

7
2 Ene



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

“ESTUDIO DE SISTEMAS DE EXTRACCION DE COBALTO II”

T E S I S

Que para obtener el Título de
Q U I M I C O

presentan

JUANA YOLISMA VAZQUEZ LARA
PORFIRIO ARTURO HERRERA ALVAREZ



V N A M

CUAUTITLAN IZCALLI

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO 1. INTRODUCCION:

1.- COBALTO. GENERALIDADES.

- 1.1 BREVE RESEÑA HISTORICA
- 1.2 ESTADO EN LA NATURALEZA; ABUNDANCIA Y LOCALIZACION.
- 1.3 PROPIEDADES
- 1.4 APLICACIONES

CAPITULO II. OBTENCION DEL COBALTO

- 2.1 FUENTE DE LOS METALES
- 2.2 SEPARACION DE LOS METALES
 - 2.2.1. PIROMETALURGIA
 - 2.2.2. HIDROMETALURGIA
 - 2.2.3. ELECTROMETALURGIA
- 2.3 METODOS INDUSTRIALES DE RECUPERACION DEL COBALTO.
 - 2.3.1. PROCESO KATANGA
 - 2.3.2. PROCESO PORT COLBORNE
 - 2.3.3. PROCESO CANADIENSE
- 2.4 METODOS EN ESTUDIO DE RECUPERACION DE COBALTO

CAPITULO III. ECONOMIA.

- 3.1 LOS ELEMENTOS MINERALES EN EL MUNDO.
- 3.2 IMPORTACION
- 3.3 EXPORTACION DEL COBALTO COMO MINERAL

CAPITULO IV. FUNDAMENTOS TEORICOS

- 4.1 EXTRACCION POR DISOLVENTES
- 4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

CAPITULO V. PARTE EXPERIMENTAL
RESULTADOS Y DISCUSION.

- 1.- DETERMINACION CUALITATIVA DE LOS SISTEMAS DE EXTRACCION,
 - 1.1 PROCEDIMIENTO
 - 1.2 RESULTADOS
 - 1.3 DISCUSION

- 2.- TRAZO DE LAS CURVAS $\%R = f(\text{pH})$
 - 2,1 PROCEDIMIENTO.
 - 2.1.1. EXTRACCION DE COBALTO (II) CON AMINA EN ISOBUTANOL.
 - 2.1.2 EXTRACCION DE COBALTO (II) CON TOP EN HEXANO.
 - 2.2 RESULTADOS
 - 2.3 DISCUSION

- 3.- TRAZOS DE LAS CURVAS $\log D = f(\text{pH})$
 - 3.1 PROCEDIMIENTO
 - 3.2 RESULTADOS
 - 3.3 DISCUSION

- 4.- TRAZOS DE LAS CURVAS $\log D = f[\text{TOP}]$
 - 4.1 PROCEDIMIENTO
 - 4.2 RESULTADOS
 - 4.3 DISCUSION

CAPITULO VI. CONCLUSIONES

ANEXO:

- 1.- REACTIVOS UTILIZADOS
- 2.- EQUIPO UTILIZADO
- 3.- TRAZO DEL DIAGRAMA $\log S=f(\text{pH})$, PARA EL COBALTO (II).

BIBLIOGRAFIA:

P R E F A C I O

México es uno de los países que poseen una enorme riqueza minera, a pesar de esto no cuenta con una tecnología adecuada para la recuperación y separación de los elementos que componen un determinado mineral.

El cobalto es uno de los elementos que se encuentra -- por lo regular asociado con minerales de cobre, en los cuales está presente en pequeñas cantidades. En este tipo de minerales de cobre, no se puede efectuar una recuperación de cobalto debido a que no existen los métodos de separación apropiados.

Es necesario poner atención en el saqueo mineral que se está efectuando en México, en virtud de que al exportar los minerales en bruto, es decir, no procesados se está regalando a las potencias que los importan otro tipo de elementos cuyo valor pudiera ser superior al del producto exportado.

En este trabajo de tesis se pretende desarrollar métodos que sean económicamente accesibles, para ello se utilizan reactivos de grado industrial de producción nacional. Con el fin de lograr lo anterior, se realizaron extracciones líquido-líquido utilizando aminas y TOP (trioctilfosfato), de grado industrial proporcionados por las compañías que las producen en México.

Se trazaron curvas de por ciento de rendimiento de extracción en función de pH con las cuales se pudo establecer las condiciones óptimas para una máxima extracción del complejo cobalto-trioctilfosfato.

La cuantificación del rendimiento de extracción del cobalto, se realizó por el método espectrofotométrico de absorción atómica en la sección de Química Analítica. Al final de este trabajo se incluye un anexo en el cual se mencionan los reactivos, aparatos y métodos utilizados.

CAPITULO 1

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION.

1.- Cobalto, Generalidades

1.1 Breve reseña Histórica.

La palabra "cobalto", proviene de "Kobold", que en lengua germánica significa duende, ó espíritu maligno. Este nombre fué aplicado por los mineros centroeuropeos del siglo XV a las minas, que al ser fundidas, no daban metal alguno y emitían olor a ajo y azufre; esto lo atribuyen a la presencia de espíritus malignos (1).

Desde la antigüedad (aproximadamente 2000 años antes de Cristo), se utilizaban minerales de cobalto (Co), en la cerámica de Egipto, China y Persia, para impartir coloración azul al vidrio. Se ha comprobado la presencia de cobalto en algunos vidrios de Babilonia y en uno de los vidrios encontrados en la tumba de Tutankamen (1 - 2).

El color azul intenso impartido a estos materiales se deriva de los óxidos del metal.

En el año de 1735, el químico sueco Brandt, consiguió preparar a partir de los minerales llamados "Kobold", al "Rey Cobalto", ó cobalto metálico, aunque el elemento fué aislado en el siglo XVIII; para fines industriales, el cobalto debe ser considerado un metal del siglo XX.

En 1780, Bergman investigó sus propiedades (1 - 2).

1.2 Estado en la Naturaleza, Abundancia y Localización.

El cobalto está asociado en pequeñas cantidades con otros minerales metálicos, como el cobre, níquel, fierro, ó plata. El cobalto constituye aproximadamente el 0.001 % de las rocas ígneas de la corteza terrestre. En la actualidad los minerales sulfurosos, arseniosos, oxidados son la principal fuente económica de cobalto, pero se piensa que los -

Extensos depósitos en forma de óxidos e hidróxidos encontrados en áreas tropicales y subtropicales (lateritas), están acrecentando su importancia.

El potencial económico de los grandes depósitos marinos de mineral valioso, ya conocidos dependerá de dos factores: la disponibilidad de la tecnología apropiada y la eficiente recuperación del cobalto contenido en los depósitos terrestres.

Actualmente la producción común se restringe a pocos países, los más importantes son.- La República de Zaire, Zambia, EE.UU., Canada, Alemania y Finlandia. Los minerales principales y su localización se enlistan en la tabla 1.1 (2, 3).

Tabla 1.1 composición y Localización de Minerales de Cobalto.

NOMBRE DEL MINERAL	TIPO	COMPOSICION	LOCALIZACION
Cobaltita	Sulfuro	CoAsS	Canada
Lineita	Sulfuro	Co ₃ S ₄	Zaire, EE.UU., Finlandia.
Carrolita	Sulfuro	CuCo ₂ S ₄	Zambia, Zaire, EE. UU.
Siegenita	Sulfuro	(Co,Ni) ₃ S ₄	Zaire
Sablorita	Arseniuro	CoAs ₂	Canada, Marruecos.
Escuterudita	Arseniuro	CoAs ₃	Canada, Marruecos, EE.UU.
Esmaltita	Arseniuro	CoAs ₃	Canada, Alemania, Marruecos.
Asbolita	Oxido	--	Canada, Zambia, Zaire'
Heterogenita	Oxido	CoO.OH	Zaire, Zambia.
Eritrita	Oxido	(Co ₃ (AsO ₄) ₂ 8H ₂ O	Canada, Alemania, Marruecos

1.3 Propiedades.

El cobalto es un metal blanco grisáceo con un tono azuloso que presenta dos formas alotrópicas. La forma Alfa tiene un empaquetamiento hexagonal compacto, y es estable a temperaturas menores de 400°C, y la forma Beta es una red cúbica centrada en las caras que es estable a temperaturas mayores de 400°C hasta el punto de fusión (2).

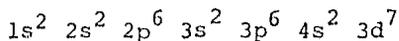
En la tabla 1.2 se encuentran los valores aceptados, para las propiedades más comunes. La pureza del cobalto es muy importante para las determinaciones de estas propiedades.

El cobalto como polvo fino, es oxidado por el aire y por el agua, a una temperatura inferior a 300°C.

Se combina rápidamente con los halógenos para formar los haluros respectivos (2, 3).

El cobalto es el elemento número 27 de la tabla periódica; se encuentra en el período núm. 4; formando parte de una de las tres triadas, junto con el fierro y el níquel. Es un metal tenaz y maleable, que presenta propiedades ferromagnéticas, aunque en menor grado que el fierro y el níquel (1, 2, 3).

Su configuración electrónica es:



El cobalto metálico se disuelve rápidamente en ácidos diluidos, como el ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, pero sólo lentamente en ácido fluorhídrico para formar sales cobaltosas, se pasiva por agentes fuertemente oxidantes como los dicromatos y es poco soluble en ácido acético diluido, hidróxido de sodio e hidróxido de amonio (2).

TABLA 1.2 PROPIEDADES DEL COBALTO (2)

Propiedades	Forma Alfa	Forma Beta
Atomos en células	2	4
Densidad (g/cm ³ a temp. ambiente..	8.85	8.80
Distancias interatómicas (A)	2.49-2.51	2.51
Calor de fusión (cal/g)	62	
Punto de fusión (°C)	1495	
Punto de ebullición (°C) (a 760 mm de Hg)	2802	
Calor de vaporización (cal/g)	1500	
Coefficiente de expansión térmica. X 10 ⁻⁶ /°C ,	12.5	14.2
Conductividad térmica cal/s. cm. C a 25°C.	0.215	
Electronegatividad escala de Pauling.	1.8	
Peso atómico	58.9332	

1.4 Aplicaciones.

Los usos metalúrgicos del cobalto representan aprox. del 75 al 80% del total del consumo mundial; el resto se utiliza en aplicaciones químicas. Tiene un uso relativamente limitado como metal pero el más importante es el empleo del radioisótopo cobalto 60 en unidades de radiación de teleterapia y radiografía de rayos gamma. El incremento de los usos del cobalto es un estímulo en la búsqueda de nuevas aplicaciones, como por ejemplo; depósitos magnéticos manufactura de soldadura heterogénea en varillas para revestimiento endurecidos y electrodos para electrodeposición (2, 3, 4).

Para mejorar la eficiencia de turbinas de gas, ha aumentado la demanda de materiales capaces de resistir altas temperaturas bajo arduas condiciones. El desarrollo de aleaciones de cobalto con níquel y hierro han sido una parte esencial en la mejora progresiva del funcionamiento de dichas máquinas, además de utilizarse en hornos estructurales turbinas y fuselajes de aviones a reacción.

