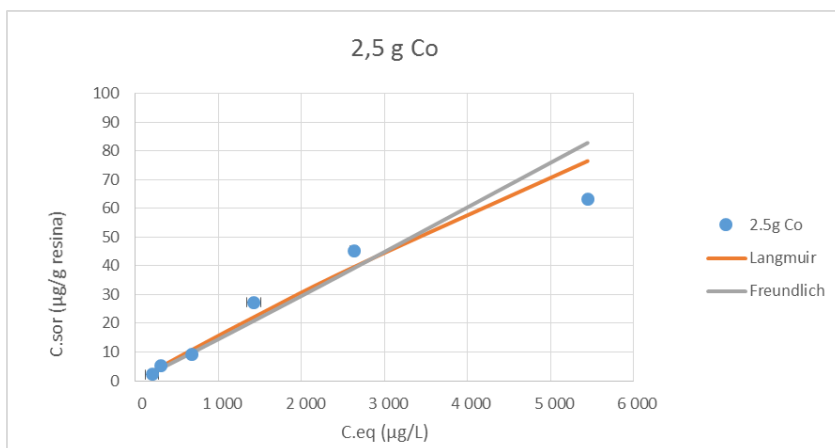


Figura 24 Isotherma de equilibrio del cobalto con 2,5 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

Si se compara ambos casos (patrones ajustados y sin ajustar), se puede apreciar que la capacidad de sorción es mucho menor cuando los patrones no están ajustados, en cambio la concentración de equilibrio es mayor. Esto nos dice que al realizar isotermas de equilibrio influye el pH al cual se trabaja.

Se puede observar que los modelos propuestos (Langmuir y Freundlich) a priori, se ajustan bastante bien a los puntos experimentales, en la Tabla 16 y Tabla 17 se comentan en más detalle.

4.1.2.2 Isotermas de equilibrio Ga

En el caso del galio, cuando se ajusta el pH de los patrones, los resultados son incoherentes, debido a esta incoherencia no se analizarán. La razón por estos valores inconsistentes, puede ser debida al pH que se ha trabajado. Si me mira en el diagrama de especiación (Figura 88 Anexo D), se puede observar que a pH 7, existe una especie sólida del Ga ($\text{GaOOH}_{(s)}$), esta especie no puede ser adsorbida por la resina. En cambio a los patrones sin ajustar, se encuentran a un pH de 2,5-3 aproximadamente, en este rango existe la especie Ga^{3+} , donde esta especie puede realizar intercambio iónico con la resina.

Al aumentar la masa de la resina se aprecia un descenso tanto en la concentración de equilibrio y la capacidad de sorción de la misma. También se puede observar que el modelo de Langmuir se ajusta mejor en los tres casos (Figura 25, Figura 26 y Figura 27).

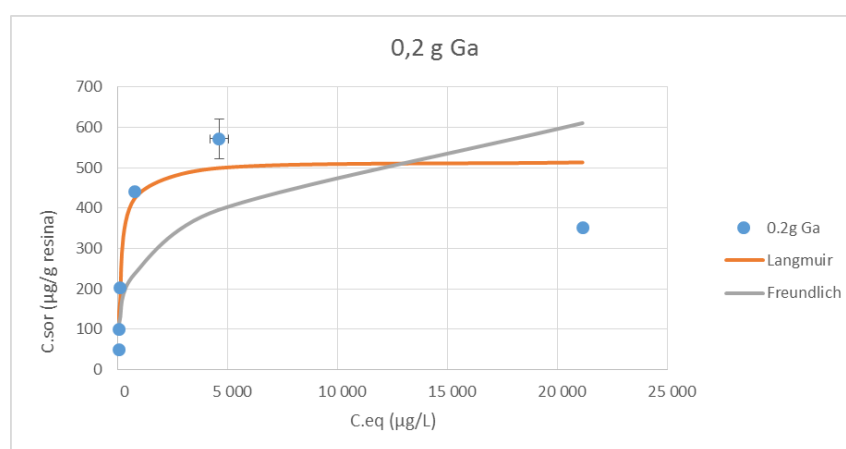


Figura 25 Isoterma de equilibrio del galio con 0,2 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

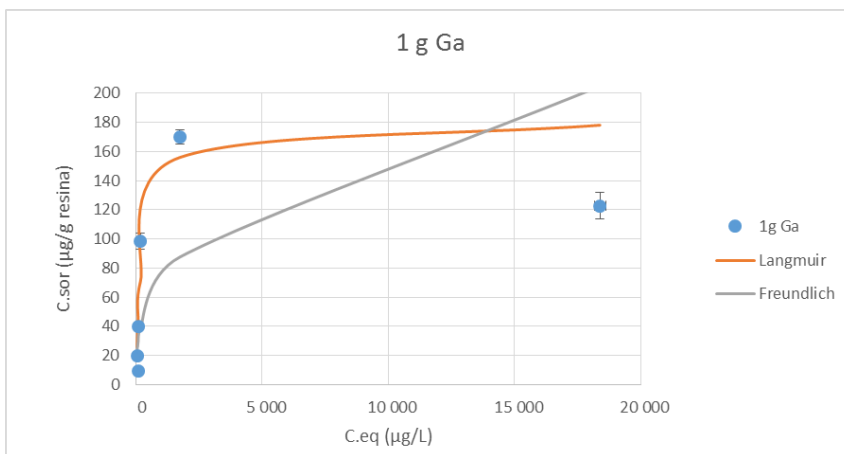


Figura 26 Isoterma de equilibrio del galio con 1 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

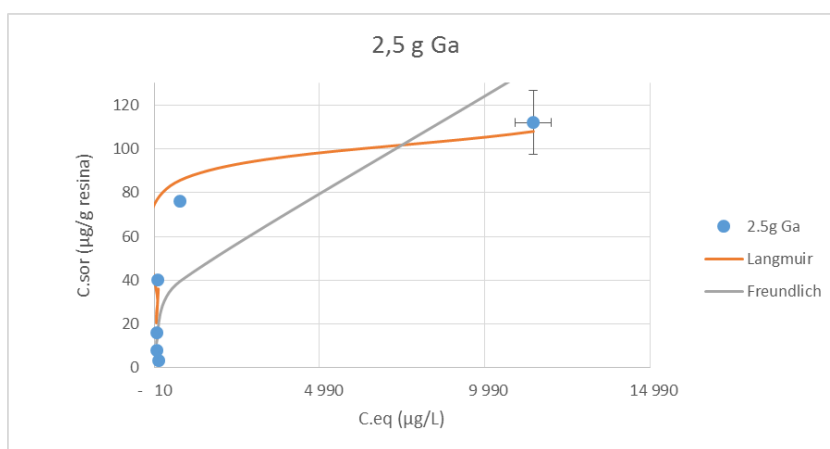


Figura 27 Isoterma de equilibrio del cobalto con 2,5 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

4.1.2.3 Isotermas de equilibrio Ge

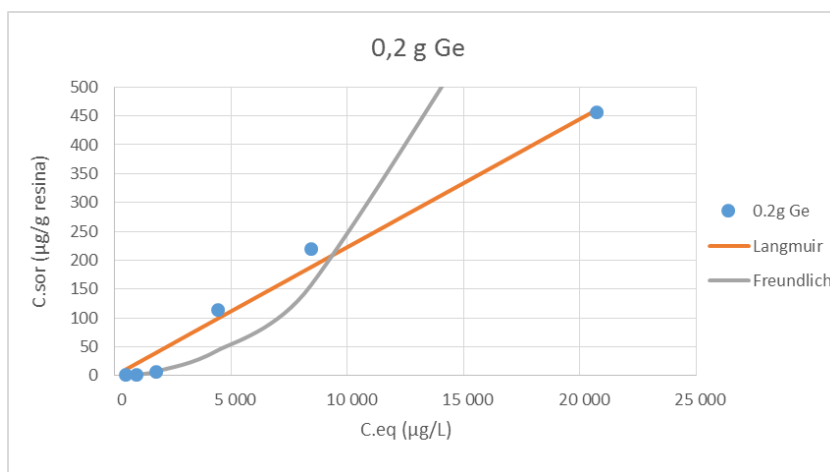


Figura 28 Isoterma de equilibrio del germanio con 0,2 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

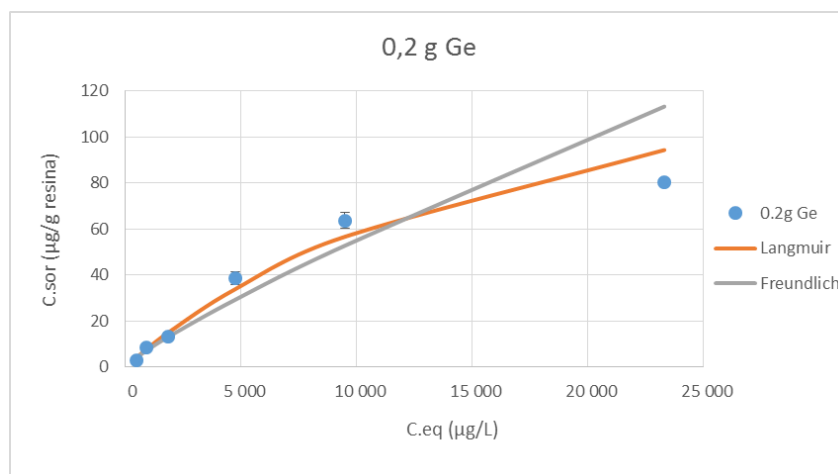


Figura 29 Isoterma de equilibrio del germanio con 0,2 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

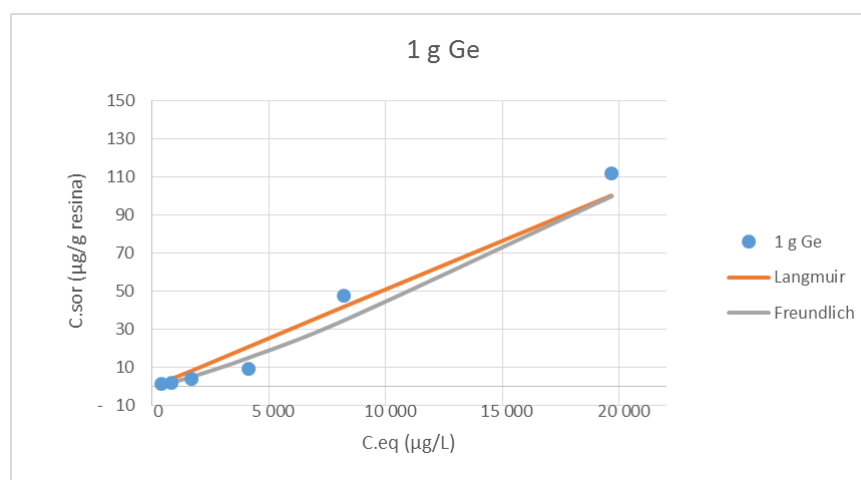


Figura 30 Isoterma de equilibrio del germanio con 1 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

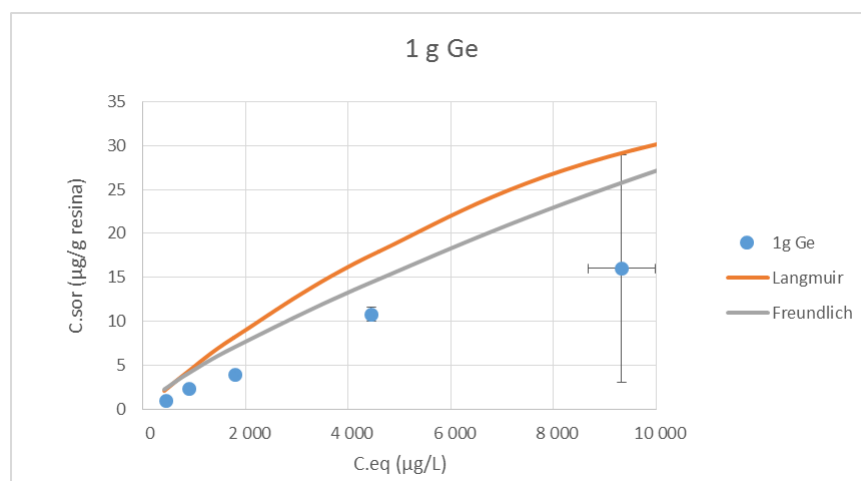


Figura 31 Isoterma de equilibrio del germanio con 1 g de resina MTX8010 con patrones no ajustados.

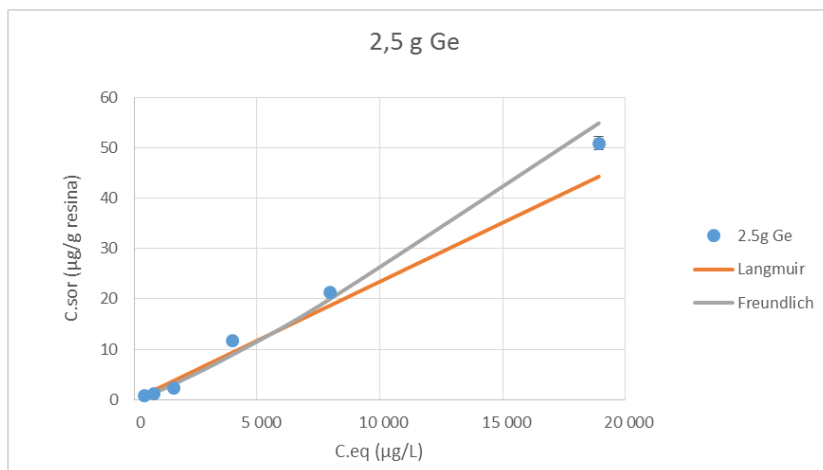


Figura 32 Isoterma de equilibrio del germanio con 2,5 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

Igual que el cobalto se puede apreciar que la capacidad de sorción es mucho menor cuando los patrones no están ajustados, en cambio la concentración de equilibrio es mayor.

Se puede observar que tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich a priori se ajustan bastante bien a los puntos experimentales, en la Tabla 19 y Tabla 20 se comenta más en detalle. Existe una excepción, la isoterma de 1 g de Ge sin ajustar (Figura 31), no acaba de ajustarse bien a los modelos propuestos. Para la isoterma de 2,5 g no se muestra el caso con los patrones sin ajustar ya que no daba resultados coherentes.

A continuación de la Tabla 16 a la Tabla 20 se mostrarán los parámetros de ajuste para ambos modelos para las isotermas del Co, Ga y Ge respectivamente, para ambos casos (patrones ajustados y sin ajustar), juntamente con los errores Langmuir y Freundlich. Como se ha comentado anteriormente, no se muestran los parámetros para las isotermas del Ga con los patrones ajustados, ya que daban valores incoherentes.

Tabla 16 Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isotermas de Co con patrones ajustados.

Co	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	595,30	594,30	451,64	750,90	586,75
b Langmuir	9,20E-05	5,20E-05	4,21E-05	2,17E-05	2,75E-05
K Freundlich	1,22	0,91	1,47	0,98	1,03
1/N Freundlich	6,64E-03	4,76E-02	3,21E-04	1,82E-02	1,19E-02
Error Langmuir	3,95	0,25	0,95	0,03	0,23
Error Freundlich	1,09	0,25	5,85	0,04	0,26

Según los errores que muestra la Tabla 16, para todas las relaciones de masa/volumen estudiadas el modelo de Langmuir proporciona un mejor ajuste y por tanto descripción del proceso de sorción. Con excepción de la relación masa/volumen de 0,2 g, donde el proceso de sorción se ajusta mejor al modelo de Freundlich.

Tabla 17 Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isotermas de Co con patrones sin ajustar.

Co	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	77,88	73,21	16,61	-	-
b Langmuir	1,18E-04	7,06E-05	3,13E-04	-	-
K Freundlich	0,68	0,78	0,59	-	-
1/N Freundlich	0,07	0,02	0,06	-	-
Error Langmuir	0,10	0,18	0,25	-	-
Error Freundlich	0,25	0,19	0,08	-	-

Según los errores que muestra la Tabla 17, las masas de 0,2 g y 0,5 g se ajusta mejor el modelo de Langmuir, en cambio, para el caso de 1 g se ajusta mejor el modelo de Freundlich.

Tabla 18 Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isothermas de Ga con patrones sin ajustar.

Ga	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	517,68	311,89	180,88	177,39	109,99
b Langmuir	6,03E-03	5,10E-03	3,61E-03	4,49E-03	4,60E-03
K Freundlich	0,28	0,41	0,36	0,44	0,46
1/N Freundlich	36,18	7,84	5,95	3,54	1,87
Error Langmuir	0,65	1,17	0,95	1,25	1,42
Error Freundlich	1,83	3,08	3,11	3,36	4,14

Según los errores que muestra la Tabla 18, para todas las relaciones de masa/volumen estudiadas el modelo de Langmuir proporciona un mejor ajuste y por tanto descripción del proceso de sorción.

Tabla 19 Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isothermas de Ge con patrones ajustados.

Ge	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	182031,78	107186,54	54568,45	21526,21	15122,55
b Langmuir	1,23E-07	9,33E-08	9,33E-08	1,23E-07	1,55E-07
K Freundlich	1,98	1,35	1,21	1,22	1,17
1/N Freundlich	2,67E-06	4,25E-04	6,55E-04	3,84E-04	5,51E-04
Error Langmuir	2,52	1,12	1,01	0,61	0,46
Error Freundlich	1,77	0,37	0,46	0,20	0,26

Según los errores que muestra la Tabla 19, para todas las relaciones de masa/volumen estudiadas el modelo de Freundlich proporciona un mejor ajuste y por tanto descripción del proceso de sorción.

Tabla 20 Valores parámetros de los modelos propuestos, para las isotermas de Ge con patrones sin ajustar.

Ge	0,2 g	0,5 g	1 g	2 g	2,5 g
K Langmuir	173,69	1095,14	10000,00	-	-
b Langmuir	5,11E-05	3,69E-06	1,00E-06	-	-
K Freundlich	0,85	1,06	0,94	-	-
1/N Freundlich	2,21E-02	2,23E-03	3,41E-03	-	-
Error Langmuir	0,15	0,24	4,45	-	-
Error Freundlich	0,35	0,28	0,07	-	-

Según los errores que muestra la Tabla 20, las masas de 0,2 g y 0,5 g se ajusta mejor el modelo de Langmuir, en cambio, para el caso de 1 g se ajusta mejor el modelo de Freundlich.

4.2 Ensayos de columnas

A continuación se analizarán los resultados que se han obtenido de los dos montajes propuestos. En cada uno de ellos se han usado diferentes tipos de *bitterns*, donde se analizará su comportamiento según el montaje.

4.2.1 Ensayos columnas IRC747 y S940

4.2.1.1 Porosidad de la columna

Como se ha mencionado anteriormente, antes de realizar el ensayo se tiene que determinar el (BV) para cada columna. Si este estudio fuese ideal el salto de la conductividad sería vertical y la resina se saturaría de golpe. La realidad, en cambio, hace que se vaya saturando progresivamente. Por esta razón se elige el tiempo a la mitad de la curva de ruptura. Para encontrar este tiempo se crea una línea horizontal imaginaria que cruce la gráfica a la mitad de la máxima conductividad adquirida en el ensayo. A continuación (Figura 33 a Figura 35) se muestra las representaciones conductividad vs tiempo con las cuales se determinaron estos valores.

4.2.1.1.1 IRC 747 Columna 1

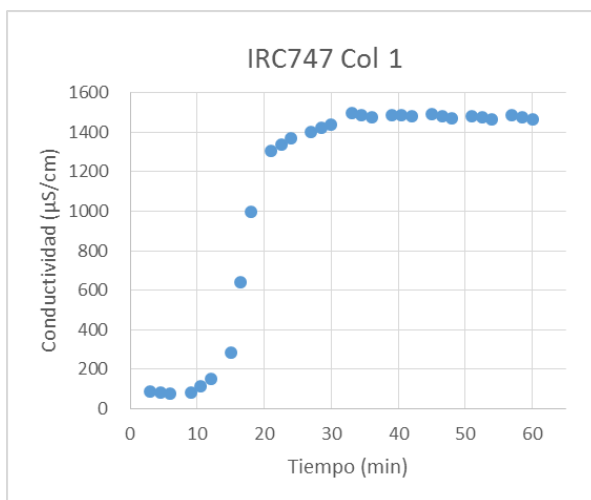


Figura 33 Representación conductividad vs tiempo IRC747 columna 1.

4.2.1.1.2 S940 Columna 2

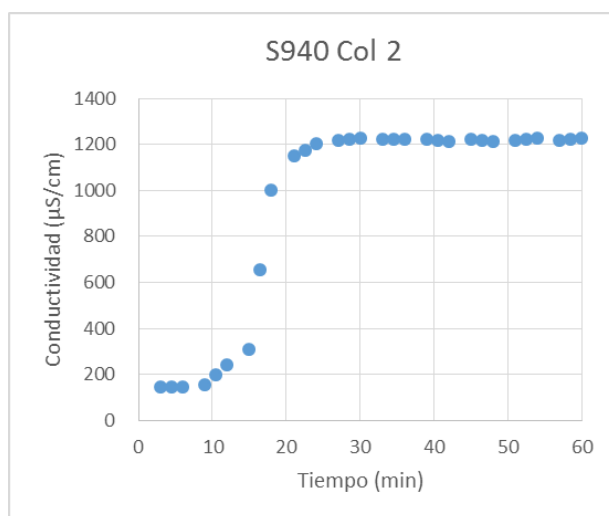


Figura 34 Representación conductividad vs tiempo S940 columna 2.

4.2.1.1.3 S940 Columna 4

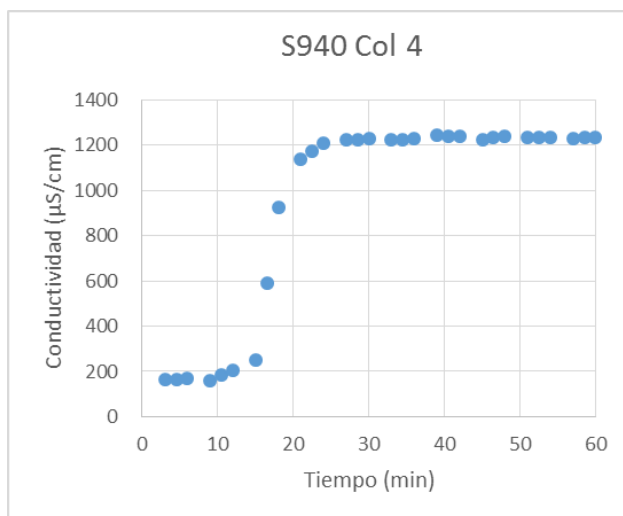


Figura 35 Representación conductividad vs tiempo S940 columna 4.

Tras realizar este estudio se puede apreciar que los (BV) de las columnas son bastante similares entre ellas. A continuación, se muestran en la Tabla 21 todos los (BV) obtenidos.

Tabla 21. Bed Volume de las columnas tratadas.

Columna	Resina	1 BV = x mL
Col 1	IRC747	8,45
Col 2	S940	8,17
Col 4	S940	8,32

4.2.1.2 Adsorción IRC747 *bittern* 1

A continuación, se mostrará los resultados obtenidos de las adsorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo C. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, coeficiente C/C_0 vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 36 y Figura 37.

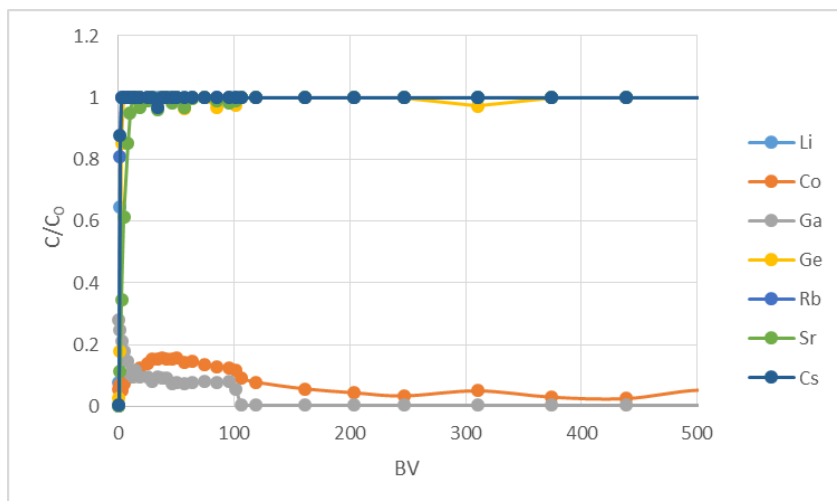


Figura 36. Resultados de la adsorción IRC747 Col 1 de los componentes minoritarios.

En la Figura 36, se ha cortado la representación a 500 BV de los 2000 BV totales analizados, para tener mejor visibilidad de las curvas. Para el Co como el Ga pasados los 2000 BV no supera el 0,2 en el coeficiente C/C_0 .

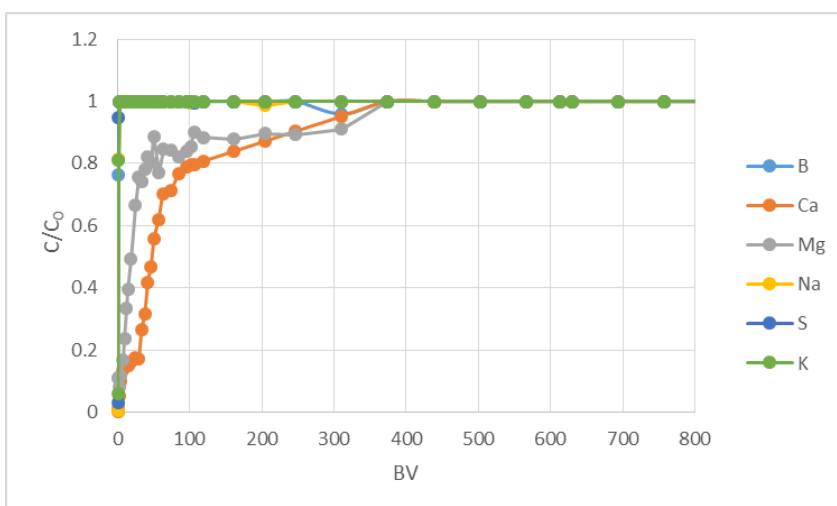


Figura 37 Resultados de la adsorción IRC747 Col 1 de los componentes mayoritarios.

Se puede observar que la mayoría de los elementos, tanto mayoritarios como minoritarios, se adsorben con rapidez. Las excepciones son los elementos selectivos para esta determinada resina, Co y Ge, que no han llegado a su capacidad máxima de adsorción (no llega al 1 en el eje C/C_0). También se tiene que apreciar que el Sr era una elemento selectivo para esta resina, pero no se ha comportado tan bien como el cobalto y el galio, como se puede ver en la Tabla 22, que su capacidad de adsorción no se acerca a las de Co y Ga.

En la Tabla 22 y Tabla 23 se recoge la capacidad de adsorción de estas columnas, tanto de los compuestos mayoritarios y minoritarios.

Tabla 22 Capacidad de adsorción de los componentes minoritarios en $\mu\text{g/g}$.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs
0,9	2030,2	1893,7	1,7	9,8	123,7	0,7

Tabla 23 Capacidad de adsorción de los componentes mayoritarios en mg/g .

B	Ca	Mg	Na	S	K
0,3	2,1	1,0	10,8	0,8	1,1

Se puede apreciar en la Tabla 22 que el Ga y el Co son los elementos más afines para esta resina. También se puede notar que esta resina adsorbe bastante bien al sodio (Na).

4.2.1.3 Desorción IRC747 *bittern* 1

A continuación se mostrará los resultados obtenidos de las desorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo C. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, C (mg/L o $\mu\text{g/L}$) vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 38 y Figura 39.

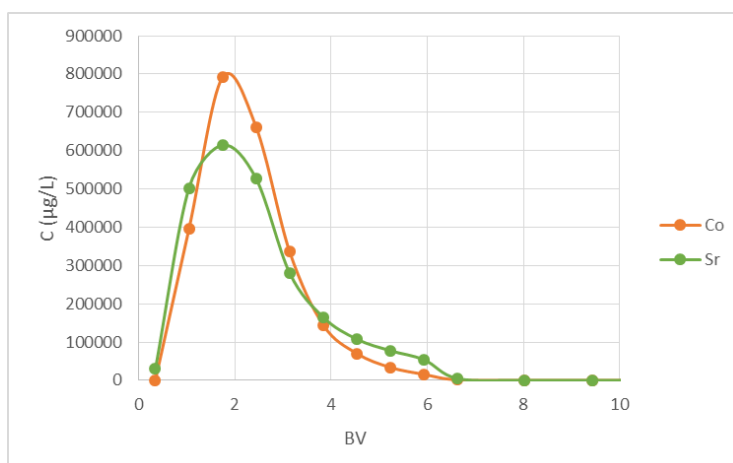


Figura 38. Resultados de la desorción IRC747 Col 1 de los componentes minoritarios.

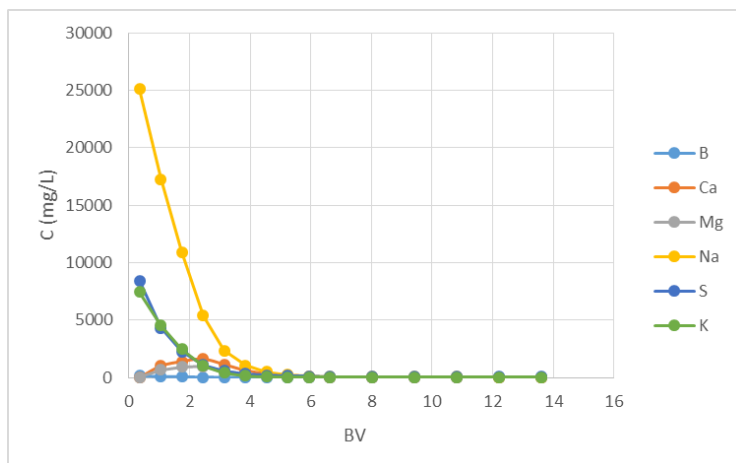


Figura 39. Resultados de la desorción IRC747 Col 1 de los componentes mayoritarios.

Se puede observar en la Figura 38, los únicos elementos que muestran dificultad al realizar la desorción (curva forma de pico) son el Co y Sr, mientras los otros elementos, se extraen con facilidad, con excepción del Ga como se muestra en la Tabla 25, se observa que solo se recupera un 0,1%. Para los elementos mayoritarios se puede observar se han obtenido una curvas con forma únicamente de bajada (Figura 39), es decir que todos los elementos se extraen con facilidad.

En la Tabla 24 y Tabla 25 se muestran el factor concentración y porcentaje de recuperación, que definen la eficacia de la desorción, como se puede observar. Tabla 25

Tabla 24 Valores factor concentración IRC747 Col 1.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
0,4	743,0	0,2	0,5	0,4	2,9	0,5	0,2	72,5	60,3	0,1	0,1	0,3

Tabla 25 Porcentaje de recuperación de la IRC747 Col 1

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
100	100	0,1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Se puede apreciar en la Tabla 24, el elemento que se concentra más en el Co. Si se mira la Tabla 25, se puede ver que se recuperan todos los elementos excepto el Ga.

4.2.1.4 Adsorción S940 bittern 1

A continuación se mostrará los resultados obtenidos de las adsorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo C. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, coeficiente C/C_0 vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 40 y Figura 41.

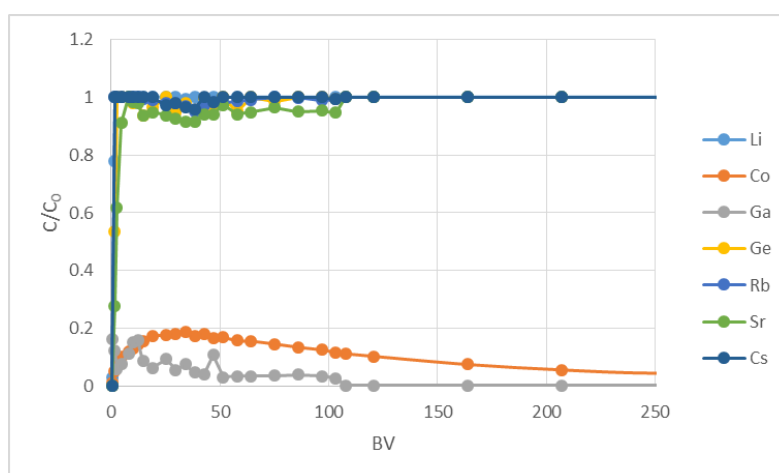


Figura 40. Resultados de la adsorción S940 Col 4 de los componentes minoritarios.

En la Figura 40, se ha cortado la representación a 250 BV de los 2000 BV totales analizados, para tener mejor visibilidad de las curvas. Para el Co como el Ga pasados los 2000 BV no supera el 0,2 en el coeficiente C/C_0 .