Debido a las propiedades magnéticas del cobalto, se fabrican en un gran intervalo aleaciones comerciales para cintas magnéticas, que se utilizan en grabadoras y computadoras. El desarrollo más reciente de aleaciones magnéticas son las de cobalto-tierras raras (2).

Hay otro tipo de aleaciones, sistemas de cobalto-cromo-tungsteno-carbono con aplicaciones comerciales en herramientas de corte. La propiedad de estas aleaciones de conservar su dureza a temperaturas elevadas, junto con su resistencia a la abrasión permite un sinnúmero de aplicaciones, como..

la fabricación de acero dúctil (acero con menos de 0.25% de carbono).

La adición de cobalto en un intervalo de 6 al 12% a -- aceros de alta velocidad fué una de las primeras aplicaciones metalúrgicas del elemento, pero esta composición particular tiene recientemente un gran uso. Considerando los aceros estructurales de ingeniería, el cobalto posee una pequeña ventaja sobre aleaciones de -- elementos baratos, ya que permite aleaciones de gran -- resistencia a la corrosión.

Las aleaciones de cobalto se utilizan como materiales de baja expansión, y para aleaciones dentales y prótesis (2, 3).

Los compuestos de cobalto exhibe una valencia de dos ó tres positiva siendo la más estable, en los compuestos simples, la Divalente.

Entre los compuestos importantes de cobalto tenemos: molibdato de cobalto (usado en la desulfuración, hidrogenación y refinación del petróleo crudo), los -- carbonilos utilizados en la síntesis oxo; sales complejas inorgánicas, como por ejemplo el silicato y el -- aluminato, tienen un uso extensivo en la industria de la cerámica para el vidriado. Recientemente al aluminato se le usa como agente de nucleación para el desarrollo de super aleaciones.

El ión cobalto trivalente, es uno de los más prolíficos formadores de complejos siendo los más numerosos con amoníaco y aminas.

Una serie de sales orgánicas de cobalto, tales como -- el resinato, oleato, linoleato, soyato, nafenato, -- acetato, y ftalato se usan como agentes de secado -- para pinturas, barnices y tintas, también se utilizan

en recubrimientos y como catalizadores (2, 3).

A continuación se describen algunos de los compuestos - de cobalto, sus características y usos (2, 3).

OXIDOS DE COBALTO.- Existen dos tipos de uso comercial, el negro y el gris. El Oxido Negro (con una composición del 70 al 74% de cobalto), está formado esencialmente de Co_3O_4 y tiene un pequeño porcentaje de CoO . El óxido cobaltoso, CoO , es la forma estable a temperaturas superiores de 900°C , y el óxido cobáltico Co_3O_4 , a temperaturas inferiores. El óxido gris (con una composición del - 75 al 78% de cobalto), el CoO es el constituyente predominante, sin embargo; puede presentar en algunos casos, más del 40% de Co_3O_4 . Existe un tercer óxido que es -- inestable y difícil de obtener en estado anhidrido, el - Co_2O_3 .

Los óxidos de cobalto se utilizan en las industrias de - cerámica, vidrio y de esmaltes, y proporcionan las bases para la manufactura de catalizadores y agentes de secado.

HIDROXIDO DE COBALTO.- Su presentación comercial es un -- polvo rosa y se prepara por precipitación con sosa cáustica a partir de una solución de sales cobaltosas. Es insoluble en agua y álcalis, pero se disuelve rápidamente en los demás ácidos inorgánicos y orgánicos. Expuesto al aire forma un compuesto oscuro (probablemente el óxido cobáltico hidratado), que se disuelve con dificultad en ácidos. Se utilizan para la preparación de otros compuestos cobaltosos.

ACETATO DE COBALTO.- El acetato cobaltoso, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -- $4\text{H}_2\text{O}$, contiene el 23.68% de cobalto y sus cristales forman una red monoclinica, son delicuescentes y solubles en agua, ácidos diluidos, alcoholes, acetato amflico, ácidos grasos, aceites secantes y resinas. Se preparan comercialmente mediante disolución del hidróxido o carbonato en --

ácido acético.

Se usa para preparar agentes de secado para tintas, barnices y recubrimientos de telas como: lonas, lino grueso, lonas para hacer velas, etc.

Se utiliza también en la manufactura de catalizadores y pigmentos, así como; colorante en la industria de la cerámica.

CARBONATO DE COBALTO.- Se prepara generalmente, por adición de un carbonato alcalino a una solución de un sal cobaltosa. El precipitado verde malva, es un carbonato básico con una fórmula intermediaria $x\text{Co CO}_3$ y $\text{Co(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El material es insoluble en agua y alcoholes -- pero se disuelve en los demás ácidos orgánicos e inorgánicos.

Se utiliza en la preparación de otras sales, por ejemplo cloruro y nitrato. Es un colorante o agente de pigmentación en cerámica, alfarería y en la industria de esmaltes, como suplemento mineral en alimentos para animales.

CLORURO DE COBALTO.- Hoy en día es el más importante dentro de los haluros. Se prepara por disolución del cobalto metálico, óxido, hidróxido o carbonato en ácido clorhídrico. Por evaporación de el cloruro rosa hexahidratado y por deshidratación la sal azul anhidra, la cual es muy higroscópica, ésta es muy soluble en -- agua y en un gran número de solventes orgánicos.

El cloruro de cobalto se usa como indicador de humedad y como tinta invisible; en electrodeposición, en la industria del vidrio, en nutrición animal.

Es un excelente catalizador para la oxidación en aire de soluciones tóxicas de desechos que contienen sulfi-

tos o algunos poderosos antioxidantes como cresoles y fenoles.

NITRATO DE COBALTO.- La sal hexahidratada contiene el -- 20.26% de cobalto, es una sustancia café cristalina y delicuescente en aire húmedo. Se prepara por disolución del cobalto metálico, el óxido, el hidróxido o el carbonato - en ácido nítrico diluido y concentrando la solución. Esta sal es muy soluble en agua, alcoholes y acetona.

Se utiliza en la preparación de catalizadores para la industria del petróleo.

ORTOFOSFATO DE COBALTO.- Es un precipitado rojo púrpura - brillante, que floclula y contiene 34.63% de cobalto. Se obtiene por reacción de un fosfato alcalino con una solución de una sal de cobalto. El material es prácticamente insoluble en agua y en alcohol, pero se disuelve en ácidos particularmente el ácido fosfórico.

Se utiliza en la preparación de pinturas y pigmentos cerámicos.

OXALATO DE COBALTO.- El compuesto contiene 32.23% de cobalto y se vende como un polvo rosa amorfo. Se precipita por adición de ácido oxálico u oxalato alcalino a una solución de sal cobaltosa. Es insoluble en agua y ligeramente soluble en ácidos, pero se disuelve en hidróxido de -- amonio y algunas soluciones de sales de amonio.

Se usa en la preparación de catalizadores y en preparación de polvo de cobalto para aplicaciones metalúrgicas.

SULFATO DE COBALTO.- Esta sustancia contiene el 20.98% de cobalto, el compuesto heptahidratado es una sustancia -- eflorescente obscura, el sulfato de cobalto monohidratado

se obtiene por calentamiento del heptahidratado a temperaturas mayores a 70°C y es un sólido cristalino de color rosa más estable que el nitrato o cloruro y fácilmente -- comercializable.

Tiene un extenso uso en electrodeposición, cerámica, preparación de agentes de secado para pinturas y barnices, - también se utiliza como abono para pasturas (2, 3).

C A P I T U L O I I

O B T E N C I O N D E L C O B A L T O

II OBTENCION DEL COBALTO.

2.1 Fuente de los Metales.

La fuente original de todos los metales es la corteza terrestre, la cual contiene depósitos metálicos usualmente en forma de sus óxidos o de sulfuros, -- llamados minerales, de los cuales se pueden extraer los metales en forma elemental. En primera instancia los metales nobles como el oro y la plata, y -- algunas veces cobre, se encuentran en forma nativa, libre o elemental. Los minerales están compuestos de un elemento metálico principal y otras impurezas denominados " ganga ".

Los minerales se encuentran en una gran variedad de lugares y en diversos tipos de depósitos en la corteza terrestre, Los minerales se extraen por métodos " bajo tierra ", ó por técnicas mineras superficiales, tales como apertura de minas o despojo de ellas. El magnesio se obtiene principalmente del -- agua de mar.

El suministro virtualmente inagotable de muchos elementos comunes se refleja por la gran cantidad de -- fierro, aluminio, silicio, calcio, sodio, potasio -- en la corteza terrestre. En el caso del magnesio, -- existe un gran suministro debido a que cada 1609 -- metros cúbicos de agua de mar contiene millones de toneladas de magnesio (5).

2.2 Separación de los Metales.

La ingeniería minera, que es la primera etapa en -- la extracción de metales, involucra la separación y concentración de minerales y las técnicas de concentración, que son principalmente físicas ó mecánicas (como secado del mineral, trituración, mo..

lienda, etc). Por otra parte, las funciones de la - metalurgia extractiva incluyen el secado del mineral la eliminación de la ganga remanente, la descomposición del mineral metálico para producir un metal y la subsecuente refinación de éste. La metalurgia extractiva se puede dividir en tres áreas principales o -- tipos de procesos:

2.2.1 Pirometalurgia.

La cual emplea altas temperaturas para llevar a cabo reacciones de refinación y operaciones de fusión.

2.2.2 Hidrometalurgia.

Proceso que emplea solventes líquidos, generalmente acuosos para separar el metal deseado.

2.2.3 Electrometalurgia.

Técnica que emplea energía eléctrica, principalmente para llevar a cabo electrólisis, con el fin de - extraer y refinar metales.

El tipo de procesos o secuencias de proceso usados, depende en gran medida del material a tratar. La selección del proceso particular también depende de - los aspectos económicos locales incluyendo los costos del combustible y de otros factores como la accesibilidad de agua, mercado, etc (5, 6).

La Hidrometalurgia es la fase de la metalurgia que involucra la extracción y recuperación de metales - usando soluciones acuosas u orgánicas. El proceso - unitario de hidrometalurgia incluye la lixiviación de minerales (particularmente minerales de bajo -- grado), para la recuperación de metales, la separación de la solución lixiviada del mineral agotado y también la recuperación del metal disuelto en la solución.

Un ejemplo típico es la recuperación de cobre de un mineral de sulfuro (usualmente un mineral de baja ley con - menos del 1.5% en peso de cobre), por extracción con un solvente como agua y un subsecuente lavado del mineral - con agua limpia, para pasar todo a una solución de cobre y una precipitación de cobre, de la solución de sulfato-diluida.

La extracción hidrometalúrgica, siempre involucra tres - etapas:

- 1.- El solvente o la solución reactiva, se pone en contacto con el sólido a ser tratado con el fin de transferir el constituyente soluble al solvente.
- 2.- La solución se separa del sólido residual y el sólido -- se lava. El líquido siempre se adhiere al sólido, que - puede ser lavado para prevenir la pérdida de la solución o la contaminación de los sólidos, dependiendo del material deseado.
- 3.- El soluto deseado se recupera de la solución, ó en el -- caso donde el sólido residual es el material deseado, - se puede adaptar un método para su recuperación. Las --- técnicas empleadas para tratar la solución enriquecida-- dependen del tipo de material y pueden ser: evaporación, destilación, electrodeposición, intercambio iónico, -- extracción por solventes, usando un líquido inmiscible o precipitación, ésta última es una de las más comunes en la industria metalúrgica. Así; por ejemplo la sosa cáustica se usa para disolver la alúmina y el óxido de uranio se puede disolver con ácido o carbonato. La recuperación de estos solutos se puede realizar por varios métodos; el cobre se recupera de una solución ácida por aglutinación con fierro o por electrólisis; el uranio y el - vanadio se recuperan de soluciones ácidas o soluciones -

de carbonato por extracción con solventes o intercambio iónico y los iones metálicos se pueden precipitar de las soluciones acuosas como sulfuros insolubles.

En años recientes el interés en las operaciones hidrometalúrgicas se han intensificado como resultado de la necesidad de obtener materiales que puedan concentrarse para ser procesados. Muchos de los nuevos desarrollos involucran lixiviación y precipitación a temperaturas y presiones elevadas. Las ventajas de la operación bajo estas condiciones son: incrementos considerables en las velocidades de reacción, favorables desplazamientos de equilibrios termodinámicos y la posibilidad de usar ciertos reactivos gaseosos o altamente volátiles como el oxígeno, hidrogeno, amoniaco. Los nuevos procesos que tienen resultados en la aplicación de técnicas de altas temperaturas y altas presiones son: La lixiviación directa de minerales de sulfuros de níquel, cobre, cobalto con agua, precipitación de níquel metálico, cobre, cobalto de la solución acuosa de sus sales por una reducción con hidrógeno y precipitación de óxido de uranio y vanadio de soluciones de carbonato, acuosas por reducción con hidrógeno. Aunque esto tiene una gran demanda por las ventajas químicas relativas con respecto a algunos de los antiguos procesos hidrometalúrgicos, así; el empleo de altas temperaturas y presiones con las nuevas técnicas de extracción, serán un gran avance (5, 6).

Procesos hidrometalúrgicos.

Lixiviación.

En la preparación para la lixiviación, el mineral se reduce a tamaño pequeño por molienda y pulverizado. En algunos casos se puede requerir un tratamiento químico para llevar al mineral a su óptimo estado para su recuperación por ejemplo el sulfuro de zinc y el sulfuro de cobalto -

son insolubles en la mayoría de los solventes, pero con un calcinado oxidante son convertidos a sulfatos solubles en agua, posteriormente si se calcina el agua con sal, el material metálico se vuelve soluble en soluciones acuosas de cloruros. El material seleccionado, para el proceso de lixiviación es generalmente un mineral de baja ley, pero en algunos casos pueden ser concentrados, calcinados (materiales sulfurosos convertidos a óxidos por tostado), sulfuros, aleaciones, etc.

La Lixiviación de minerales de baja ley es una operación a gran escala y requiere grandes cantidades de solvente y grandes cantidades del mineral. El solvente puede ser barato y capaz de ser regenerado. Si el mineral está concentrado, el solvente y los costos de reactivo no son tan significativos, debido al alto rendimiento metálico del mineral, y se pueden utilizar reactivos más caros (por ejemplo ácidos concentrados). Posteriormente la lixiviación con ácidos de concentrados de mineral requiere de una instalación pequeña.

Los minerales se preparan de dos maneras generales:
Arenas y lodos.

Las Arenas.- Se refieren a los minerales que son suficientemente gruesos para permitir la circulación del solvente a través de los espacios vacíos entre las partículas del mineral; de este modo los metales se recuperan por filtración de la solución lixiviada a través del mineral. Los productos minerales muy finos y que no son aptos para la filtración, son llamados lodos (smlimes), la lixiviación de lodos es llevada a cabo por agitación de estos en un tanque.

En la calcinación, las impurezas solubles se volatilizan y se hace al mineral lo suficientemente poroso para

que los compuestos metálicos sean rápidamente atacados por el solvente.

El tostado es una operación hidrometalúrgica y relativamente cara por lo que su aplicación se limita a minerales altamente concentrados. Los minerales sulfurosos de baja ley pueden ser oxidados a sus óxidos por agentes atmosféricos naturales. La lenta oxidación atmosférica de los sulfuros se hace con la posición externa del mineral triturado. Este proceso es lento e ineficiente y debido a que requiere el almacenamiento de una gran cantidad de material por un largo tiempo, la técnica es cara. De este modo las ventajas -- en la descomposición por agentes atmosféricos hacen que el proceso sea barato y la técnica se usa con ventaja en -- ciertos minerales de cobre que son convertidos a sulfatos solubles en agua.

Se pueden utilizar solventes líquidos baratos, capaces de regenerarse y que disuelvan rápidamente al mineral deseado, separándolo del material "ganga". Se utilizan varios solventes en operaciones de lixiviación, el más importante para minerales sulfurosos es el agua; otro muy usado para disolver óxidos de cobre, es el ácido sulfúrico diluido. Los ácidos clorhídrico y nítrico también se usan como solventes; soluciones alcalinas como el hidróxido de amonio o el carbonato de amonio se emplea para lixiviar los minerales de cobre nativos y los carbonatos metálicos.

La ventaja del uso de una solución de lixiviación alcalina no ataca al carbonato, mientras tanto; el uso de una lixiviación ácida puede consumir una cantidad considerable de ácido por reacción con el carbonato.

Cuando el cobre se lixivía con soluciones alcalinas que contiene amoníaco, el cobre se puede precipitar, como óxido de cobre por calentamiento, esto conduce al..

amoníaco y al dióxido de carbono fuera de la solución y permite recuperar dichos gases.

Técnicas de lixiviación.

Los minerales de cobre frecuentemente son lixiviados -- "in situ", por circulación de agua a través de los depósitos subterráneos de cobre.

La exposición del mineral al agua y oxígeno oxida los sulfuros a sulfatos, que se disuelven en el agua filtrada a través del mineral. El agua se colecta y el cobre disuelto se recupera usualmente por precipitación (aglutinación), en fierro viejo. El cobre aglutinado se --- adhiere sólo flojamente al fierro, y puede quitarse de él, dentro de un tanque colector.

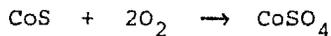
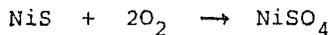
Un método contínuo de lixiviación y separación de la solución enriquecida de la ganga es la decantación a --- contra-corriente (DCC). Este proceso fue usado originalmente en la extracción de cianuro de plata y cianuro de oro, pero ahora se usa en otras aplicaciones hidrometalúrgicas. La técnica emplea una serie de tanques de concentración acomodados para permitir el flujo de contra-corriente de los sólidos y la solución líquida como se ilustra en la fig. 2.1. El sedimento se bombea a cada tanque sucesor que se encuentra más arriba, de vez en cuando la solución del flujo superior se permite que se mueva en dirección opuesta. La separación del metal deseado del material "ganga" sucede durante la descarga, mientras que la solución líquida que se mueve a contra-corriente se enriquece.

La lixiviación a presión se lleva a cabo en autoclaves a altas temperaturas. Las ventajas de ésta técnica es - que pueden usarse reactivos gaseosos, como el oxígeno, y que las altas presiones favorecen la solubilidad del gas en la solución de lixiviación. El oxígeno es necesario para solubilizar al oro con soluciones de cianuros y

la velocidad de reacción entre cianuros y el oro se incrementa al aumentar la presión del oxígeno. Los sulfuros se pueden disolver directamente en soluciones ácidas o alcalinas a altas temperaturas o a altas presiones de oxígeno.

El cobalto y los sulfuros de cobalto y níquel así como ciertos minerales de uranio, son tratados por lixiviación a presión.

La química de la lixiviación a alta presión de los sulfuros es muy compleja. Los sulfuros de cobalto y níquel son lixivitados en ácidos sulfúrico y aire a altas presiones (100 kg/cm²), y altas temperaturas (392 °C), los sulfuros son oxidados a sulfatos:



Las técnicas de separación líquido-sólido se requieren para quitar la solución lixivada de la ganga residual. Se emplean varios métodos incluyendo decantación, filtración y concentración.

Recuperación del metal de la solución.

Varias técnicas son aprovechables para la recuperación de los metales de las soluciones lixivadas. EL proceso industrial más importante, es la electrodeposición. Pero otros métodos incluyen reducción gaseosa, precipitación, extracción por solventes e intercambio iónico.

El desarrollo del proceso comercial para la reducción gaseosa de iones metálicos de soluciones acuosas ha tenido mayor avance metalúrgico en los años recientes; esta técnica se ha conocido por varias décadas pero só lo últimamente ha tenido un papel importante dentro de esta rama (5, 6)

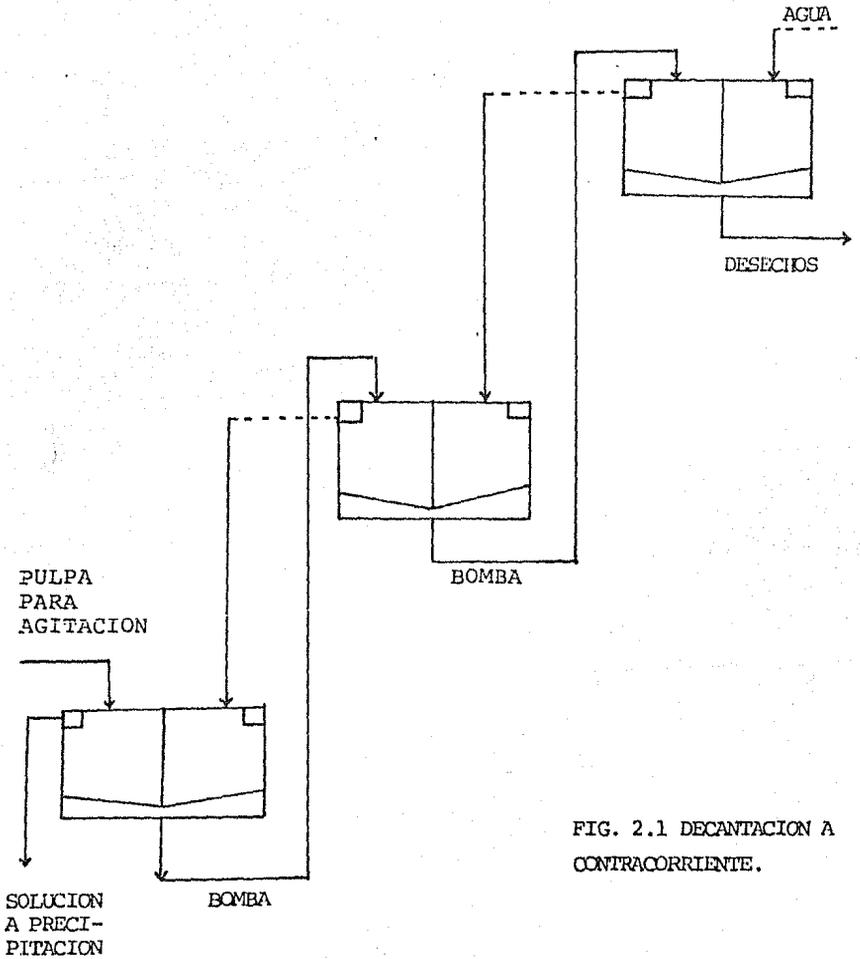


FIG. 2.1 DECANTACION A CONTRACORRIENTE.