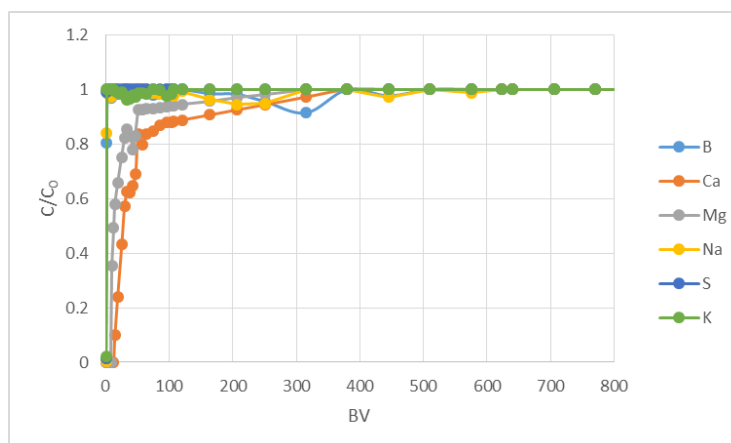


Figura 41. Resultados de la adsorción S940 Col 4 de los componentes mayoritarios.

Se puede observar que la mayoría de los elementos, tanto mayoritarios como minoritarios, se adsorben con rapidez. Las excepciones son los elementos selectivos para esta determinada resina, Co y Ge, que no han llegado a su capacidad máxima de adsorción (no llega al 1 en el eje C/C_0).

En la Tabla 26 y Tabla 27 se recoge la capacidad de adsorción de estas columnas, tanto de los compuestos mayoritarios y minoritarios.

Tabla 26 Capacidad de adsorción de los componentes minoritarios en $\mu\text{g/g}$.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs
1,0	2590,9	2433,3	1,4	9,1	84,1	0,7

Tabla 27 Capacidad de adsorción de los componentes mayoritarios en mg/g .

B	Ca	Mg	Na	S	K
0,3	1,8	0,6	11,9	0,2	-

Se puede apreciar en la Tabla 26 que el Ga y el Co son los elementos más afines para esta resina. También se puede notar que esta resina adsorbe bastante bien al Na.

4.2.1.5 Desorción S940 bittren 1

A continuación se mostrará los resultados obtenidos de las desorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo C. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, C (mg/L o $\mu\text{g/L}$) vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 42 y Figura 43.

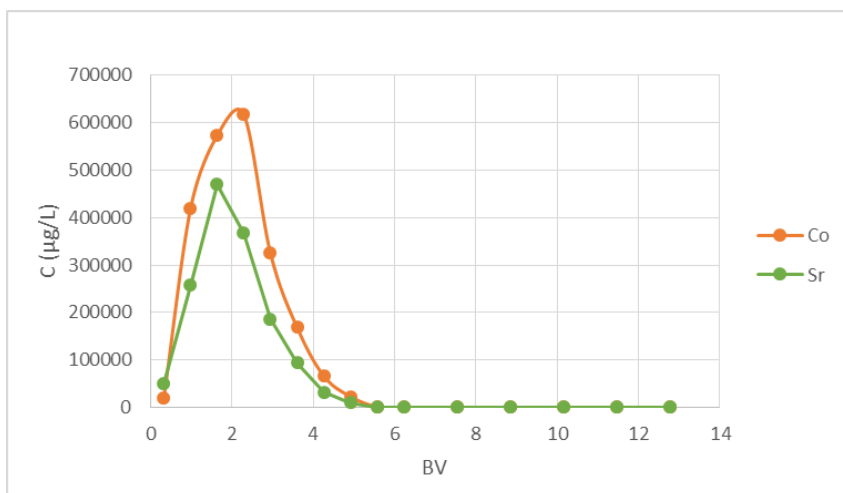


Figura 42. Resultados de la desorción S940 Col 4 de los componentes minoritarios.

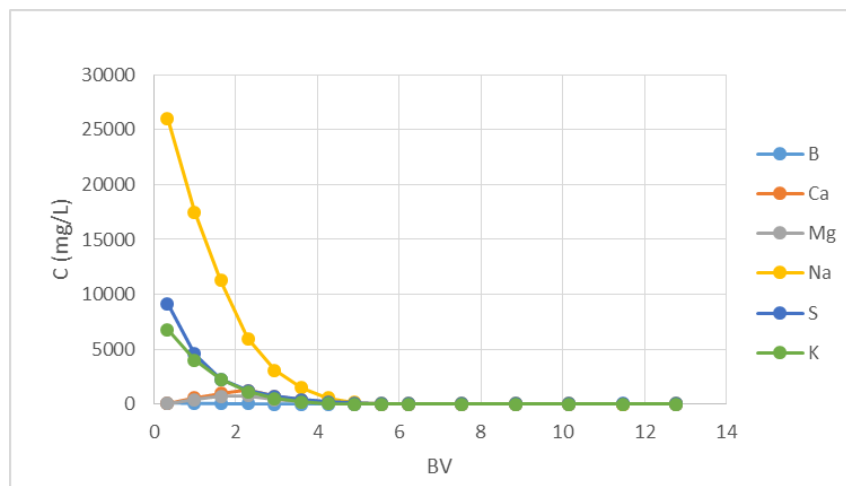


Figura 43. Resultados de la desorción S940 Col 4 de los componentes mayoritarios.

Igual que en el caso de la IRC747, se observar en la Figura 42, los únicos elementos que muestran dificultad al realizar la desorción (curva forma de pico) es el Co y Sr, mientras los otros elementos, se extraen con facilidad, con excepción del Ga en la Tabla 29, se observa que solo se recupera un 0,3%. Para los elementos mayoritarios se puede observar se han obtenido una curvas con forma únicamente de bajada (Figura 43), es decir que todos los elementos se extraen con facilidad.

En la Tabla 28 y Tabla 29 se muestran el factor concentración y porcentaje de recuperación, que definen la eficacia de la desorción, como se puede observar. Tabla 25

Tabla 28 Valores factor concentración S940 col 4.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
0,4	747,0	1,0	0,6	0,4	15,7	0,5	0,3	53,6	51,1	0,2	0,2	0,4

Tabla 29 Porcentaje de recuperación de la S940 col 4.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
100	100	0,3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-

Se puede apreciar en la Tabla 28, el elemento que se concentra más en el Co. Si se mira la Tabla 29, se puede ver que se recuperan todos los elementos excepto el Ga.

4.2.2 Ensayos columnas MP64

En estos ensayos se utilizarán ambos *bitterns*: *bittern 1* y *bitten 2*. Las concentraciones de los mismos se pueden ver en la Tabla 12.

4.2.2.1 Porosidad de la columna

A continuación (Figura 44 y Figura 45) se muestra las representaciones conductividad vs tiempo de ambas columnas.

4.2.2.1.1 MP64 Columna 6

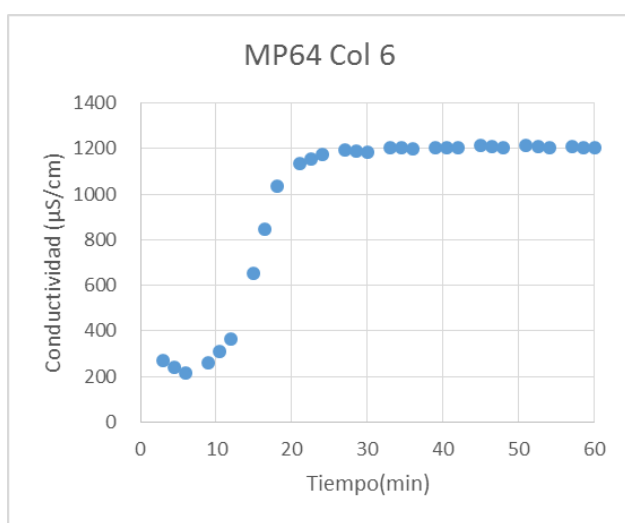


Figura 44 Representación conductividad vs tiempo MP64 columna 6.

4.2.2.1.2 MP64 Columna 7

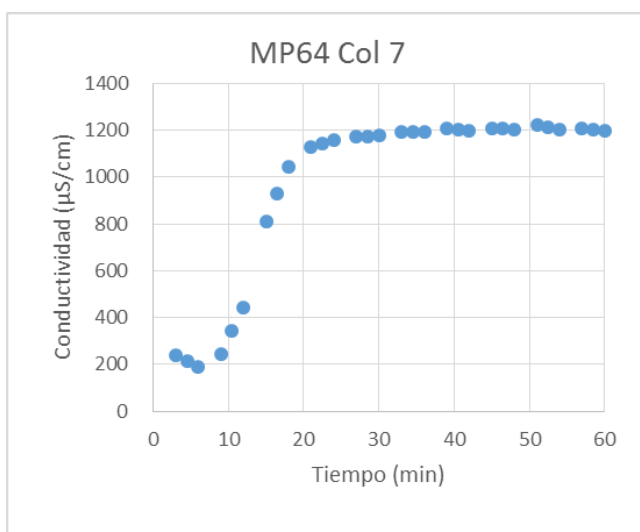


Figura 45 Representación conductividad vs tiempo MP64 columna 7

Tras realizar este estudio se puede apreciar que los (BV) de las columnas son bastante similares entre ellas. A continuación se muestran en la Tabla 30 Tabla 21 todos los (BV) obtenidos.

Tabla 30 Bed Volume de las columnas tratadas.

Columna	Resina	1 BV = x mL
Col 6	MP64	7,28
Col 7	MP64	6,70

4.2.2.2 Ensayo MP64 bittern 1

4.2.2.2.1 Adsorción

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de las adsorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo D. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, coeficiente C/C_0 vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 46 y Figura 47.

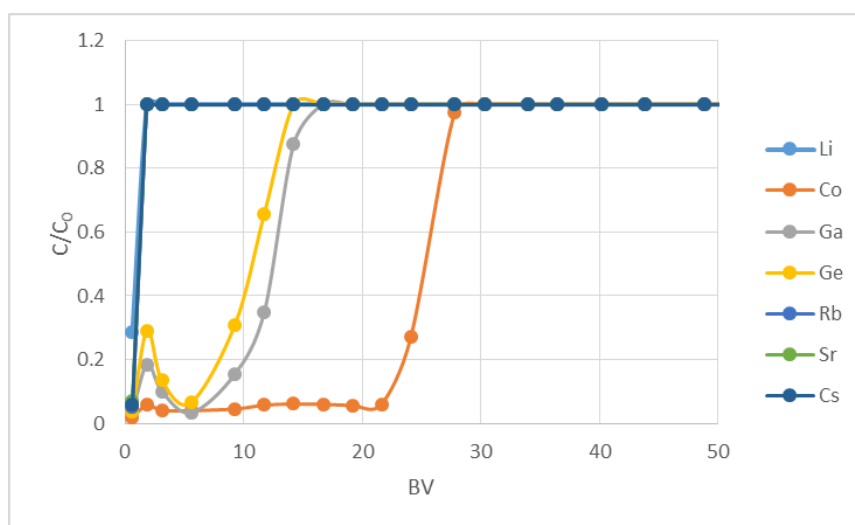


Figura 46. Resultados de la adsorción MP64 Col 6 de los componentes minoritarios.

En la Figura 46, se ha cortado la representación a 50 BV de los 162 BV totales analizados, para tener mejor visibilidad de las curvas. Todos los elementos pasados los 30 BV han llegado al 1 en el coeficiente C/C_0 .

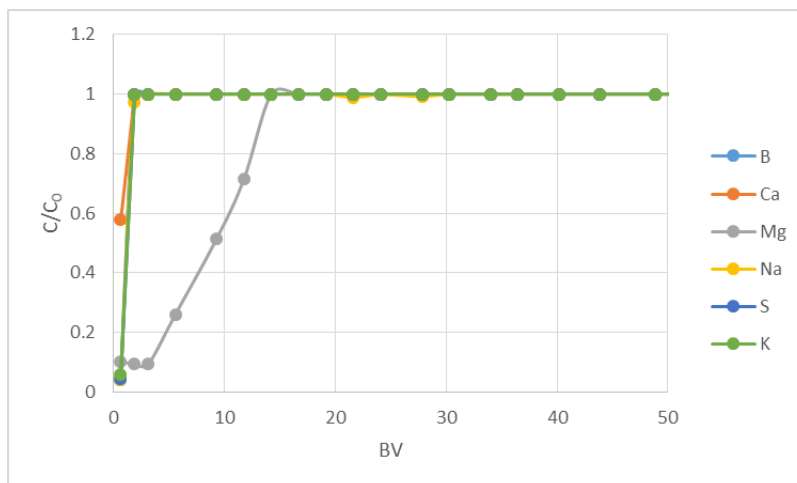


Figura 47. Resultados de la adsorción MP64 Col 6 de los componentes mayoritarios.

Se puede apreciar que en ambas representaciones todos los componentes, tanto mayoritarios y minoritarios, se adsorben con facilidad (C/C_0 llega al 1), con pocos (BV), es decir con una rapidez considerable. Esto quiere decir que a la larga estas columnas no son muy eficaces, ya que interesa que continúen adsorbiendo hasta llegar a (BV) más elevados antes de realizar la desorción.

En la Tabla 31 y Tabla 32 se recoge capacidad de adsorción de estas columnas, tanto de los compuestos mayoritarios como minoritarios.

Tabla 31. Capacidad de adsorción de los componentes minoritarios en $\mu\text{g/g}$.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs
0,35	18,03	7,06	7,66	6,43	14,39	0,45

Tabla 32 Capacidad de adsorción de los componentes mayoritarios en mg/g .

B	Ca	Mg	Na	S	K
0,25	-	0,09	2,34	-	-

Se puede apreciar en la Tabla 31 que el Co y el Sr son los elementos más afines para esta resina, seguidamente del grupo (Ga, Ge, Rb) donde estos tres elementos tienen una capacidad de adsorción parecida. También se puede notar que esta resina adsorbe bastante bien al Na.

4.2.2.2.2 Desorción

A continuación se mostrará los resultados obtenidos de las desorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo D. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, C (mg/L o µg/L) vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 48 y Figura 49.

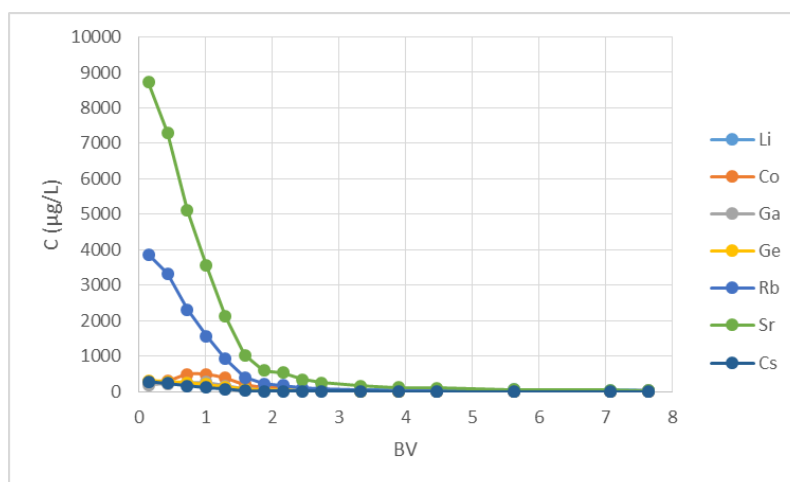


Figura 48 Resultados de la desorción MP64 Col 6 de los componentes minoritarios.

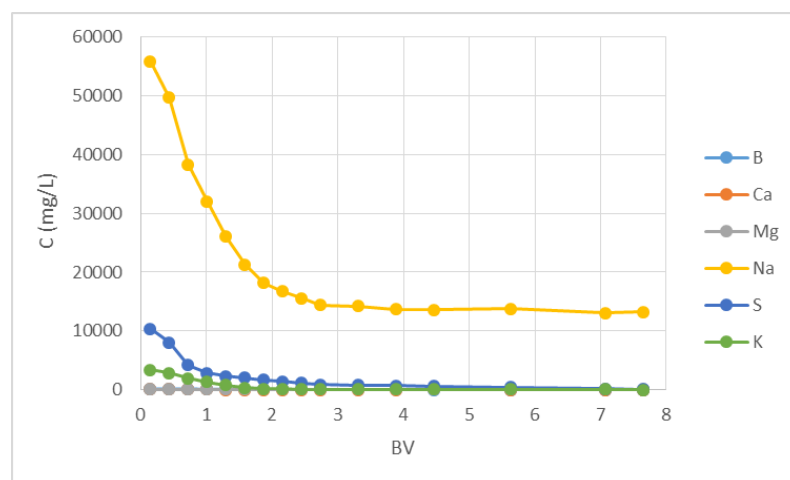


Figura 49 Resultados de la desorción MP64 Col 6 de los componentes mayoritarios.