2.3 Métodos Industriales de Recuperación del Cobalto.

Las etapas preliminares en la explotación y recuperación del cobalto se aplican comúnmente para el níquel. Los minerales se muelen a un tamaño óptimo de 9 a 12mm. antes de proceder a la concentración.

El mineral se funde para formar una materia que -- después es triturada, molida y sujeta a una flotación antes del tratamiento hidrometalúrgico. El -- subsecuente proceso de extracción es variable y -- complejo debido a que las propiedades metalúrgicas del cobalto difieren insuficientemente de los metales asociados a él y también debido a que los materiales en bruto, comprenden arseniuros, sulfuros, óxidos o una mezcla de éstos.

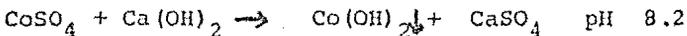
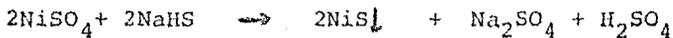
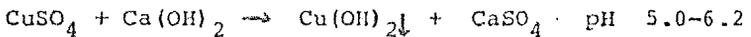
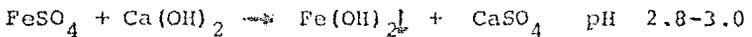
Las técnicas pirometalúrgicas no son a veces adecuadas y, en la mayoría de los casos, se requiere un calentamiento preliminar; por ejemplo el tostado de sulfuros produce sales solubles (2).

Se han desarrollado varios procesos hidrometalúrgicos de recuperación de cobalto, a continuación se mencionan tres:

- 2.3.1 El proceso Katanga - Shituru (Liulu), hidrometalúrgico y electrolítico.- El cobalto se obtiene de dos fuentes: De la solución recirculada de cobre, la cual contiene de 35 a 45 mg/lt. y de la lixiviación directa de los óxidos especiales de minerales de cobre-cobalto. El óxido trivalente, es sólo ligeramente soluble en ácido sulfúrico -- por lo tanto se reduce electrolíticamente por medio de sulfato ferroso obtenido de la operación de lixiviación de concentrados sulfatados:



La purificación de las soluciones requiere quitar cobre, fosfatos, alúmina, magnesio, manganeso, zinc, -- fierro y níquel. La purificación se basa en el pH de precipitación de los hidróxidos de fierro, cobre y cobalto, y sobre la sulfuración preferencial de níquel y zinc. El hidróxido de cobalto precipitado se alimenta a la planta de electrólisis. Las reacciones son:



El cobalto hidratado se lixivia, y el electrolito resultante contiene 50 mg/lt. a un pH de 6.5 y se circula rápidamente a través de la planta.

El cobalto depositado tiene una pureza del 99.85%. Algunas de las impurezas son níquel (0.1%), zinc (de 20 a 40 ppm), carbono (40 ppm), fierro (70 ppm) hidrógeno (25 ppm).

El proceso adoptado por la Unión de Minas de Cobre de Nchanga en Zambia, es bastante similar; excepto que los concentrados de sulfuro sólo son procesados y se tiene un electrodepósito de cobalto de calidad similar (2).

2.3.2 Proceso Port Colborne. Es un método electrolítico usado en la extracción de níquel y cobre que produce cobalto y óxidos de cobalto de alta pureza. Una parte se reduce al metal y se vende en los Estados Unidos y

la otra se exporta.

En el proceso Port Colborne el cobalto se obtiene de los sobrantes electrolíticos después de la recuperación de níquel, y el fierro se remueve por precipitación. La solución se trata con cloro y carbonato de níquel, y el cobalto precipita de una mezcla de cobalto y níquel la cual es tratada con dióxido de azufre para dar un lodo ácido soluble, el cual se disuelve en ácido sulfúrico. Cualquier cantidad remanente de cobalto o fierro se quita de la solución, y el hidróxido de cobalto se precipita con hipoclorito de sodio. Este hidróxido se purifica y calcina para obtener un óxido blanco que contiene 70% de cobalto, la mayoría del cual se reduce al metal vaciándose en dos ánodos para electrólisis (2).

2.3.3 Proceso Canadiense. Los minerales sulfurosos, incluyen do minerales de níquel, cobre y cobalto, se disuelven fácilmente en amoníaco o en soluciones de hidróxido de sodio, o en soluciones de ácidos sulfúrico, bajo una presión de oxígeno y a temperaturas ligeramente elevadas. Este proceso para recuperación de níquel, cobalto y cobre, ha sido practicado en Canadá desde los primeros años de la década de los cincuentas. Un diagrama para el proceso se muestra en la figura 2.2.; el concentrado de tierra fina se expone a una lixiviación preliminar con una solución amoniacal, en un autoclave a una temperatura de 100°C y una presión de 100 Kg/cm².

La mayor parte de cobre y níquel se disuelven en esta lixiviación. Después de concentrado y filtrado, la pulpa de la primera lixiviación se lleva a una segunda bajo las mismas condiciones. El fierro se remueve de la solución con hidróxido de fierro, el cual se filtra junto con el mineral residual. El licor madre de la

CONCENTRADO DE NIQUEL

(14% Ni, 2% Cu, 35% Fe, 0.5% Co, 30% S)

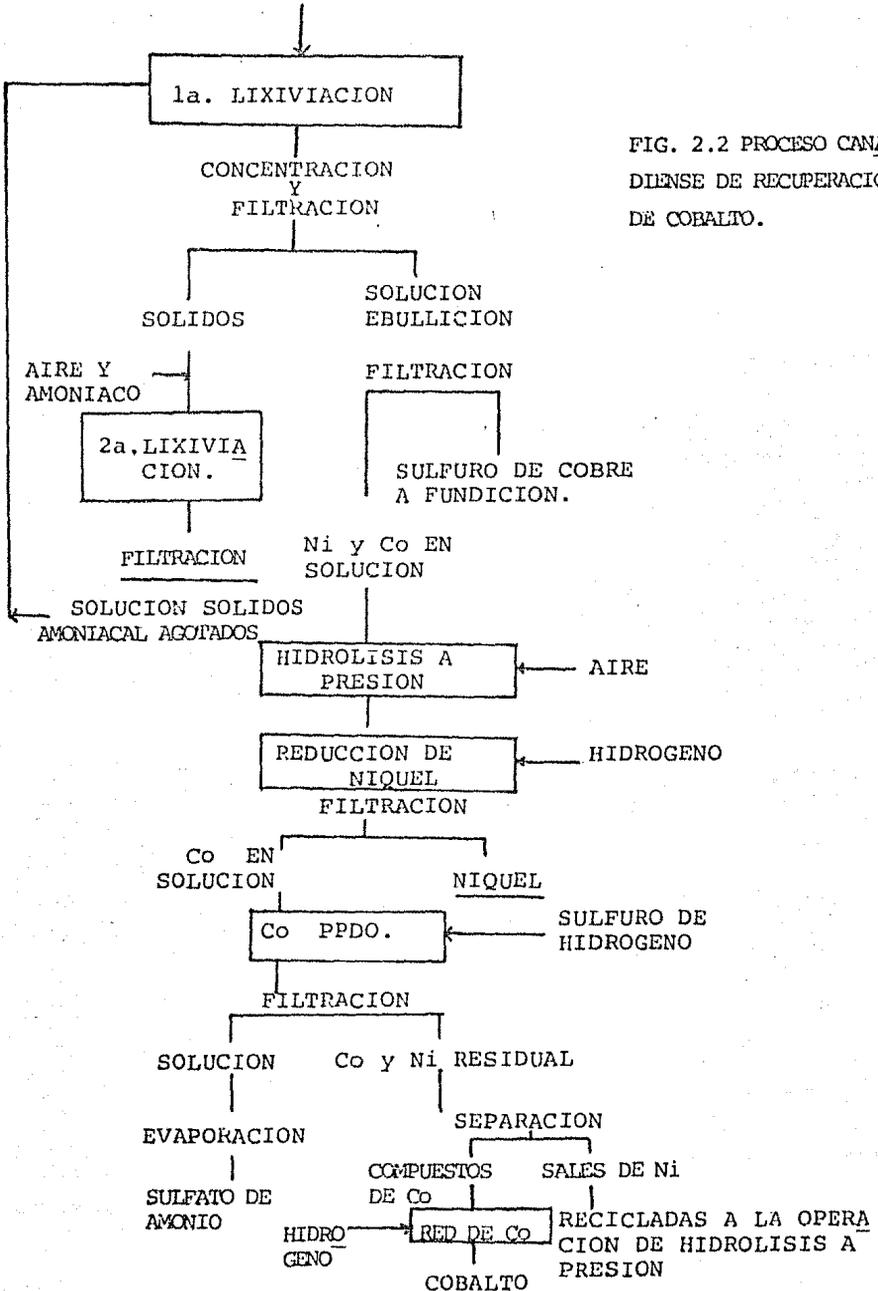


FIG. 2.2 PROCESO CANADIENSE DE RECUPERACION DE COBALTO.

primera lixiviación o filtración contiene níquel, cobre y cobalto, así como aminas y sales de amonio. -- con calentamiento de esta solución, se libera el amo níaco y el cobre se precipita como sulfuro y se filtra. La solución, la cual contiene níquel y una pe-- queña cantidad de cobalto, se trata en un autoclave a 200°C, y a una presión alta para descomponer los - iones complejos que contienen azufre. La solución se trata en un proceso de dos etapas a una temperatura superior a 200°C, y a presiones altas de hidrógeno. El níquel es el primero en precipitar; la precipita ción es iniciada por adición de níquel metálico o por introducción de un catalizador como el sulfato - de fierro. La solución resultante contiene cobalto y trazas de níquel. Por un ajuste apropiado de las condiciones de temperatura y presión, la precipitación selectiva puede llevarse a cabo en esta solución en-- dos etapas. Las recuperaciones son bastante altas, - del orden superior al 90% para el níquel, aproxima-- da mente 90% para el cobre y de 75% para el cobalto. - Esta producción directa de los metales elimina la -- electrólisis y el caro proceso pirometalúrgico (5).

2.4 Métodos en Estudio de Recuperación de Cobalto.

Gerald Goldstein, D.L.Manning y Oscar Menis (7), - proponen la separación de cobalto de otros elementos como: fierro, níquel, cromo, vanadio, zirconio, alu-- minio, titanio, manganeso, uranio, molibdeno, zinc, cadmio y torio utilizando intercambio aniónico con una resina Domex 1 X 10 (mallas 50 - 100), y lo -- cuantifican basándose en la reacción del cobalto 3 - con 1,2 piridil-azo-2-naftol en un intervalo de pH de 3 a 6, el quelato obtenido se extrae con cloroforo y se determina espectrofotométricamente.

Rodman A. Sharp y Geoffrey Wilkinson (8, 9), estudiaron la extracción de cobalto con sulfocianuro, y encontraron que desde 1879 H. W. Vogel reportó la extracción del complejo de tiocianato de cobalto en una mezcla 1:1 de acetato amflico, y éter etílico. Estos investigadores llevaron a cabo un estudio -- sobre la extracción de cobalto y níquel con tioacianoato utilizando 20 solventes diferentes; calcularon las constantes de extracción para cada metal y encontraron en todos los casos que la extracción -- de cobalto es mucho mayor que la de níquel, siendo las constantes de extracción del níquel demasiado -- bajas. Asimismo, encontraron que la extracción es -- mayor al utilizar tiocianato de amonio, que cuando se utiliza tiocianato de sodio.

El uso de aminas de alto peso molecular como reactivos de extracción de metales, ha sido objeto de estudio de varios investigadores; M. L. Good y S.E. -- Bryan (10), llevaron a cabo investigaciones, utilizando aminas alifáticas de cadena larga para realizar la extracción del grupo VIII de metales. En -- un primer estudio, estos autores, describen la extracción de fierro (III), con aminas en medio ácido clorhídrico; en los resultados que obtuvieron, en -- cuanto a los solventes utilizados en la extracción, encontraron que los solventes de tipo aromático -- presentaban una mayor eficiencia de extracción que los sistemas de cloroformo, además de que la tendencia a la formación de emulsiones era mayor en dichos -- solventes.

Una observación de gran importancia es el hecho de que la eficiencia de extracción se incrementa con --

el tipo de amina, así entonces, el orden decreciente de rendimiento de extracción es:

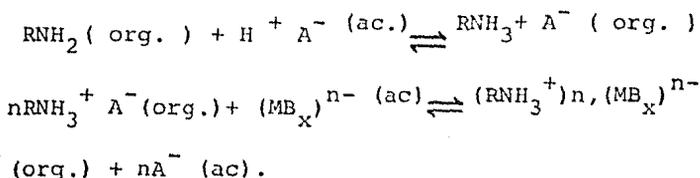
Amina terciaria > Amina secundaria > Amina primaria

También se encontró que el rendimiento de extracción de las aminas de cadena ramificada es mayor, que para las aminas de cadena recta de peso molecular similar.

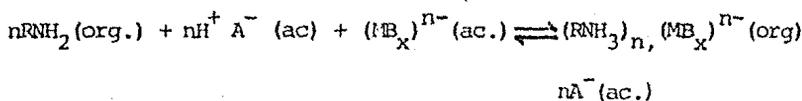
Además de que, aparentemente, la especie fierro (III) amina se forma más rápidamente con las aminas terciarias que con las secundarias.

En un segundo estudio realizado por los mismos autores en colaboración con F. Juge (II), se describe la extracción de los iones fierro, cobalto y níquel de soluciones acuosas en presencia de sulfatos, por aminas alifáticas de cadena larga. En trabajos anteriores, de los mismos autores, se reporta que en todos los casos donde se observó una extracción apreciable, ésta ocurre debido a un "intercambio líquido-aniónico" lo anterior se afirma en base a que el complejo metálico aniónico se identificó en fase orgánica.

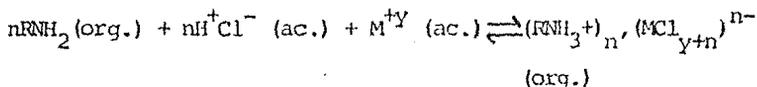
Tomando el ejemplo de una amina primaria, el total de la reacción puede ser representada por:



Sin embargo; un modelo alternativo de extracción por solventes puede ser el de "formación de pares iónicos" que se presenta como:

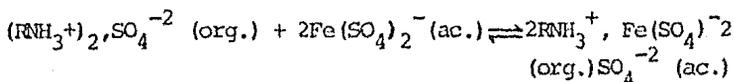


como es el caso de los complejos extraídos de soluciones de ácido clorhídrico:



Dentro de los resultados obtenidos por dichos autores (10, 11), se encontró que no existe una extracción considerable de fierro (II), cobalto (II) y Ni (II), en un amplio intervalo de concentraciones de sulfatos al utilizar las aminas o sales de aminas estudiadas:

Palmityl; primene 81-R (Rohm y Haas); alquilanilina C-12; di-n-decil; 2,2'- dietildihexil; LA-2 (Rohm y Haas); tri-n-hexil; N,N'-dimetiloctadecil; tribencil; XE-204 (Rohm y Haas). La causa de que no se lleve a cabo la extracción, de dichos metales, puede ser que existe formación de complejos no extraíbles con los iones sulfatos en solución acuosa; esto concuerda -- con algunos trabajos realizados por Coleman y colaboradores, quienes encontraron que la extracción de -- fierro (III), en medio acuoso de sulfatos si se lleva a cabo y que está influenciada, significativamente, por el tipo de amina, el pH de la solución acuosa y la naturaleza de la sal de amina formada. La -- reacción que se propone para la extracción del fierro (III), con aminas es:



B.E. Mc Clellan y V.M. Benson (12), realizaron un estudio sistemático de la extracción de varios iones metálicos (cobalto (II), fierro (III), cobre (II), manganeso (II), aluminio (III), cromo (III) y níquel II, en medio ácido clorhídrico, utilizando varias aminas de diferentes tipos. Entre los resultados obtenidos se observa que el máximo rendimiento de extracción para el cobalto, ocurre aproximadamente a una concentración de 8 M en HCl, empleando aminas terciarias.

Los rendimientos de extracción del cobalto se incrementan al aumentar el número de sustituyentes en la amina.

Asimismo, se encontró que el fierro se extrae con más variedad de aminas que el cobalto. Para este catión algunas aminas primarias y secundarias son tan efectivas como las aminas terciarias.

Las aminas alifáticas resultaron ser agentes de extracción efectivos tanto para el fierro como para el cobalto. Good y Bryan (10, 11), reportan resultados similares para la extracción de fierro y cobalto con aminas terciarias.

El rendimiento de extracción de cobalto (II), fierro (III), cobre (II), manganeso (II), depende de la concentración de ión cloruro en fase acuosa, así como de la concentración de amina, pero es independiente de la concentración del ión metálico. B.E. Mc. Clellan y V. M. Benson (12), grafican una relación logarítmica entre el coeficiente de distribución, y la concentración de amina. Van Ipenburg (12), desarrolló ecuaciones generales para la extracción de iones metálicos, en soluciones ácidas, con sales de aminas de peso molecular alto y disueltas en solventes orgánicos. Si la concentración de ácido permanece constante, y se varía la --

concentración de amina se puede mostrar que:

$$D = K' [R_3N]^n \text{ org.}$$

Donde:

$$D = \frac{[M]_{\text{org.}}}{[M]_{\text{ac.}}}$$

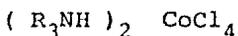
K' involucra una combinación de varias constantes.

Tomando logaritmos de ambos miembros de la ecuación se tiene:

$$\log D = \log K' + n \log [R_3N]_{\text{org.}}$$

donde la pendiente de gráfica de $\log D$ vs. $\log [R_3N]_{\text{org.}}$, permite obtener el valor del número de moléculas de amina por ión metálico involucradas en la formación del complejo extraíble (n).

B.E. Mc. Clellan y colaboradores (12), extrajeron cobalto de soluciones de HCl 7.7 molar con varias concentraciones de triocetilamina disueltas en tetracloruro de carbono. Los valores de D se determinaron espectrofotométricamente y se trazó una gráfica de $\log D$ vs. $\log [R_3N]_{\text{org.}}$, la pendiente de la recta fue 2 indicando que la relación de las especies extraíbles es de 2 moléculas de amina por cobalto. El espectro del complejo de cobalto indica la presencia del ión CoCl_4^{2-} . Esto hace suponer que el complejo extraído, en el caso del cobalto, es probablemente:



Este complejo por asociación de iones es soluble en solventes orgánicos debido a los grupos R de cadena larga (v.g. el grupo octilo). La fórmula del comple-

jo extraído concuerda con la reportada por Good y --
Bryan (10, 11).

V.T. Ahavale, S. V. Gulavane y M.M. Tillu (13) reali-
zaron un estudio para separar cobalto, en medio HCl -
concentrado, de metales de níquel utilizando tributil
fosfato (TBP), como reactivo de extracción, el cual -
es selectivo para cobalto; en este trabajo reportan -
que se puede extraer cobalto aún en presencia de níquel.

C A P I T U L O I I I

E C O N O M I A

III.- ECONOMIA

3.1 Los Elementos Minerales en el Mundo.

Desde el punto de vista económico y estadístico los minerales son recursos naturales no renovables y su explotación es una industria extractiva (4).

La oficina de Minas y Recursos Geológicos (15), de los Estados Unidos distingue:

- 1) Reservas conocidas de minerales explotables en las condiciones económicas y tecnológicas del momento.
- 2) Fuentes identificadas de minerales donde la explotación está sujeta a condiciones económicas o técnicas.
- 3) Fuentes hipotéticas de las regiones conocidas pero que son objeto de prospección (Fondos submarinos).
- 4) Fuentes especulativas, pero que por razonamientos geológicos o estadísticos permiten imaginar su existencia.

De acuerdo a reservas conocidas, las materias primas se agrupan de la siguiente manera:

- Grupo 1) Metales o sustancias industriales con menos de 50 años de reservas conocidas, seguras o condicionales, y por lo tanto, con riesgo de tensión en un porvenir próximo:

Plata	18 años
Fluor	32 "
Tungsteno	38 "
Amianto	40 "
Plomo	43 "
Zinc	44 "
Cobre	46 "
Barita	47 "
Bismuto	50 "

Grupo 2) Metales y sustancias con 50 y 200 años de reservas (1973).

Antimonio	55 años
Mercurio	57 "
Zirconio	75 "
Estaño	95 "
Tántalo y Molibdeno	100 "
Niquel y Aluminio	150 "
<u>Cobalto</u>	200 "

Grupo 3) Metales y sustancias con reservas conocidas superiores a 200 años; por lo cual no existe problema de limitación física:

Cromo	230 años
Manganeso	250 "
Titanio	250 "
Litio	250 "
T. Raras	280 "
Fierro	300 "
Vanadio	900 "
Fosfatos	1500 "
Niobio	2500 "

La Oficina de Minas de Estados Unidos reporta la estimación de fuentes mundiales de las principales sustancias minerales (tabla 3.1), en la cual demuestra las reservas probadas y fuentes condicionales identificadas, las fuentes hipotéticas y especulativas como la producción minera actual (1972-1973), la duración de reservas a crecimiento nulo y la tasa de crecimiento en los últimos diez años (15).

Tabla 3.1

Estimación de fuentes mundiales de las principales sustancias minerales.

Millones de toneladas de metal contenido.