En ambas representaciones se esperaba una curva en forma de pico, pero como se puede observar, no es el caso. Esto puede ser debido a que las adsorciones no han sido muy elevadas, cosa que facilitarí el proceso de desorción. Por ello, en este caso, se ha obtenido una curva con forma únicamente de bajada.

En la Tabla 33 y Tabla 34 se muestran el factor concentración y porcentaje de recuperación, que definen la eficacia de la desorción, como se puede observar. Tabla 25

Tabla 33. Valores factor concentración MP64 Col 6.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
0,69	1,41	0,94	0,74	0,59	0,57	0,59	0,67	0,65	1,50	0,80	0,47	0,58

Tabla 34. Porcentaje de recuperación de la MP64 Col 6.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
100	11,9	16,5	14,7	100	100	100	100	-	100	100	-	-

Se puede apreciar en la Tabla 33, el elemento que se concentra más en el Co y magnesio (Mg). Si se mira la Tabla 34, se puede apreciar que se recupera poco tanto del Co, Ge y Ga.

4.2.2.3 Ensayo MP64 bittern 2

4.2.2.3.1 Adsorción

A continuación se mostrará los resultados obtenidos de las adsorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el anexo D. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, coeficiente C/C_0 vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 50 y Figura 51.

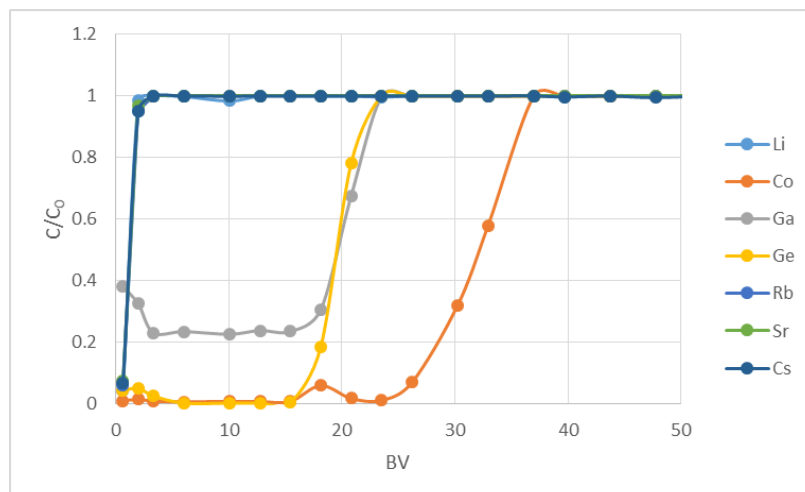


Figura 50 Resultados de la adsorción MP64 Col 7 de los componentes minoritarios.

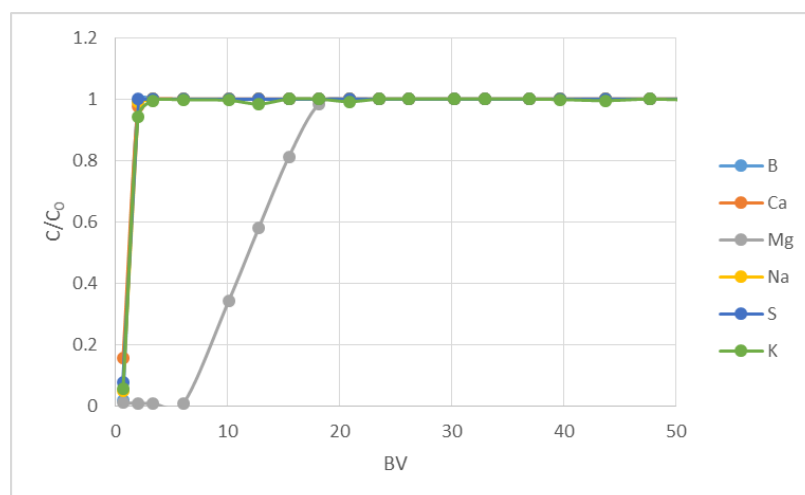


Figura 51 Resultados de la adsorción MP64 Col 7 de los componentes mayoritarios.

Se puede apreciar algo bastante similar respecto el *bittern 1*, que en ambas representaciones, tanto los componentes mayoritarios y minoritarios, se adsorben con facilidad (C/C_0 llega al 1), con pocos (BV). Donde podemos afirmar como en el caso del *bittern 1* que a la larga estas columnas no son muy eficaces, ya que se interesa que continúen adsorbiendo hasta llegar e (BV) más elevados antes de realizar la desorción.

Se puede concluir indiferentemente del *bittern* que se use, el comportamiento de la resina es similar. Lo cual indicaría que, aunque no tenga una gran capacidad de adsorción, es selectiva para los elementos que adsorbe, independientemente de la matriz en la que estos elementos se encuentren.

En la Tabla 35 y Tabla 36 se recoge la capacidad de adsorción de estas columnas, tanto de los compuestos mayoritarios y minoritarios.

Tabla 35. Capacidad de adsorción de los componentes minoritarios en $\mu\text{g/g}$.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs
0,55	27,89	14,27	17,88	9,05	10,89	0,63

Tabla 36 Capacidad de adsorción de los componentes mayoritarios en mg/g .

B	Ca	Mg	Na	S	K
0,24	-	0,27	1,64	-	2,48

Se puede apreciar en la Tabla 35 que el Co y el Ge son los elementos más afines para esta resina, seguidamente del grupo (Ga, Sr, Rb), donde estos tres elementos también tienen una capacidad de adsorción elevada. También se puede notar que esta resina adsorbe bastante bien al potasio (K).

4.2.2.3.2 Desorción

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de las desorciones realizadas. Solo se comentará una de las réplicas, ya que entre ellas son muy parecidas, la otra réplica se puede encontrar en el Anexo D. Las representaciones son compuestas de los siguientes parámetros, C (mg/L o $\mu\text{g/L}$) vs (BV), tanto para los compuestos mayoritarios como minoritarios, como se muestra en la Figura 52 y Figura 53.

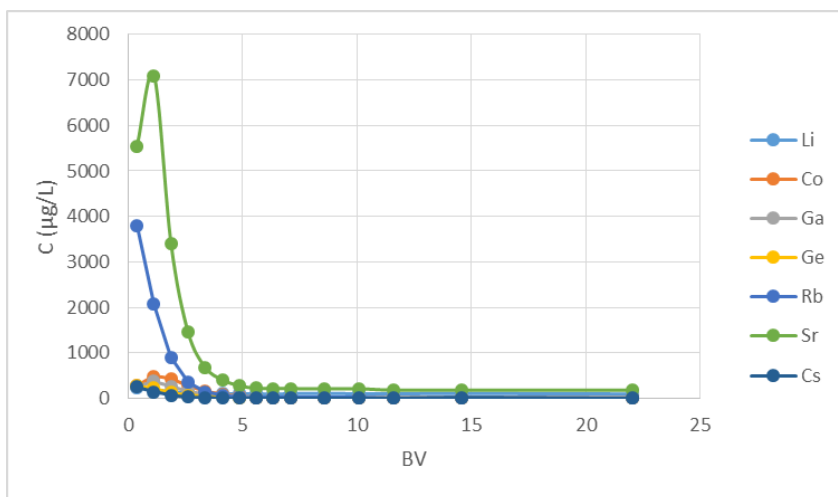


Figura 52 Resultados de la desorción MP64 Col 7 de los componentes minoritarios.

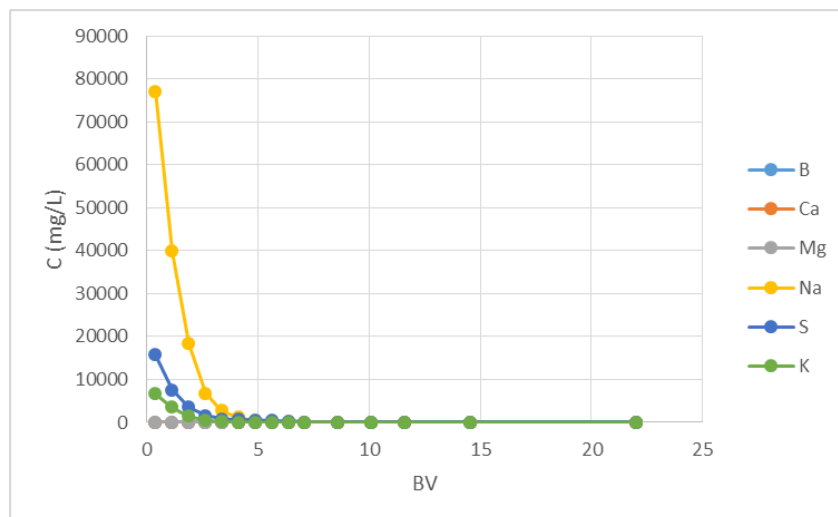


Figura 53 Resultados de la desorción MP64 Col 7 de los componentes mayoritarios.

En ambas representaciones se esperaba una curva en forma pico, pero como se puede observar no es el caso. Esto puede ser debido a que las adsorciones no han sido muy elevadas, cosa que facilitaría el proceso de desorción. Por ello, en este caso, se ha obtenido una curva con forma únicamente de bajada. Aunque en la curva del estroncio se puede observar un pequeño pico.

En la Tabla 37 y Tabla 38 se muestran el factor concentración y porcentaje de recuperación, que definen la eficacia de la desorción, como se puede observar. Tabla 25

Tabla 37 Valores factor concentración MP64 Col 7.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
0,51	1,00	0,74	0,50	0,38	0,78	0,37	0,47	0,43	0,77	0,39	0,36	0,39

Tabla 38 Porcentaje de recuperación de la MP64 Col 7.

Li	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Cs	B	Ca	Mg	Na	S	K
100	12,7	17,1	8,3	100	100	100	100	100	100	-	-	-

Se puede apreciar en la Tabla 37 el elemento que se concentra más son: el Co, Sr, Ga y el Mg. Si se mira la Tabla 38, se puede ver que se recuperan todos los elementos, excepto el Co, Ge y Ga, que no se recuperan del todo.

4.3 Ensayos de precipitación con los concentrados generados en la regeneración de las resinas.

A continuación se detallan los resultados de los experimentos de precipitación. Después de preparar los líquidos que simulaban las desorciones que se obtendrían de los ensayos de columna para la resina MP64. Por gestión del tiempo no se realizó este tipo de ensayo para las resinas IRC747 y S940.

4.3.1 Ensayo de precipitación con el concentrado obtenido con la resina MP64

A continuación (Figura 54, Figura 55 y Figura 56) se muestran las gráficas tras realizar el experimento con el líquido de la precipitación 1 (detallado en la Tabla 13), una representa el pH vs la cantidad de moles añadidos de NaOH y la otra el log (concentración) en mol/L vs el pH.

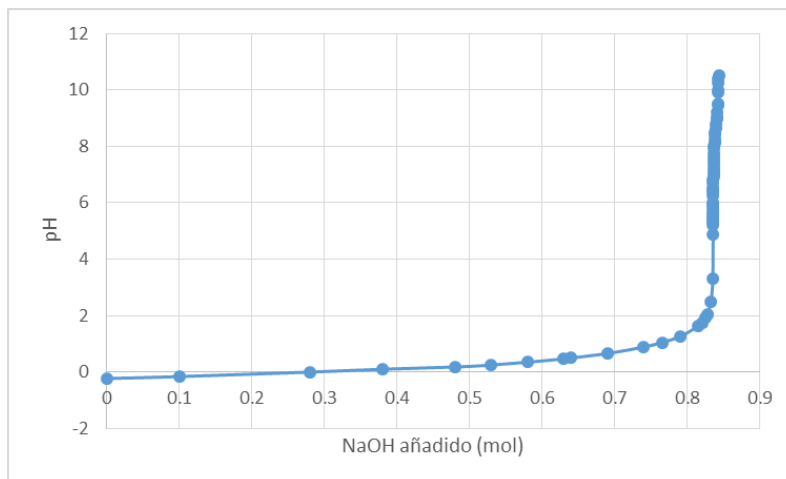


Figura 54. Representación pH vs NaOH añadido para la precipitación 1.

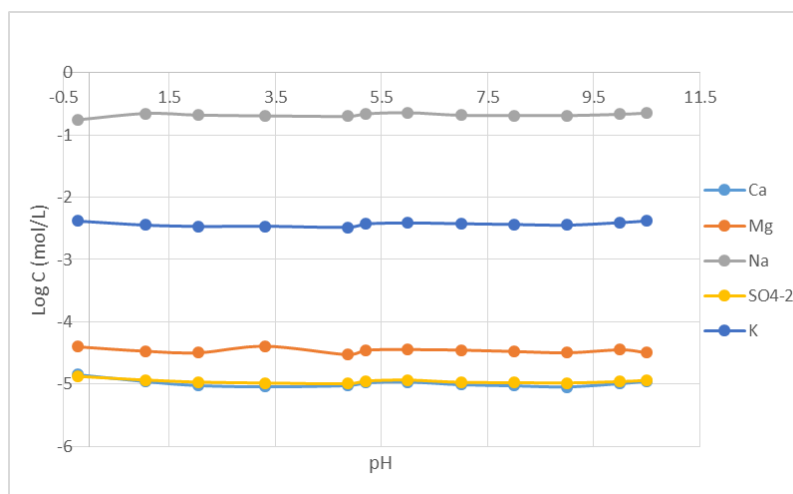


Figura 55. Representación Log (C) vs pH de los componentes mayoritarios para la precipitación 1.

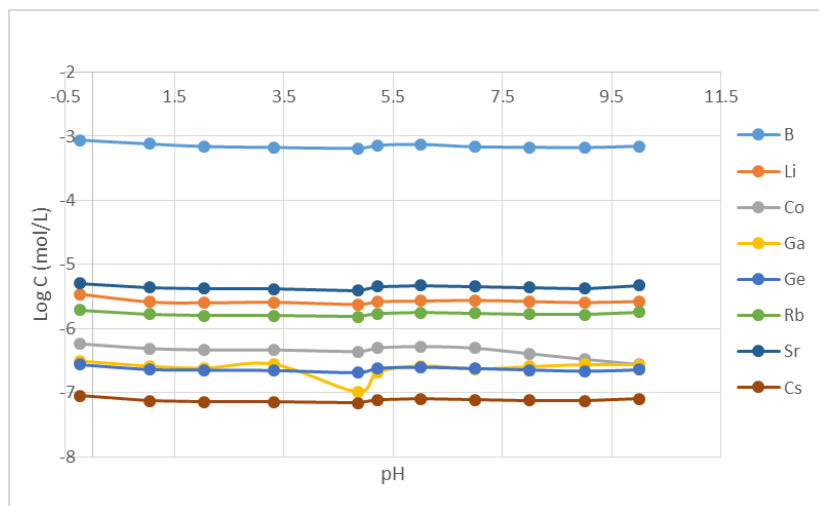


Figura 56 Representación Log (C) vs pH de los componentes minoritarios para la precipitación 1.

En la Figura 54, se puede apreciar que al añadir NaOH a la disolución aumenta el pH debido a la reacción ácido-base que tiene lugar. Por otra banda, en la Figura 55 y Figura 56 se puede observar que al aumentar el pH el logaritmo de la concentración, en general, se mantiene constante. Esto quiere decir que prácticamente no precipita nada en estado sólido al aumentar el pH. A pesar de esto, en algunas curvas, como la del Ga y el Co, se aprecia un pequeño descenso, que indicaría que estos elementos estaban empezando a precipitar cuando se finalizaba el experimento. Para finalizar el ensayo, se filtró el líquido restante y se secó el filtrado, con lo que se obtuvo un peso total de 94 mg, lo cual indica que la precipitación fue muy leve.

A continuación se muestra una segunda representación (Figura 57), donde solamente se muestran los elementos que precipitan.

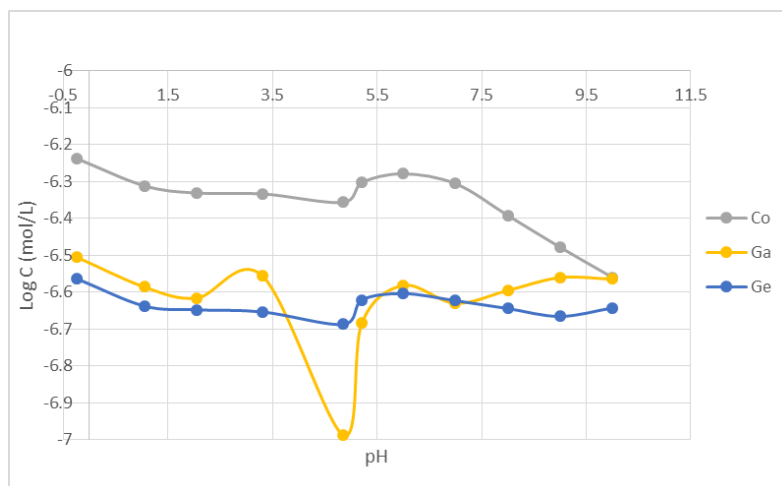


Figura 57 Representación Log (C) vs pH de los componentes minoritarios (Co, Ga y Ge) para la precipitación 1.

4.3.2 Ensayo de precipitación con el concentrado obtenido con la resina MP64

A continuación (Figura 58, Figura 59 y Figura 60) se muestran las gráficas correspondientes al ensayo realizado para el líquido de precipitación 2 (detallado en la Tabla 13).

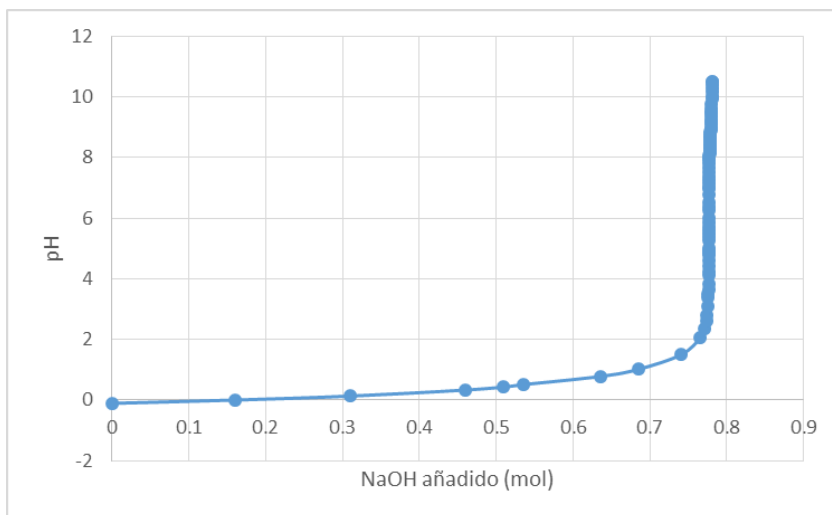


Figura 58 Representación pH vs NaOH añadido para la precipitación 2.

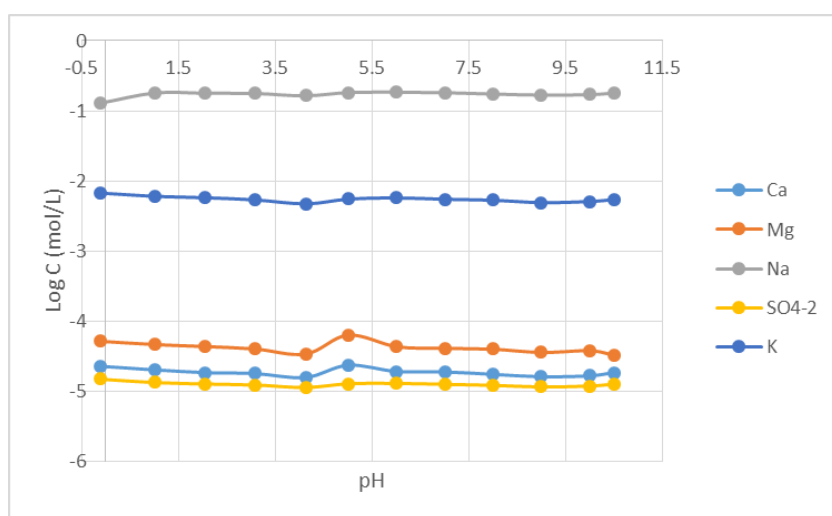


Figura 59. Representación Log (C) vs pH de los componentes mayoritarios para la precipitación 2.

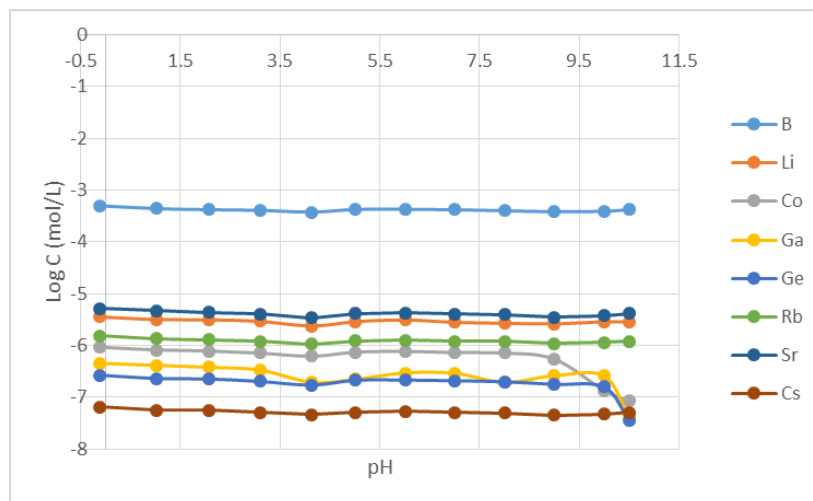


Figura 60 Representación Log (C) vs pH de los componentes minoritarios para la precipitación 2.

Se puede ver que ocurre algo bastante parecido a lo observado en la precipitación 1, aunque en este caso el descenso de ciertas curvas es más acentuado, indicando que la precipitación de algunos compuestos tiene lugar. Esto ocurre con las curvas del Ge, Ga y Co como se muestra en la Figura 60.A continuación, se muestra una segunda representación (Figura 61), donde solamente se muestran los elementos que precipitan.

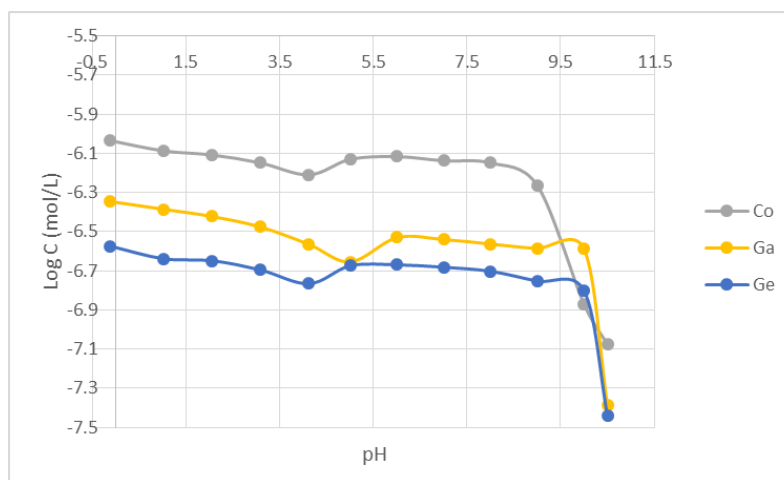


Figura 61. Representación Log (C) vs pH de los componentes minoritarios (Co, Ga y Ge) para la precipitación 2.

Lo que se puede afirmar, todos los elementos que precipitan exceptuando el Ge, estaban más concentrados en la segunda solución (precipitación 2) que en la primera solución (precipitación 1), lo cual ayuda a llegar antes a su punto de saturación, es decir empieza a precipitar.

En este caso, tras filtrar y secar, se obtuvo un peso total de 109 mg que, pese a ser un valor cercano al obtenido en la precipitación anterior, es más elevado y concuerda con lo que se ha observado en los gráficos de este segundo ensayo.

5 Análisis del impacto ambiental

El proyecto SEArcularMINE está basado en la recuperación de estos metales críticos de la forma más limpia y sostenible posible. Si no se cumplen ciertas medidas pueden causar consecuencias severas al medio ambiente.

Las salmueras no tratadas, pueden variar la salinidad, el pH y la temperatura del agua, dando a lugar al malestar de la flora y la fauna marina. La mayoría de estos organismos dependen de un equilibrio osmótico para su supervivencia y, sin este equilibrio, el ecosistema puede alterarse causando la deshidratación de algunas de esas especies.

Para combatir el malestar de la fauna y flora marina, existen diferentes precauciones que se pueden realizar como:

- La construcción de las desaladoras se deben localizar en zonas sin vegetación, también se tiene que evitar bahías cerradas.
- Los vertidos de salmueras se deben situar en zonas con hidrodinamismo medio o elevado para facilitar la dispersión de sal.
- Antes de verterla al mar, la salmuera debe pasar por un proceso de dilución, para facilitar la incorporación de la solución al mar.
- Se deben evitar cambios importantes en el régimen hidrodinámico que puedan afectar procesos de sedimentación e intentar que el agua de origen sea de buena calidad para minimizar el tratamiento químico posterior [45].

Se puede ver que hay varios factores que se tienen que tener en cuenta al tratar estas disoluciones, para las que es importante que se cumplan estos requisitos. Los experimentos realizados en este trabajo no tienen las mismas consecuencias que una desaladora a gran escala, ya que se ha trabajado a una escala de laboratorio. A pesar de esto, se han seguido todos los protocolos necesarios para deshacerse de los residuos producidos.

6 Conclusiones

En este estudio se ha realizado varios experimentos, para poder determinar la capacidad de sorción de diferentes resinas poliméricas: MP64, IRC747, S940 y MTX8010.

Se ha obtenido resultados prometedores, al realizar las isotermas de la resina S940, aunque el Sr, no se ha comportado de forma esperada. Esto puede ser debido al acondicionamiento del mismo, ya que la misma resina se ha aplicado en las columnas y si ha dado resultados coherentes. Para las isotermas realizadas de la MTX8010, se ha obtenido valores coherentes, con excepción del Ga, ya que a pH 7 no encuentra como especie aniónica o neutra que no puede ser extraída con la resina de intercambio catiónico.

En los ensayos de columnas, para resina IRC747, se determinó una mayor selectividad a los elementos Co, Ga y Sr, con capacidades de adsorción de: 2030,2 $\mu\text{g/g}$, 1893,7 $\mu\text{g/g}$ y 123,7 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. En el caso de la resina S940, también muestra una buena selectividad a los elementos Co, Ga y Sr, con capacidades de adsorción de: 2590,9 $\mu\text{g/g}$, 2433,3 $\mu\text{g/g}$ y 84,1 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

En los ensayos de columna con la resina MP64, usando dos tipos de *bitterns* no se ha apreciado una gran diferencia en la capacidad de adsorción, en los elementos mayoritarios pero si en los minoritarios. Para resina MP64 con una salmuera (100,21 g/L NaCl), *bittern 1*, los elementos más afines han sido, el Co y el Sr con capacidades de adsorción de: 18 $\mu\text{g/g}$ y 14,4 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. En el caso de la *bittern 2* (200,42 g/L NaCl) los elementos más afines han sido el Co, Ga y Ge, con capacidades de adsorción de: 27,9 $\mu\text{g/g}$, 14,3 $\mu\text{g/g}$ y 17,9 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

Finalmente en los ensayos de precipitación con las soluciones generadas en la etapa de *striping* de los adsorbentes se recuperan 94 mg de sólido del *bittern 1* y 104 mg del *bittern2*.

En general se ha cumplido los objetivos propuestos, para este proyecto, se ha comparado el comportamiento de diferentes resinas, en diferentes salmueras. Se puede concluir las resinas quelantes catiónicas IRC747 y S940, se muestran como mejores materiales cuando se comparan con la resina aniónica MP64.

7 Presupuesto

A continuación, en la Tabla 39, Tabla 39 y Tabla 40, se muestra el presupuesto del proyecto realizado, tanto el coste laboral, como material [46–55].

Tabla 39. Coste laboral y costes de instrumentos de laboratorio.

COSTE LABORAL			
Concepto	Tiempo	Coste	Coste total
Laboratorio	415 h	10 €/h	4150
Búsqueda bibliográfica	42 h	10 €/h	420
Redacción memoria	92 h	10 €/h	920
Revisión	10 h	60 €/h(tutor)	600
SUBTOTAL 1: 6.090 €			
INSTRUMENTOS DE LABORATORIO			
Instrumento	Tiempo	Coste	Coste total
Ph-METER GLP 22	4 meses	637,00 €	637,00
Automuestreador GILSON FC204 FRACTION COLLECTOR	3 meses	957,51 €	957,51
Bomba peristáltica minipuls 3 GILSON	4 meses	322,00 €	322,00
Conductímetro SENSION EC7 HACH	4 meses	740,00 €	740,00
Agitador Orbital Relax 2 Heidalph	4 meses	872,00 €	872,00
ICP-OES: 5100 ICP-OES from Agilent Technologies	3 meses	470,00 €	470,00
ICP-MS: 7800 ICP-MS from Agilent Technologies	3 meses	470,00 €	470,00
Cations: Dionex ICS-1000 amb la columna IONPAC® CS16	2 meses	801,25 €	801,25
Anions: Dionex ICS-1100 amb la columna IONPAC® AS23	2 meses	801,25 €	801,25
SUBTOTAL 2 : 6.071,01 €			

Tabla 40. Costes de reactivos.

REACTIVOS				
Reactivo	Pureza	Cantidad	Coste	Coste total
NaCl (Sigma-Aldrich)	99,5%	25 Kg	596,00 €	596,00
KCl (Alfa Aesar o Sigma-Aldrich)	99%	500 g	70,00 €	70,00
MgCl ₂ ·6H ₂ O (Sigma-Aldrich)	98%	100 g	37,80 €	37,80
CaCl ₂ ·2H ₂ O (Sigma-Aldrich)	99%	500 g	27,50 €	27,50
NaBr (Sigma-Aldrich)	99%	100 g	25,00 €	25,00
Na ₂ SO ₄ anhidre (Sigma-Aldrich)	99,5%	2,5 Kg	86,00 €	86,00
LiCl (Sigma-Aldrich)	98%	100 g	51,50 €	51,50
H ₃ BO ₃ (Sigma-Aldrich)	99,8%	100 g	18,50 €	18,50
Rb ₂ CO ₃ (Sigma-Aldrich)	99%	25 g	139,00 €	139,00
SrCl ₂ ·6H ₂ O (Sigma-Aldrich)	99%	100 g	52,40 €	52,40
CoCl ₂ ·6H ₂ O (Sigma-Aldrich)	98%	100 g	8,90 €	8,90
CsCl (Sigma-Aldrich)	99,9%	25 g	104,00 €	104,00
Ga plasma standard solution (Alfa Aesar)	10000 µg/L o mg/L	100 mL	135,00 €	135,00
Ga plasma standard solution (Alfa Aesar)	10000 µg/L o mg/L	100 mL	133,00 €	133,00
NaOH (Sigma-Aldrich)	98%	500 g	24,10 €	24,10
HNO ₃ (Sigma-Aldrich)	69%	500 mL	148,00 €	148,00
HCl (Sigma-Aldrich)	37%	500 mL	79,90 €	79,90
Na ₂ CO ₃ (Sigma-Aldrich)	99,5%	1 Kg	69,20 €	69,20
NaHCO ₃ (Sigma-Aldrich)	99%	1 Kg	52,20 €	52,20
CH ₄ O ₃ S (Sigma-Aldrich)	99%	100 mL	45,60 €	45,60
SUBTOTAL 3: 1.755,6 €				

Tabla 41. Presupuesto total.