T A B L A 3.1

SUSTANCIAS	RESERVAS PROBADAS Y FUENTES-- CONDICIONALES -- IDENTIFICADAS	FUENTES HIPOTÉTICAS Y ESPECULATIVAS.	PRODUCT. MINERA ACTUAL (AÑO)	DURACION DE RESERVAS A CRECIMIENTO NULO	TAZA DE CRECIMIENTO EN LOS ÚLTIMOS AÑOS (%)
Plata	170	300	9.6 (73)	18	2.7
Fluor	150 000	150 000	4700 (73)	32	
Tungsteno	1 500	1 000	40 (73)	38	2.5
Amianto	200 000	100 000	5000 (72)	40	
Plomo	150 000	200 000	3500 (73)	43	2.0
Zinc	250 000	300 000	5700 (73)	44	2.9
Cobre	350 000	600 000	7500 (73)	46	4.6
Barita	200 000	100 000	4200 (72)	47	
Uranio	4 700	12,000	20 (73)		
Bismuto	200	100	4 (72)	50	
Antimonio	4 000	5 000	72 (73)	55	
Mercurio	500	500	8.7 (73)	57	1.1
Zirconio	30 000	30 000	400 (72)	75	
Estaño	20 000	15 000	220 (73)	95	2.1
Tántalo	100	100	1 (72)	100	
Molibdeno	6 000	5 000	60 (72)	100	4.5
Níquel	100 000	100 000	670 (73)	150	3.4
Cobalto	5 000	10 000	24 (72)	200	

Continuación

T A B L A . 3.1

SUSTANCIAS	RESERVAS PROBADAS Y FUENTES- CONDICIONALES - IDENTIFICADAS	FUENTES HI- POTETICAS Y ESPECULATI-- VAS.	PRODUCT. MINERA ACTUAL (AÑO)	DURACION DE RESERVAS A CRECIMIENTO NULO	TAZA DE CRE- CIMIENTO EN LOS ULTIMOS AÑOS (%)
Aluminio	3 000 000	1 000 000	13000 (73)	230	6.4
Cromo	1 500 000	1 000 000	6500 (72)	230	2.6
Manganeso	5 000 000	10 000 000	20000 (72)	250	4.5
Titanio	500 000	1 000 000	2000 (72)	250	
Litio	3 000	3 000	12 (72)	250	
T. Raras	7 000	5 000	25 (72)	280	
Fierro	250 000 000	500 000 000	830000 (73)	300	
Vanadio	10 000	10 000	11 (72)	900	
Fosfatos	150 000 000	20 000 000	97000 (73)	1500	
Niobio	15 000	20 000	6 (72)	2500	

David F. Mc Innes (16), considerando un análisis de necesidades relativas de los países desarrollados y en vía de desarrollo concluye sobre las reservas actuales.

Antes de 50 años se habrán agotado:

Aluminio	Molibdeno	Estaño
Berilio	Platino	Antimonio
Bismuto	Plata	
Cadmio	Titanio	
Cobre	Talio	
Oro	Tungsteno	
Indio	Zinc	
Plomo	Zirconio	

Entre 50 y 100 años :

Arsénico	Renio
<u>Cobalto</u>	Selenio
Cromo	Tántalo
Manganeso	Vanadio
Mercurio	

Es necesario la reducción de consumo de:

Cobre, plomo, zinc, fluor, tungsteno, antimonio, mercurio, -- zirconio, estaño, tántalo, molibdeno, amiant, barita y uranio,

Estados Unidos es uno de los principales consumidores mundiales de elementos metálicos; en este país se han -- realizado estudios del consumo de metales, tan solo en el uso de catalizadores, las cifras para 1976 se reproducen en el cuadro 3.2 (14).

Estados Unidos: Consumo de metales en catalizadores,
1976.

T A B L A 3.2

Metal *	Unidad	Cantidad
Tierras raras**	Toneladas	5473
Molibdeno	Toneladas	838
Vanadio	Toneladas	223
<u>Cobalto</u>	<u>Toneladas</u>	<u>657</u>
Platino	Kilogramos	19
Paladio	Kilogramos	10
Otros: (Osmio, iridio)	Kilogramos	1
Plata	Kilogramos	366
Mercurio	Kilogramos	44 665

* Contenido del elemento 100%

** Como Óxido

3.2 Importación.

Debido a la falta de una tecnología adecuada para la recuperación de cobalto de los minerales mexicanos, México tiene que importar al cobalto refinado, sus sales, óxidos e hidróxidos. La tabla 3.3 muestra -- las importaciones realizadas por México en período -- de enero 1982 - septiembre 1983. La tabla 3.4, muestra la importación de cobalto radiactivo en el período 1982-1983. La tabla 3.5 muestra la importación -- como sulfato de cobalto (17).

Tan solo en 1976 como óxidos e hidróxidos se importaron 126 toneladas con un valor de \$ 15,925.00 con un costo promedio de \$126. el kilogramo (14).

3.3 Cobalto metálico. Importaciones comparativas por producto-país enero-82-septiembre 1983'

T A B L A 3.3					
D O L A R E S					
País	Vol. 1982	Unidad	Volúmen 1983	Valor 1982	Valor 1983
Alemania Federal	182	Kgb.	-	9 420	-
Bélgica	23,867	Kgb.	14,550	706,552	209,077
Canadá	4 612	Kgb.	1 997	107,897	26,677
España	13	Kgb.	-	602	-
E.E.UU.	40,805	Kgb.	36,077	1'136,568	573,966
Francia	216	Kgb.	-	12,796	-
Holanda	2,500	Kgb.	-	62,821	-
Italia	260	"	143	13,768	7,772
Reino Unido	227	"	-	6352	-
Suecia	1,492	"	-	69,328	-
Total cobalto metálico				2'126,104	817,492
	74,174		52,767		

T A B L A 3.4 COBALTO RADIATIVO

Pafs	Vol. 1982	Unidad	Volúmen 1983	Valor 1982	Valor 1983
Alemania Federal	435	Kgb	-	2,552	-
EE.UU.	8,213	Kgb.	-	40,694	-
Francia	-	Kgb	1,907	-	11,191
Total	8,648	Kgb	1,907	43,246	11,191

T A B L A 3.5 SULFATO DE COBALTO

Pafs	Vol. 1982	Unidad	Vol. 1983	Valor 1982	Valor 1983
Bélgica (Luxemburgo)	4504	Kyb.	-	31,433	-
EE.UU.	3241	Kyb.	5	31,221	251
Total	7745	Kyb.	5	62,254	251

Datos más recientes del precio del cobalto muestran una tendencia a aumentar, el 28 de febrero de 1984 la libra de cobalto estaba en 7 dólares, para el mes de marzo el costo era de 12.50 dólares, y según las mismas fuentes, el costo puede llegar hasta 24 ó 27 dólares la libra (18).

El cobalto que México compra, ya refinado lo utiliza principalmente en la producción de sulfato de cobalto. El principal consumidor en México de cobalto es ---- Harshaw Juárez, el cual lo utiliza casi en su totalidad en la producción de sulfato de cobalto, del cual

se tiene una producción de 2 toneladas al mes aproximadamente, el costo de este producto es de 1923.00 pesos el kilogramo (18).

3.3 Exportación de Cobalto como mineral.

La única exportación que hace México, de cobalto la realiza en forma de minerales en bruto, es decir; no procesados, en los cuales van incluidos elementos -- " ganga ", cuyo valor pudiera ser superior al del -- producto exportado (19).

En realidad las actividades mineras y las químicas -- han permanecido profundamente desligados entre sí. Las primeras a cargo de geólogos y economistas, han tenido como objetivo principal exportar sin considerar su posible transformación en el país. Por otra -- parte, los químicos se han ocupado poco de conocer -- con detalle, la enorme variedad de minerales de todo tipo que se producen en el país y sus posibilidades de transformación (14).

En Francia el cobalto está considerado como metal -- estratégico, ya que se utiliza para la fabricación -- de aleaciones de fuselages de aviones a reacción (20).

Laura Palomares (19), afirma de acuerdo a lo anterior que México está proporcionando la materia prima con -- la cual las potencias fabrican los artefactos que más tarde son utilizados para masacrar a los pueblos. AL respecto subrayó que la industria bélica del mundo -- está creciendo a una tasa promedio del 3% anual según la Conferencia Para el Desarme; y la explosión arma--mentista ha superado a la explosión demográfica del -- mundo. Así en 1981, se gastaron 650'000 millones de dólares en armamento; en tanto que al comercio mundial correspondieron solo 350 mil millones.

En 1982, el gasto bélico fue de 800 mil millones de --

dólares, mientras que la asistencia financiera para el desarrollo económico y social en todo el mundo, -- apenas fue de 100 mil millones de dólares.

También explica que si no se entiende el cuadro bélico mundial, y el papel que juegan en el los minerales -- estratégicos, es imposible analizar en su dimensión -- exacta la situación de la minería mexicana, misma que en los últimos años ha recibido (no gratuitamente), -- una gran inversión de capital extranjero y un incremento en la asignación de recursos del sector paraestatal. Comentó que la inversión en el sector extractivo obedece a las necesidades de proveedor de insumos a las industrias fundamentales del capital expansionista, como es el caso de la armamentista, aeroespacial y otras, todas vinculadas al concepto de seguridad nacional. De esta manera, México es un motivo de atención especial por su ubicación geográfica, y por su riqueza en minerales.

De esta manera, la licenciada Palomares, comentó que Estados Unidos importa 22 de los 36 minerales, no -- combustible, sin los cuales ninguna sociedad industrializada puede subsistir.

Aunque menor que la europea o japonesa, la dependencia de los Estados Unidos de las importaciones de minerales no combustibles es considerable.

Se le considera un asunto de la más alta prioridad -- para el bienestar económico y la seguridad nacional -- en tiempos de guerra. Estados Unidos importa 100% de, mica, estroncio y titanio; 98% de manganeso, 96% del tántalo, 93% de la bauxita y alúmina, 90% de cromo, 90% de cobalto, 89% de los metales del grupo de platino, 85% de los asbestos, 91% del estaño, 77% del ---

niquel, 66% de cadmio, 62% de mercurio, 66% de potasio, 62% de zinc, 59% de tungsteno, 56% de oro (20).

La utilización acelerada de los minerales, parte integral de los planes de guerra, se debe a la necesidad de producir masivamente armamentos con mayor resistencia a altas temperaturas y a la corrosión.

Considérese por ejemplo que cada motor de turborreactión F-100 de la Compañía Pratt y Whitney, utilizados en los aviones F-15 y F-16, requiere de 5,366 libras de titanio, 1656 libras de cromo, 910 libras de cobalto,

y tres libras de tántalo (20).

La dependencia tecnológica de México (19), se refleja una vez más en el hecho de que son compañías extranjeras quienes han descubierto los yacimientos importantes, tanto de petróleo como de minerales.

La Lic. Palomares indicó que las cifras preliminares de 1978, indican que el valor de la producción nacional, en lo tocante a minería, fue de 24 mil 722 millones de pesos, de los cuales un 92.3%, --- correspondió sólo a ocho productos (plata, zinc, fierro, cobre, azufre, plomo, coque y fluorita), - la plata representó 25% del valor total.