PRESUPUESTO TOTAL PROYECTO	13.916,61 €
-----------------------------------	--------------------

8 Bibliografía

- [1] Critical raw materials, (n.d.). https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en (accessed November 28, 2021).
- [2] Comisión Europea, European Commission, Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy, 2018, 2018. <https://doi.org/10.2873/331561>.
- [3] Circular Processing of Seawater Brines from Saltworks for Recovery of Valuable Raw Materials - SEArcular Mine, (n.d.). <https://searcularmine.eu/> (accessed November 19, 2021).
- [4] Salmorra - Viquipèdia, l'enciclopèdia lliure, (n.d.). <https://ca.wikipedia.org/wiki/Salmorra> (accessed December 22, 2021).
- [5] K.K. Turekian, composition-seawater Oceans 1968, n.d.
- [6] Tratamiento de aguas salinas, o salmueras, en la industria | Condorchem Envitech, (n.d.). <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-de-aguas-salinas-en-la-industria/> (accessed November 13, 2021).
- [7] E. Jones, M. Qadir, M.T.H. van Vliet, V. Smakhtin, S. mu Kang, The state of desalination and brine production: A global outlook, *Sci. Total Environ.* 657 (2019) 1343–1356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
- [8] C. Aladjem Talvy, Producción de salmuera saturada a partir de rechazo de desaladora o residuo de actividad minera, (2011).
- [9] The EU-China Energy and Environment programme, Salt Production - A reference book for the industry Salt, (2009) 29.
- [10] Salt Works Design - Serra Salt Machinery, (n.d.). <https://www.serraprocess.com/salt-works-design/> (accessed January 12, 2022).
- [11] Definición de salinas - Qué es, Significado y Concepto, (n.d.). <https://definicion.de/salinas/> (accessed December 23, 2021).
- [12] Salina - Wikipedia, la enciclopedia libre, (n.d.). <https://es.wikipedia.org/wiki/Salina> (accessed December 23, 2021).
- [13] I.D.E. Las, S.D.E. San, P. Del, P. Murcia, La explotación industrial de las salinas de San Pedro del Pinatar (Murcia), *Papeles Geogr. O* (2013) 55–68.
- [14] Salinas de Janubio (Lanzarote), (n.d.). <https://ociolanzarote.com/que-ver/espacios-culturales/salinas-janubio/> (accessed January 12, 2022).
- [15] Tabla periódica de los elementos, (n.d.). <https://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm> (accessed November 13, 2021).
- [16] European Commission, Critical Raw Materials Factsheets (2020), 2020. <https://doi.org/10.2873/92480>.
- [17] Top Cobalt Production by Country: A Guide for Investors | INN, (n.d.). <https://investingnews.com/daily/resource-investing/battery-metals-investing/cobalt-investing/top-cobalt-producing-countries-congo-china-canada-russia-australia/> (accessed November 21, 2021).
- [18] S.H. Farjana, N. Huda, M.A.P. Mahmud, Life cycle assessment of cobalt extraction process, *J. Sustain. Min.* 18 (2019) 150–161. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.03.002>.
- [19] M.J. Muñoz Portero, Extracción de metales por hidrometalurgia: Procesamiento de Cobre y Cinc, *Esc. Técnica Super. Ing. Ind.* 2 (2016) 1–9. <https://riunet.upv.es/handle/10251/68321>.
- [20] M. Bugdayci, A. Turan, Y.D. Cucurachi, O. Yücel, Production of Strontium through a Vacuum Aluminothermic Process, *Mining, Metall. Explor.* 37 (2020) 1693–1702. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00268-9>.
- [21] T. Pirometalurgico, D.E.M. Srso, C.O. Con, M. Para, O. Srco, TRATAMIENTO PIROMETALURGICO

- DE MEZCLAS SrSO_4 - Na_2CO_3 CON ACTIVADO MECÁNICO PARA OBTENER SrCO_3 ., (n.d.).
- [22] Conozca los datos sobre el elemento rubidio, (n.d.). <https://www.greelane.com/es/ciencia-tecnología-matemáticas/ciencia/rubidium-facts-rb-or-element-37-606588/> (accessed November 13, 2021).
- [23] U. National Minerals Information Center, RUBIDIUM (Data in metric tons of rubidium oxide unless otherwise noted), (n.d.).
- [24] P. Xing, C. Wang, Y. Chen, B. Ma, Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review, *Hydrometallurgy*. 203 (2021) 105644. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105644>.
- [25] W.C. Butterman, W.E. Brooks, R.G.J. Reese, Mineral Commodity Profiles: Cesium, *U.S. Geol. Surv.* (2005) 1–10. <https://web.archive.org/web/20070207015229/http://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/2004-1432.pdf><http://pubs.usgs.gov/of/2004/1432/index.html>.
- [26] W.L. McCabe, S.J. C., H. Peter, Operaciones unitarias en ingeniería química, 2017. <http://www.sgc.se/rappporter/resources/Evaluation.pdf><http://www.springer.com/series/8059><https://www.google.com.co/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjhfLp9KrNAhWKGB4KHftNCfsQFggcMAA&url=https://mediathek.fn.r.de/media/>.
- [27] ¿Qué diferencia absorción y adsorción? - Curiosoando, (n.d.). <https://curiosoando.com/que-diferencia-absorcion-y-adsorcion> (accessed November 13, 2021).
- [28] Chrominfo: Difference between Physical and Chemical Absorption, (n.d.). https://chrominfo.blogspot.com/2019/01/difference-between-physical-and_14.html?m=0 (accessed January 12, 2022).
- [29] O. Gibert, Operacions Bàsiques 2, (n.d.) 1–11.
- [30] O. Gibert, C. Valderrama, M. Peterková, J.L. Cortina, Evaluation of selective sorbents for the extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis rejected brine, *Solvent Extr. Ion Exch.* 28 (2010) 543–562. <https://doi.org/10.1080/07366299.2010.480931>.
- [31] I. Exchange, Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis 2.1, (1993). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.50002-1>.
- [32] ScienceDirect_articles_01Nov2021_10-09-39, (n.d.).
- [33] Mechanism of cation exchange process to remove undesired ions | Download Scientific Diagram, (n.d.). https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-cation-exchange-process-to-remove-undesired-ions_fig2_264001961 (accessed January 12, 2022).
- [34] P.D. Sheet, AmberSep™ IRC747 UPS Chelating Resin, (2020) 3–5.
- [35] Puromet™ MTX8010, (n.d.). <https://www.purolite.com/product/mtx8010> (accessed December 21, 2021).
- [36] Purolite® S940, (n.d.). <https://www.purolite.com/product/s940> (accessed December 21, 2021).
- [37] AmberSep™ IRC747 UPS – Product Data Sheet, (2020). www.dupont.com/water/contact-us (accessed December 21, 2021).
- [38] S. Azizian, S. Eris, Adsorption isotherms and kinetics, *Interface Sci. Technol.* 33 (2021) 445–509. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00011-4>.
- [39] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 794–804. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.056>.
- [40] J.C. Lazo, A.E. Navarro, M.R. Sun-Kou, B.P. Llanos, Synthesis and Characterization of Organophilic Clays and Their Use As Adsorbents for Phenol, *Soc. Químca Perú.* 1 (2008) 3–19. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v74n4/a02v74n1.pdf>.

- [41] Y. Tanaka, Principles of ion exchange membrane electro dialysis for saline water desalination, 2012. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_5.
- [42] M. Luqman, Ion exchange technology I, in: Springer, 2013: pp. 1–30. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>.
- [43] Catarina, Y La Sustancia (Ya Sea Líquida O Gaseosa) En La Cual Se Efectúa Dicho Fenómeno Es El, (2008) 51–68.
- [44] S.R. Cabral, A.P. Louro Martins, M. Norberta de Pinho, Optimization of the ultrafiltration in diafiltration mode to reduce the lactose content of protein concentrates, (2015) 100.
- [45] E. Gacía, E. Ballesteros, El impacto de las plantas desalinizadoras sobre el medio marino: la salmuera en las comunidades bentónicas mediterráneas, ... Int. El Plan Hidrológico Nac. y La ... (2001) 1–13. http://www2.uah.es/tiscar/Complem_EIA/impacto-desaladoras.pdf.
- [46] Square 12ml Cbs-a Automated Hplc Fraction Collector - Buy Hplc Fraction Collector, Automated Fraction Collector, Fraction Collector Product on Alibaba.com, (n.d.). https://www.alibaba.com/product-detail/Square-12ml-CBS-A-Automated-HPLC-Fraction_62367581387.html?mark=google_shopping&seo=1 (accessed January 12, 2022).
- [47] pHmetro Basic 20+ de sobremesa sin electrodos | Comprar pHmetro Basic 20+ de sobremesa sin electrodos | Letslab.es, (n.d.). <https://www.letslab.es/ph-metro-basic-20.lab> (accessed January 12, 2022).
- [48] Medidor de conductividad básico de sobremesa Sension+ EC7 con agitador magnético, soporte para electrodos y accesorios, sin electrodos | Hach España - Aspectos Generales | Hach, (n.d.). <https://es.hach.com/medidor-de-conductividad-basico-de-sobremesa-sension-ec7-con-agitador-magnetico-soporte-para-electrodos-y-accesorios-sin-electrodos/product?id=25116724706> (accessed January 12, 2022).
- [49] GILSON Minipuls 3 - Compra al mejor precio, (n.d.). <https://es.bimedis.com/gilson-minipuls-3-m448515> (accessed January 12, 2022).
- [50] HulaMixer™ Sample Mixer 1 unidad Ver productos | Fisher Scientific, (n.d.). <https://www.fishersci.es/shop/products/hulamixer-sample-mixer/10548425#?keyword=Agitador Orbital Relax 2 Heidalph> (accessed January 12, 2022).
- [51] Columnas para IC Dionex™ IonPac™ AS23, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/064147> (accessed January 12, 2022).
- [52] Columnas para IC Dionex™ IonPac™ CS16, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/057574> (accessed January 12, 2022).
- [53] ICP-AES Analysis (ICP-OES Analysis) » Huffman Hazen Laboratories – Analytical Chemistry - Huffman Hazen Laboratories provides analytical chemistry services, (n.d.). https://www.huffmanlabs.com/?page_id=124 (accessed January 12, 2022).
- [54] Alfa Aesar, (n.d.). <https://www.alfa.com/es/search/?q=Ga+> (accessed January 12, 2022).
- [55] Merck | Spain, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es> (accessed January 12, 2022).

9 ANEXOS

9.1 ANEXO A: Isotermas S940

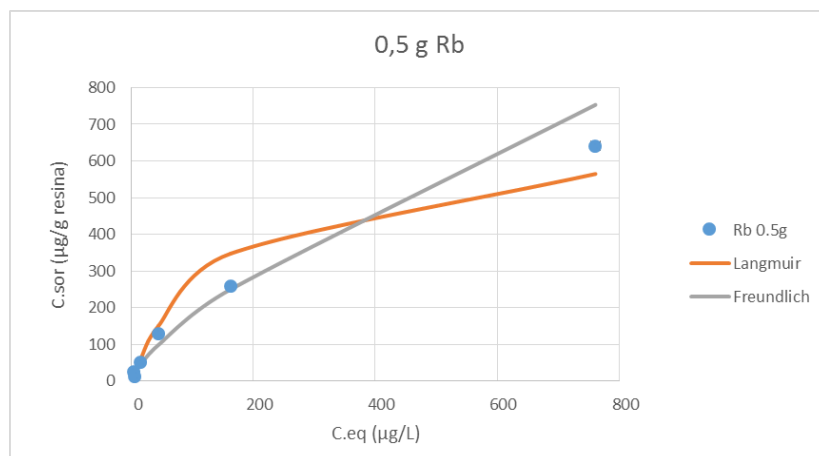


Figura 62 Isoterma de equilibrio del rubidio con 0,5 g de resina S940.

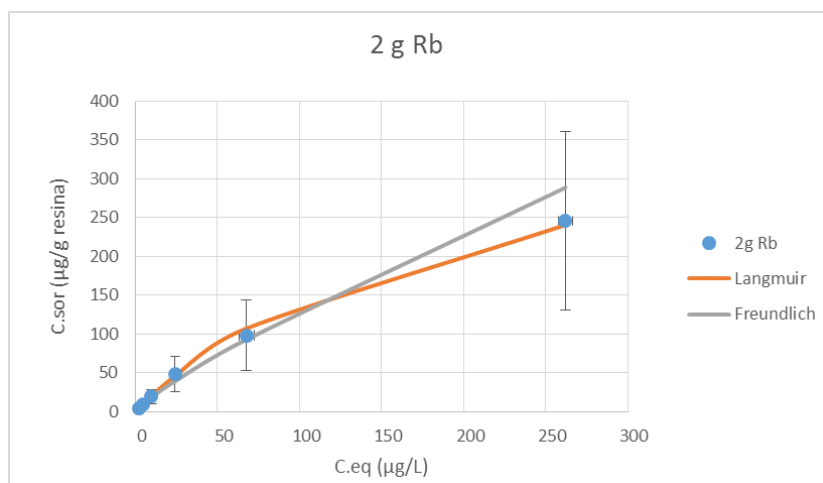


Figura 63 Isoterma de equilibrio del rubidio con 2 g de resina S940.

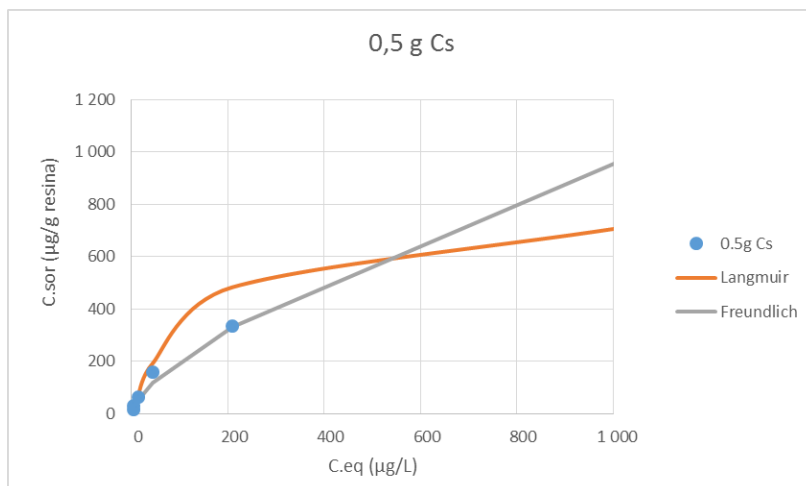


Figura 64 Isoterma de equilibrio del cesio con 0,5 g de resina S940.

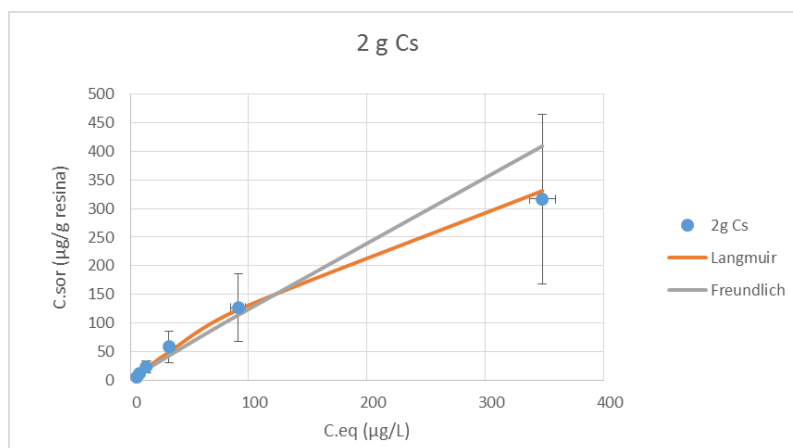


Figura 65 Isoterma de equilibrio del cesio con 2 g de resina S940.