Dijo también, que el Depto. de Estudios Económicos de Banamex, informó que en 1978, la producción minera, sólo representó el 2.5%, del valor de la producción industrial, a pesar de lo cual, contribuyó a compensar el déficit de la balanza comercial del país. Del total de la producción del sector, se exporta alrededor de 40%, y de este porcentaje, casi la mitad va hacia Estados Unidos, que es el mayor comprador, seguido de Gran Bretaña e Italia.

En cuanto al desarrollo centralizado que se da en

las grandes corporaciones mineras, indicó que de las 200 empresas exportadoras que juegan un papel importante en el comercio exterior del país, 109 están -- ubicadas en el Distrito Federal, lo cual representa el 54.5%. El 19.5% se localiza en el Estado de México, el 8.5% en Nuevo León, el 3% en Jalisco y el 14.5% restantes en otros estados.

Esas 200 empresas exportadoras, prosiguió, son casi en su totalidad filiales de matrices extranjeras, -- por lo que representan 200 canales mediante los que se efectúa el saqueo de los recursos de este país.

"Entre 1976 y 1979, el total de los ingresos originados por las inversiones extranjeras directas fue de mil 767 millones de dólares, mientras que fueron remitidos a las centrales de dichas capitales, más de 3 mil 249 millones de dólares por concepto de -- utilidades y regalías.

Tal disparidad se debe, entre otros aspectos, a -- que el capital extranjero invierte sólo una vez, y después de ello sólo obtiene ganancias, en virtud de que la ley no obliga a invertir las utilidades -- en la creación de infraestructura.

Al citar a las empresas más importantes de la in-- dustria minera, mismas que juegan un papel elemental o mejor dicho fundamental en las exportaciones del país, indicó que Industria Peñoles, S.A. de C.V. obtuvo por concepto de exportación en 1982, 13 mil 573 millones de pesos, Grupo Industrial Minera -- México, S.A. DE C.V., obtuvo por el mismo concepto en igual periodo, 6 mil 335.8 millones de pesos; Industrias Nacobre, S.A. de C.V., 280.5 millones; -- Azufrera Panamericana, S.A., 2 mil 445.9 millones;

Compañía Minera Autlán, S.A. de C.V., mil 250 millones; Cfa. Exploradora del Istmo, S.A., 458 millones; La Doninca, S.A. de C.V., 201.8 millones; Zin Nacional, S.A., 164.5 millones y Compañía Occidental Mexicana, S.A. de C.V., 119.4 millones (19).

CAPITULO IV

FUNDAMENTOS TEORICOS

IV.- FUNDAMENTOS TEORICOS

4.1 Extracción por disolventes (21)

En los últimos años se ha incrementado la importancia de los métodos de extracción por disolventes ó extracción líquido-líquido, debido principalmente, a que permiten separaciones selectivas de --- iones mediante el uso de uno o varios agentes complejantes y un disolvente apropiado, aún a nivel de trazas.

Clasificación de los Sistemas de Extracción.

Se han hecho varias clasificaciones de los sistemas de extracción, pero son completamente arbitrarias, dado que estos sistemas pueden ser agrupados en muchas clases, según diferentes criterios. Desde un punto de vista práctico, es muy útil clasificar a los sistemas de acuerdo al tipo de reactivo empleado para lograr la extracción o por las posibilidades de separación.

Desde el punto de vista teórico. Poitrenaud, clasifica a los sistemas de extracción de acuerdo a; si la extracción de las sales minerales es directa, o si se efectúa utilizando compuestos orgánicos de los metales. Pero una clasificación aparentemente más conveniente, teóricamente hablando, es la propuesta por De'Khopkar y Chalmers, --- quienes ordenan los sistemas de extracción en función de los tipos de compuestos químicos que involucran. Esta clasificación es la siguiente:

A. Especies covalentes no cargadas

a) Moléculas simples (como I_2 , $HgCl_2$, RuO_4 , C_6H_5COOH)

b) Quelatos metálicos (como el oxinato de aluminio)

B. Especies Electrovalentes no cargadas

- (Complejos por asociación de iones)

a) Acidos halometálicos (como HFeCl_4)

b) Compuestos amina cuaternaria-complejo aniónico

(como R_3NH^+ , FeCl_4^-)

c) Complejos ester, ácido - metal (como la $(\text{DEHP})_3$)

d) Acidos y sales solvatados :

(como $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ ó $\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{TBP})_2$)

e) Sales no solvatadas (como $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, FeCl_4^-)

NOTA: (DEHP - di-2-etilhexilfosfato; TBP-tributilfosfato).

A continuación se desarrolla un poco de esta clasificación:

A. Especies Covalentes NO Cargadas

a) Moléculas simples.- Son pocas en realidad las moléculas que, como el yodo, halogenuros de mercurio (II), y el tetróxido de rutenio, pueden ser extraídas de una disolución acuosa en disolventes, como tetracloruro de carbono o hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los halogenuros de germanio, arsénico (III), y antimonio (III), también integran esta clase.

b) Quelatos Metálicos.- Algunos compuestos orgánicos solubles, sobre todo en disolventes orgánicos, poseen por un lado un protón móvil reemplazable por un metal, y por otro lado, un grupo donador de electrones.

Estos compuestos forman, con los elementos metá

licos, compuestos cíclicos muy estables llamados --
"quelatos".

Si la carga del ión metálico es neutralizada median-
te un número de ligandos aniónicos necesarios para -
completar el número de coordinación del ión, y si és
te no contiene grupos hidrofílicos o ionógenos en la
periferia, el resultado será un quelato metálico --
mucho más soluble en disolventes orgánicos no pola-
res que en agua, lo cual se traduce en una buena ex-
tracción. La presencia de grupos hidrofílicos ó ionó-
genos, puede causar que el quelato permanezca en fase
acuosa, dependiendo de las condiciones empleadas.

Muchos sistemas de extracción caen dentro de esta --
clasificación. Las β dicetonas, como la acetilacetona,
tenuoil-trifluoracetona, dibenzoilmetano, etc., oximas
y sus derivados, dietilditiocarbamato, piridil-azonaf-
tol, etc., son importantes ejemplos de agentes quela-
tantes útiles en la extracción de cationes metálicos.

B. Especies Electrovalentes NO cargadas

(complejos por asociación de iones)

a) Acidos halometálicos.- Son complejos de iones metá-
licos con halogenuros y protones, los cuales son ex
traídos como ácidos, donde los protones son solvata-
dos por disolventes oxigenados. Las extracciones del
cloruro de fierro (III), por éter, bromuro de indio
por éter ó cloruro de protoactinio por metil-isobu-
til-cetona (MIBK), son ejemplos típicos.

En años pasados, se han hecho muchos trabajos en ex
tracción de ácidos halometálicos. Diamond y Tuck,
han dado un tratamiento excelente para estos siste-
mas.

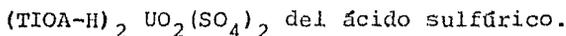
En disolventes de baja constante dieléctrica la ---

especie H^+ , $FeCl_4^-$, tiende a estar agrupada mediante interacciones de dipolos como un par de iones, mientras que en disolventes de alta constante dieléctrica, se tendrá la disociación del ácido tetracloro--férico.

b) Compuestos amina cuaternaria - complejo aniónico. Las aminas de alto peso molecular, que a su vez son fuertemente básicas, como la triiso-octilamina (TIOA), extraen metales mediante la formación de pares de iones con complejos metálicos aniónicos.

El hecho de que las aminas sean compuestos covalentes que se solvatan fácilmente por disolventes orgánicos, favorece la extracción y presenta ventajas sobre los sistemas de ácidos halometálicos.

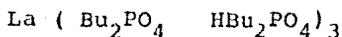
Un ejemplo típico es la extracción del sulfato - de uranilo por la TIOA, como:



Se usa el nombre de intercambio aniónico líquido para determinar este tipo de extracción.

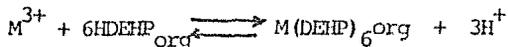
c) Complejos ester ácido-metal.- Esta clase de extracción, es también llamada intercambio catiónico líquido. Los cambiadores catiónicos líquidos, son generalmente ésteres del ácido fosfórico -- mono ó disustituídos, disueltos en diversos disolventes; algunos ejemplos son: los ácidos mono y dibutil-fosfórico, el ácido di(2-etilhexil)-fosfórico, el ácido dinonil-naftalensulfónico, etc. Estos reactivos facilitan la extracción de metales, mediante la formación de complejos con ellos, los cuales pueden estar solvatados por moléculas

adicionales del éster, tal es el caso de:

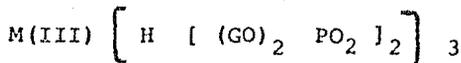


La disociación del ácido en este tipo de ésteres puede ser evitada, por la presencia de un ácido fuerte, en este caso actuarán únicamente como disolventes solvatantes, al igual que el tri-n-butil-fosfato (TBP).

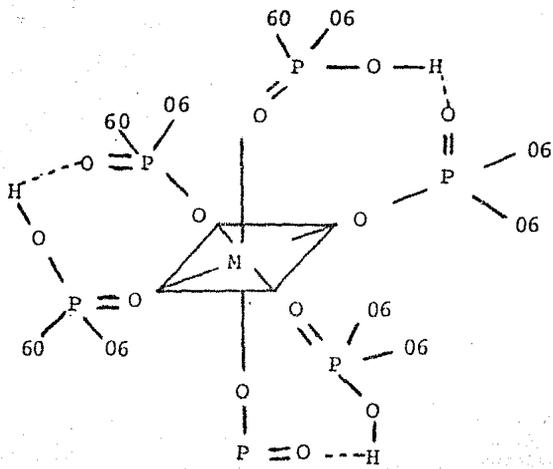
En muchas ocasiones los ésteres del ácido fosfórico se comportan como agentes quelatantes, esto ocurre cuando un metal desplaza al protón de la molécula para dar origen a un quelato cíclico, el anillo se forma por medio de los oxígenos unidos al fósforo. Esto se ejemplifica mediante el equilibrio de extracción de los lantánidos por el ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico:



donde la formación de dímeros, propiedad de los diésteres del ácido fosfórico, permite proponer la siguiente estructura para el compuesto extraído:

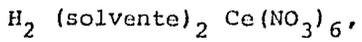


G significa 2-etilhexinio; en la figura siguiente pueden observarse los anillos formados.

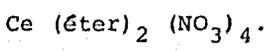


d) Acidos y Sales Solvatados.- Los extrayentes comunes éter etílico y metil-isobutil-cetona (MIBK), contienen oxígeno, el cual tiene carácter básico y puede -- solvatar directamente a protones y átomos metálicos, esto hace posible la extracción, tanto de ácidos -- como de sales.

Se ha reportado la extracción de cerio (IV), mediante el acetato de butilo, éter etílico, éter di-isopropílico y nitrometano. La especie en la fase orgánica es supuestamente:



pero en la fase eterea no se han encontrado protones ionizables acompañando al cerio, por lo cual la especie principal en esta fase orgánica es:



Las extracciones de neptunio, uranio, plutonio y -- varios productos de fisión, por la MIBK a partir de -- soluciones de ácido y nitrato de calcio, siguen el mis -- mo modelo.