9.2 ANEXO B: Isotermas MTX8010

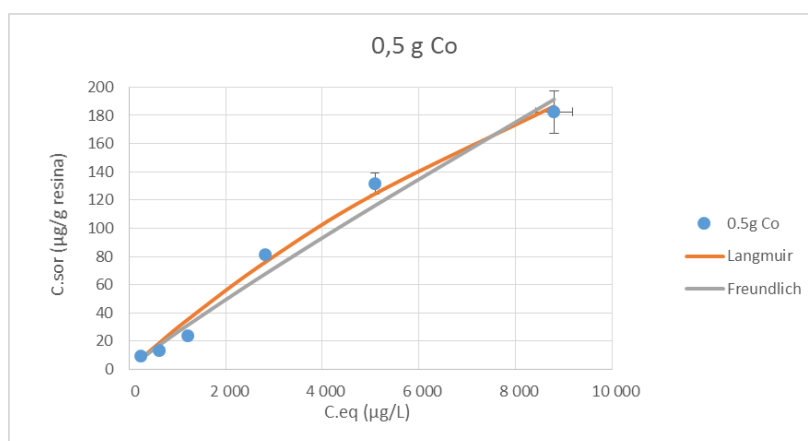


Figura 66 Isoterma de equilibrio del cobalto con 0,5 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

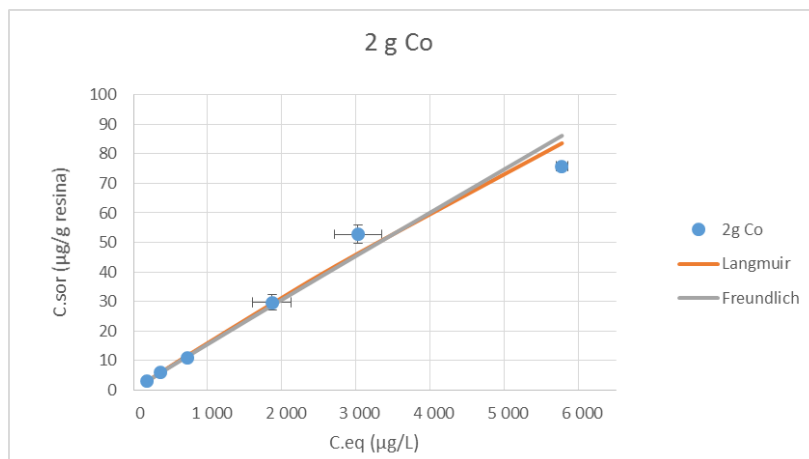


Figura 67 Isoterma de equilibrio del cobalto con 2 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

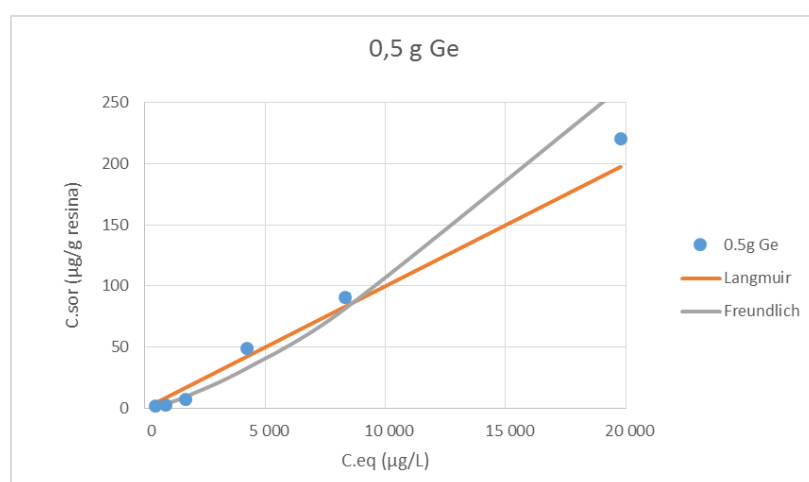


Figura 68 Isoterma de equilibrio del germanio con 0,5 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

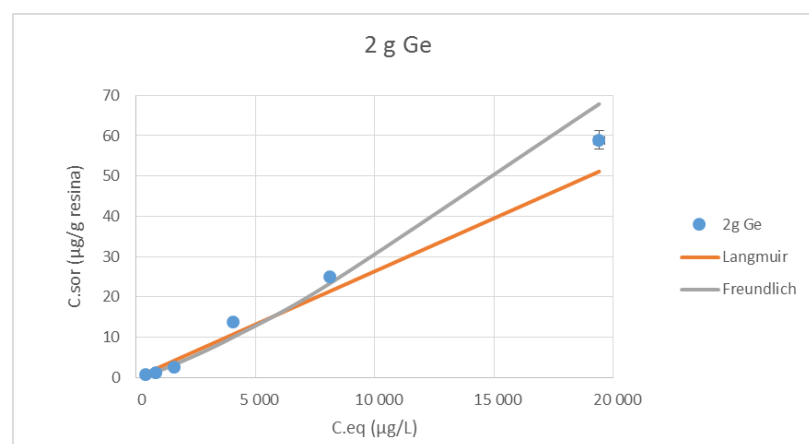


Figura 69 Isoterma de equilibrio del germanio con 2 g de resina MTX8010 con patrones ajustados.

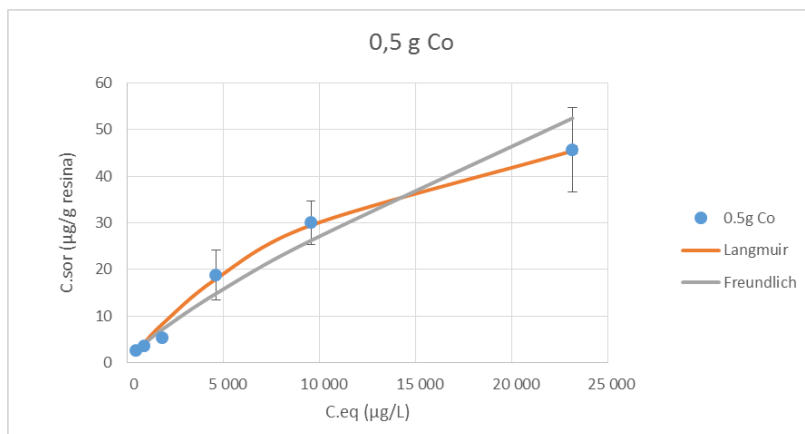


Figura 70 Isotherma de equilibrio del cobalto con 0,5 g de resina MTX8010 con patrones sin ajustar.

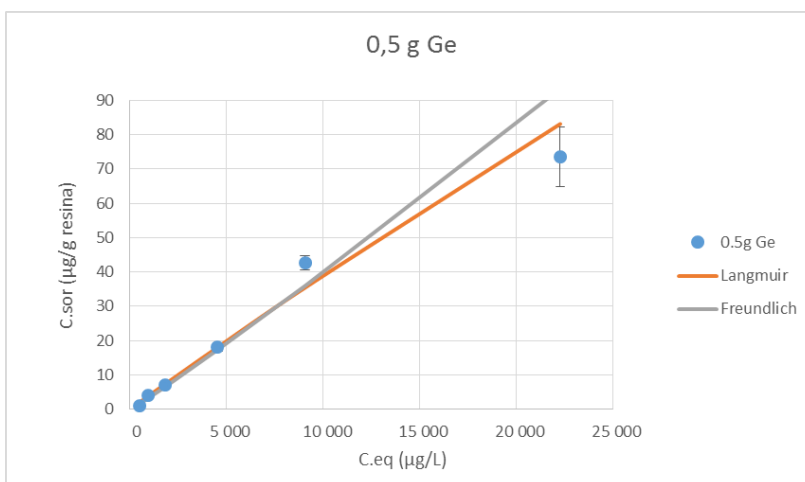


Figura 71 Isotherma de equilibrio del germanio con 0,5 g de resina MTX8010 con patrones sin ajustar.

9.3 ANEXO C: Columnas S940 y IRC747

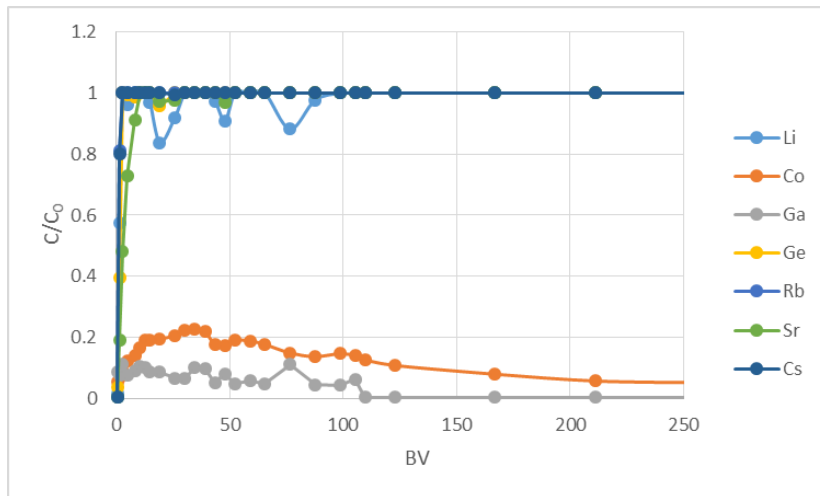


Figura 72 Resultados de la adsorción S940 Col 2 de los componentes minoritarios.

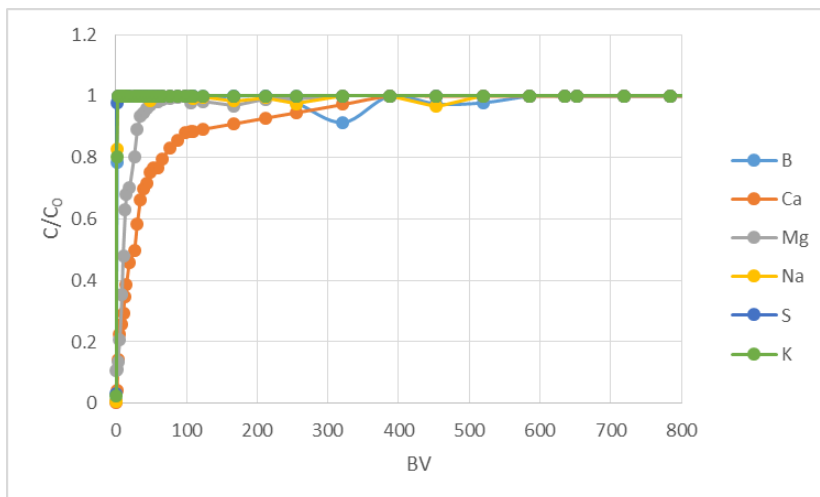


Figura 73 Resultados de la adsorción S940 Col 2 de los componentes mayoritarios.

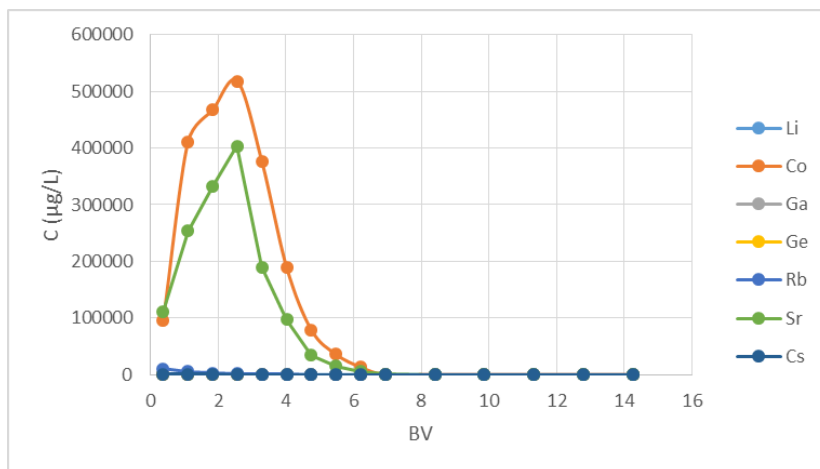


Figura 74 Resultados de la desorción S940 Col 2 de los componentes minoritarios.

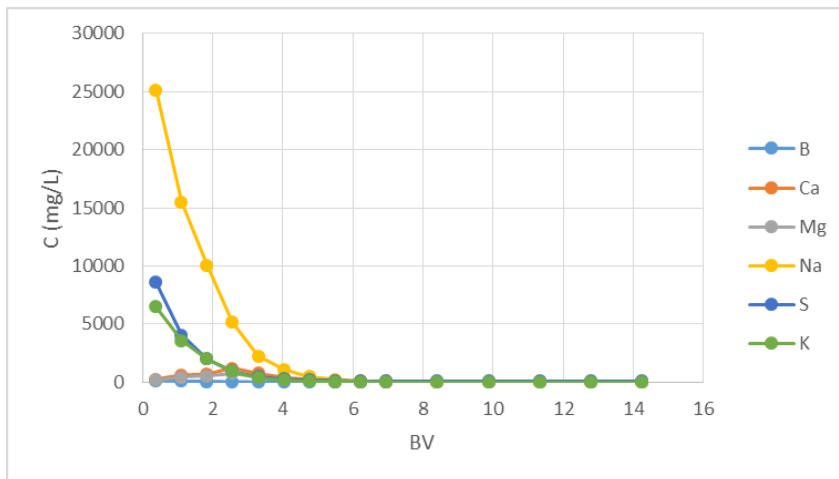


Figura 75 Resultados de la desorción S940 Col 2 de los componentes mayoritarios.

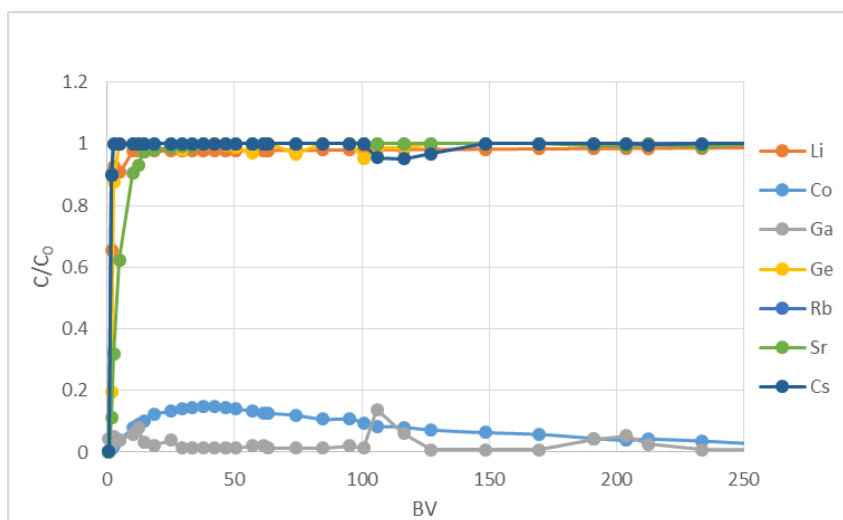


Figura 76 Resultados de la adsorción IRC747 Col 2 de los componentes mayoritarios.

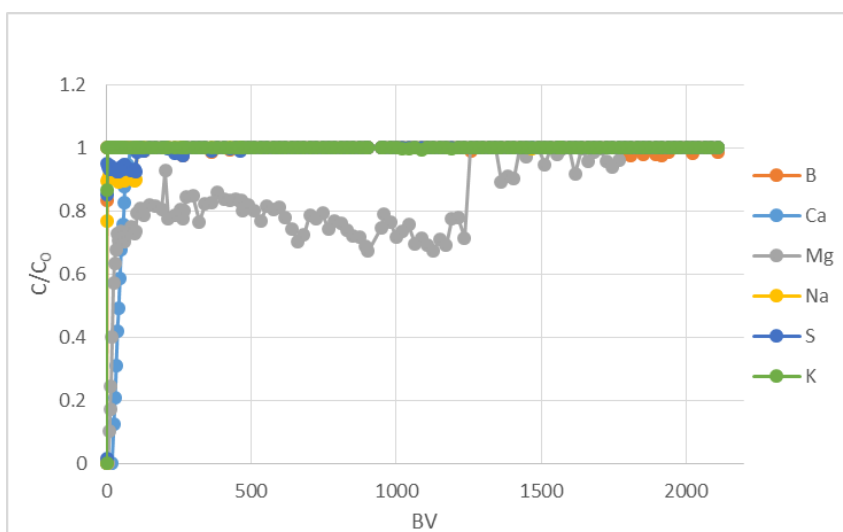


Figura 77 Resultados de la adsorción IRC747 Col 2 de los componentes mayoritarios.

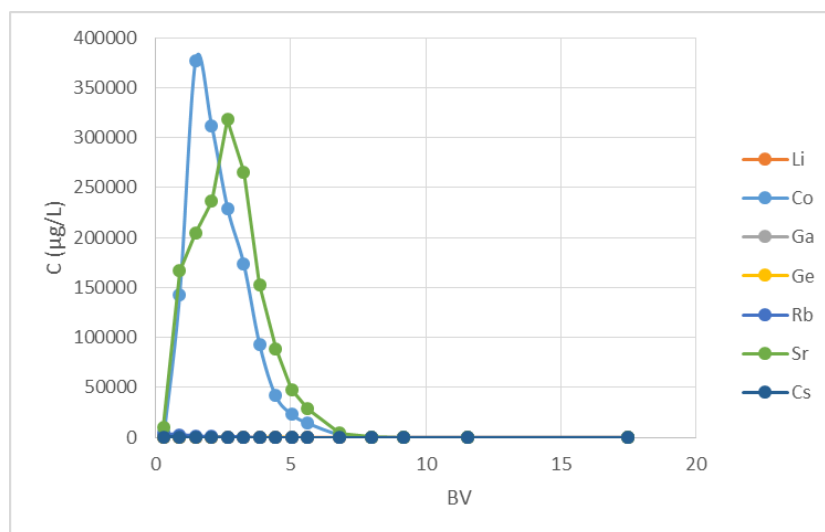


Figura 78 Resultados de la desorción IRC747 Col 2 de los componentes minoritarios.

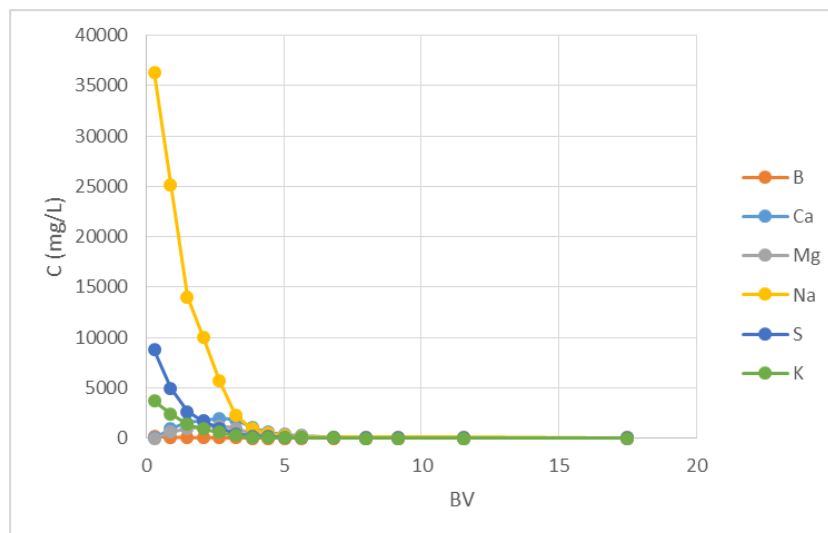


Figura 79 Resultados de la desorción IRC747 Col 2 de los componentes mayoritarios.

9.4 ANEXO D: Columnas MP64

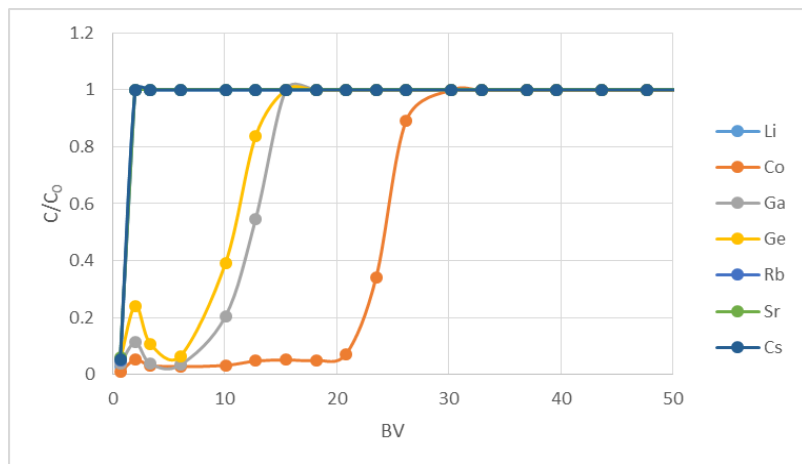


Figura 80 Resultados de la adsorción bittren 1 MP64 Col 7 de los componentes minoritarios.

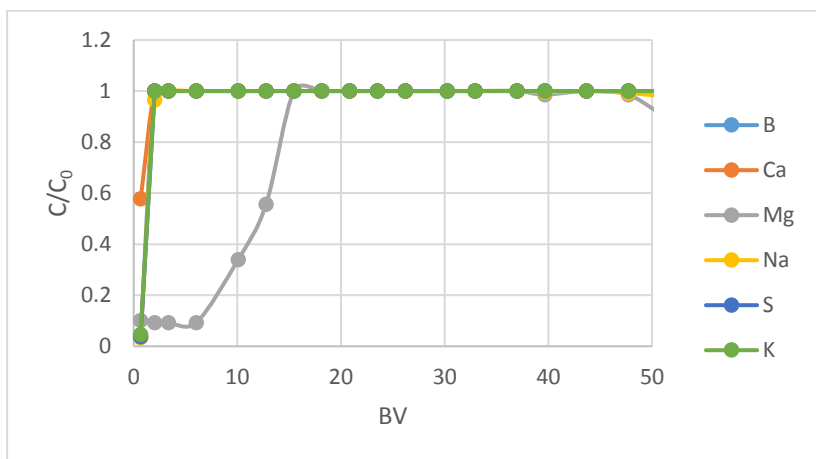


Figura 81 Resultados de la adsorción bittren 1 MP64 Col 7 de los componentes mayoritarios.

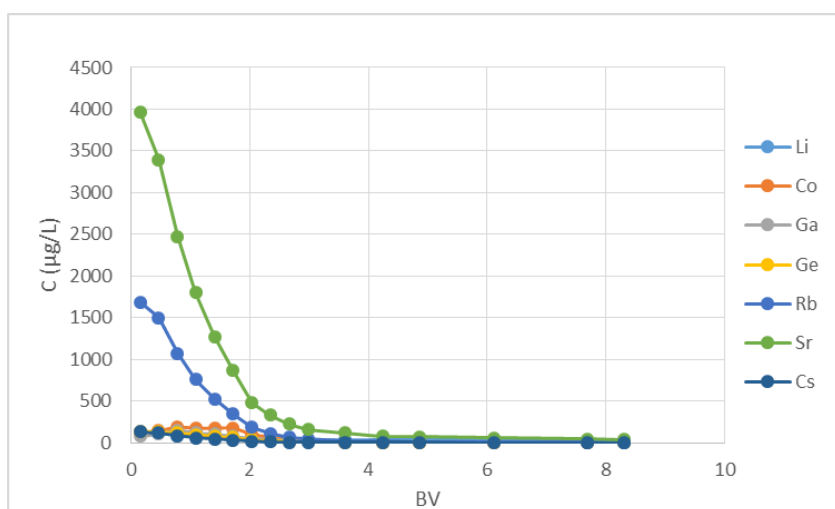


Figura 82 Resultados de la desorción bittren 1 MP64 Col 7 de los componentes minoritarios.

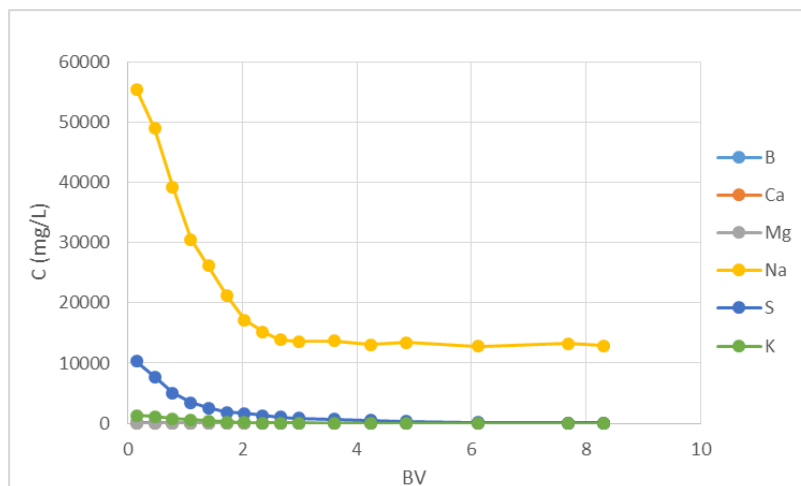


Figura 83 Resultados de la desorción bittern 1 MP64 Col 7 de los componentes mayoritarios.

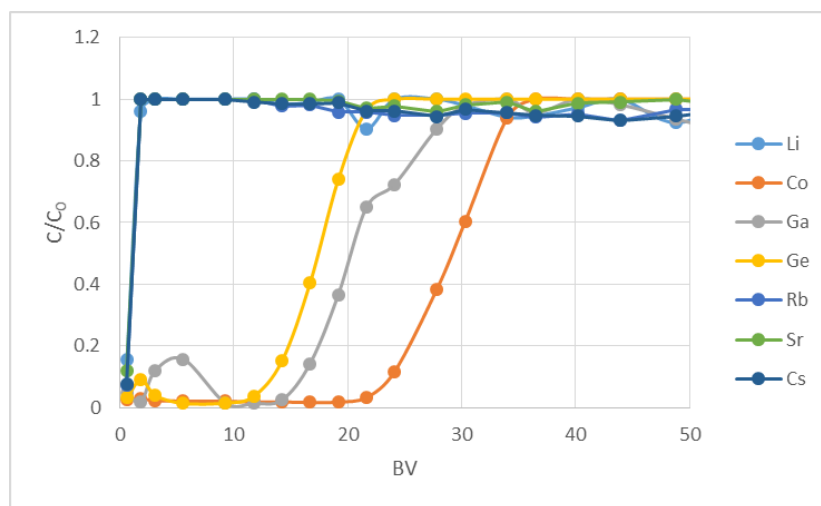


Figura 84 Resultados de la adsorción bittern 2 MP64 Col 6 de los componentes minoritarios.

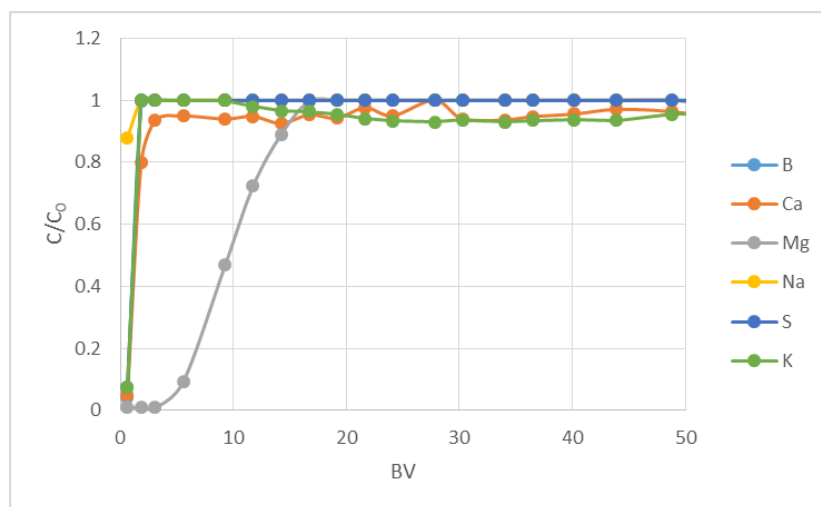


Figura 85 Resultados de la adsorción bittern 2 MP64 Col 6 de los componentes mayoritarios.

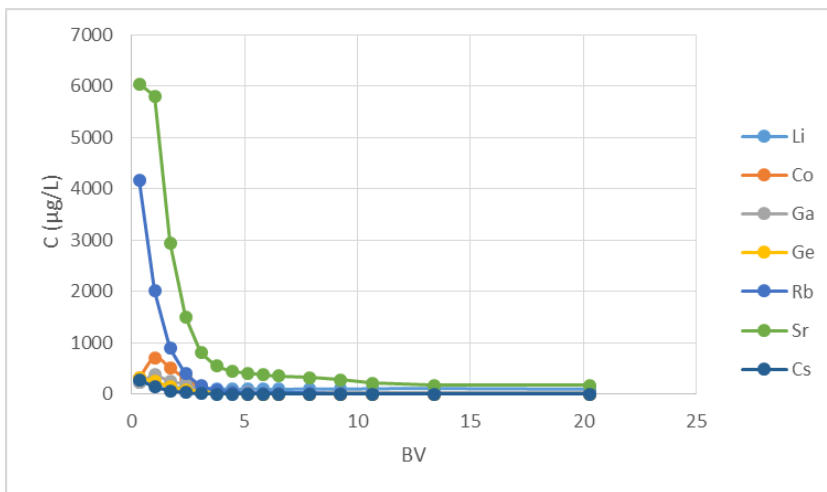


Figura 86 Resultados de la desorción bittren 2 MP64 Col 6 de los componentes minoritarios.

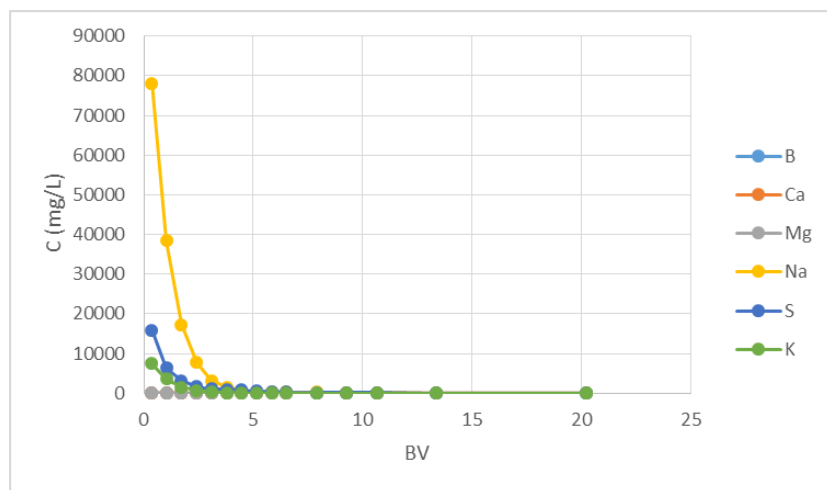


Figura 87 Resultados de la desorción bittren 2 MP64 Col 6 de los componentes mayoritarios.

9.5 ANEXO E: Diagramas de especiación

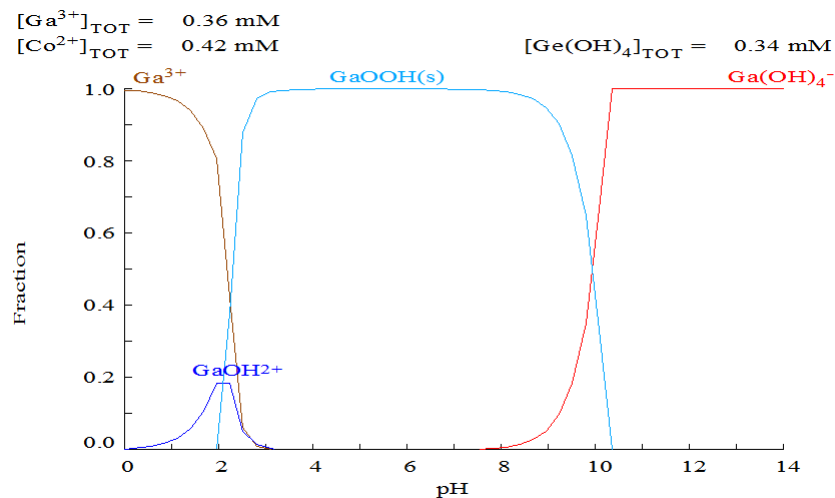


Figura 88. Diagrama especiación Ga.

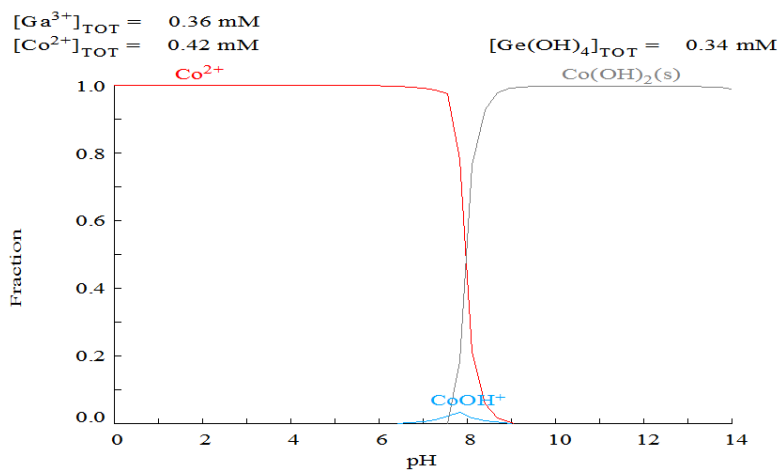


Figura 89 Diagrama especiación Co.

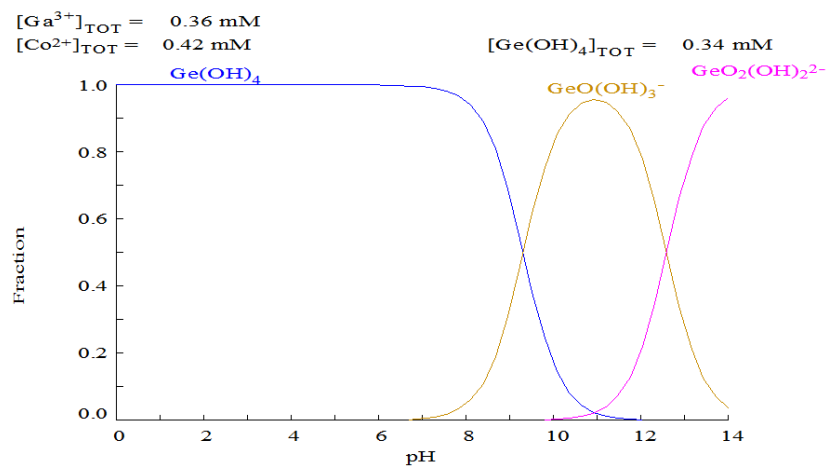


Figura 90 Diagrama especiación Ge.