Algunos disolventes extraen el ion metálico debido a -- una solvatación primaria, sin embargo; con frecuencia ocurre una solvatación secundaria, algunos ejemplos im -- portantes de disolventes donde se presenta este fenóme -- no son el: tri-n-butil-fosfato (TBP), y los óxidos de trialkilfosfina, los cuales son mucho más básicos que los ésteres y las cetonas. Los extrayentes de carácter más básico, los óxidos de trialkil-fosfina, se aseme -- jan a cambiadores líquidos de aniones, fuertemente bá -- sicos. El óxido de trialkil-fosfina más ampliamente -- usado es el óxido de tri-n-octil-fosfina (TOPO), que -- ha sido empleado en la determinación de titanio, torio, uranio, fierro y molibdeno.

e) Sales No Solvatadas.-- Esta clase comprende a los pa -- res de iones, formados por cationes y aniones gran -- des No solvatados, los cuales se comportan como mo -- léculas covalentes en disolventes inertes. Algunos ejemplos son: La extracción de cesio con tetrafenil borato en nitrobenzeno, iones de metales alcalinos por poliyoduros, fluoruros por tetrafenil-antimonio en tetracloruro de carbono.

El fenómeno de extracción por pares de iones no sol -- vatados, se presenta también en las aminas cuaterna -- rias en medio ácido, las cuales extraen complejos -- aniónicos de metales, pero estos sistemas han sido clasificados anteriormente como intercambiadores -- aniónicos líquidos, lo que demuestra la imposibili -- dad de una clasificación sencilla.

Equilibrio de Extracción.

La extracción por disolventes se basa en la Ley de Distribución de Nernst, que establece que la relación de las actividades en ambas fases de una sustancia distribuida entre dos líquidos inmiscibles (generalmente -- agua y un disolvente orgánico), es constante a presión y temperatura constante, es decir; si se tiene el equilibrio de distribución de un catión metálico M entre la fase acuosa y la fase orgánica:



se puede definir una constante de reparto termodinámica:

$$K_D^O = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (T=\text{constante}) \quad (4.2)$$

en esta expresión, M_{org} representa la actividad del catión M en fase orgánica, y M representa la actividad del catión M en fase acuosa. Por razones de simplificación se omiten las cargas de los iones.

Es posible definir también, desde un punto de vista -- más práctico, la constante de reparto aparente:

$$K'_D = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (4.3)$$

$[M]_{org}$ y $[M]$ representan las concentraciones del catión M en fase orgánica y en fase acuosa, respectivamente.

K'_D está relacionada con la constante termodinámica K_D^O por:

$$K'_D = K_D^O \frac{Y_M}{Y_{Morg}} \quad (4.4)$$

donde $Y_{M_{org}}$ representa el coeficiente de actividad

Molar M en fase orgánica y, Y_M representa el coeficiente de actividad molar de M en fase acuosa, cuando la concentración se expresa en molaridad.

La constante K_D' depende, al igual que K_D^0 , de la temperatura y también, como los coeficientes de actividad, de la fuerza iónica de la solución.

Cuando la fuerza iónica tiende a cero, los coeficientes de actividad tienden a uno y K_D' tiende a ser igual a K_D^0 . Es decir; en soluciones diluidas se pueden confundir actividades y concentraciones.

Por otra parte, se pueden presentar equilibrios adicionales o secundarios, sobre el equilibrio principal de extracción (4.1), esto es debido a que la especie por extraer puede participar en otras reacciones, tanto en la fase acuosa (hidrólisis, formación de complejos, óxido-reducción), como en la fase orgánica (polimerización, asociación y, en algunos disolventes, disociación). Por consiguiente, la especie M puede existir bajo distintas formas en cada una de las dos fases, y la extracción va a depender de las especies puestas en juego en las reacciones secundarias.

Es necesario, entonces; definir otra constante de reparto, que dependerá de las concentraciones analíticas de la sustancia M en ambas fases:

$$D = \frac{[M]_{org} \text{ total}}{[M] \text{ total}} \quad (4.5)$$

La constante D recibe el nombre de constante de reparto condicional δ coeficiente de reparto, y va a variar en -

función de la temperatura, fuerza iónica (al igual que K_D^i), y de la concentración de otras especies que interaccionen con la sustancia M, (H^+ , OH^- , Cl^- , etc).

En la expresión anterior $[M]_{org}$ total y $[M]_{total}$ representan la suma de concentraciones de todas las formas bajo las que existe M en fase orgánica y en fase acuosa, respectivamente.

El tratamiento algebraico de los equilibrios simultáneos se simplifica considerablemente cuando se utilizan los coeficientes de reacciones parásitas, propuestas por Ringbon, los cuales son muy usados en los cálculos de constantes condicionales en complejometría.

Se define α por tanto, como:

$$\alpha = \frac{[M]_{total}}{[M]} \quad (4.6)$$

donde $[M]_{total}$ es la suma de concentraciones de las especies bajo las cuales existe M en una fase y $[M]$ es la concentración de la especie M libre en la misma fase o sea:

$$\alpha_{M(X)} = ([M] + [M] + \dots + [MX_i]) / [M]$$

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_i [X]^i \quad (4.7)$$

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$ son las constantes de formación de los complejos metálicos MX_1, MX_2, \dots, MX_i respectivamente.

es posible obtener una combinación de todos los coeficientes, concernientes a las diferentes especies complejantes:

$$\alpha_M = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(Y)} + \dots + (1-n) \quad (4.8)$$

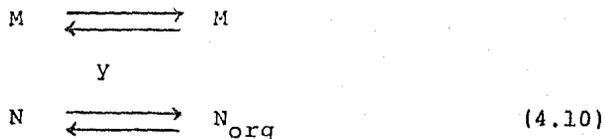
donde n es el número de reacciones secundarias que contribuyen a α_M . Entonces el coeficiente de reparto se expresa de la siguiente manera:

$$D = K'_D \frac{\alpha_M^{\text{org}}}{\alpha_M} \quad (4.9)$$

Observándose que D y K'_D tendrán el mismo valor sólo en caso de no existir reacciones secundarias.

La discusión anterior se refiere a la distribución de un solo soluto, sin embargo; en la práctica frecuentemente se desea separar una sustancia de otra ó de otras; para ello se aprovecha la facilidad de reparto entre dos disolventes.

Si dos sustancias M y N se encuentran, inicialmente, en fase acuosa, y se reparten independientemente entre esta fase, y una fase orgánica, se pueden establecer los siguientes equilibrios:



Con los coeficientes de reparto respectivos:

$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]} \quad \text{y} \quad D_N = \frac{[N]_{\text{org}}}{[N]} \quad (4.11)$$

Se puede definir el factor de separación:

$$F = \frac{D_M}{D_N} \quad (4.12)$$

Cuando se tiene $F = 1$, las sustancias no se pueden separar por extracción. Para una separación completa se--

requiere que:

$$D_M \geq 10^3 \quad \text{y} \quad D_N \leq 10^{-3} \quad (4.13)$$

$$D_M \leq 10^{-3} \quad \text{y} \quad D_N \geq 10^3$$

de tal manera que:

$$F \geq 10^6 \quad \text{o} \quad F \leq 10^{-6} \quad (4.14)$$

Lo anterior es válido cuando se tienen iguales concentraciones de M y N, en la fase acuosa inicial, y volúmenes iguales de fase acuosa y fase orgánica.

Puede observarse, que el soluto al cual corresponda un valor alto de D puede ser separado selectivamente de todos aquellos solutos a los cuales corresponda un valor de D bajo.

Kolthoff, Sandell, Meehan y Bruckestein, definen el factor de separación como:

$$F = \frac{R_M}{R_N} \quad (4.15)$$

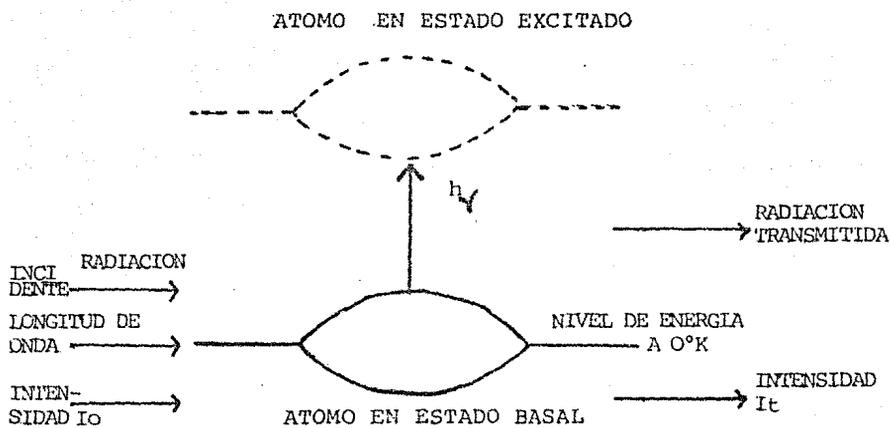
donde R_M y R_N son los factores de recuperación de las sustancias M y N, respectivamente. Para una separación completa, en este caso, se requiere que:

$$R_M \approx 1 \quad \text{y} \quad R_N \approx 0 \quad (4.16)$$

$$R_m \approx 0 \quad \text{y} \quad R_N \approx 1$$

4.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (22)

Desde los primeros instrumentos de absorción atómica, el alcance de la técnica se ha extendido hasta cubrir 67 elementos. La mayoría de estos pueden ser detectados a nivel de trazas aún en presencia de otros elementos que se encuentren en concentraciones mucho mayores. Para algunas determinaciones los límites de detección en un intervalo de partes por billión son buenos de acuerdo a la sensibilidad de los modernos instrumentos. La espectroscopía de absorción atómica, ha sido una de las técnicas preferidas para el análisis de mezclas complejas. La técnica es tan específica que las separaciones químicas son raramente necesarias, por otra parte; las interferencias espectrales complejas que limitan la aplicación de las técnicas de espectroscopía de emisión de flama, se encuentran raramente en la absorción atómica. La técnica se basa en la absorción de energía por los electrones de valencia de los átomos en estado basal. Consecuentemente las interferencias más comunes son causadas por procesos químicos y físicos que inhiben la formación de átomos en estado basal en la flama. Tales interferencias son comunes a todas las técnicas de espectroscopía de flama y frecuentemente, pueden ser minimizadas o eliminadas por elección cuidadosa, del tipo de flama. Considerese el sistema elustrado.



La intensidad de la radiación transmitida puede ser representada por la ley de Beer-Lambert.

$$I_t = I_0 e^{-K'cl}$$

donde I_0 = intensidad de la radiación incidente

I_t = intensidad de la radiación transmitida

K' = coeficiente de absorción a la longitud de onda.

c = concentración de los átomos absorbidos.

l = longitud del paso de absorción.

entonces:

$$\text{Log}_{10} \frac{I_0}{I_t} = K'cl = \text{absorbancia}$$

esto es, la absorbancia es proporcional a la concentración para una longitud de paso de absorción, dada a cualquier longitud, de onda dada.

En aplicaciones prácticas de la espectroscopia de absorción atómica, es innecesario determinar los valores de la constante K y la longitud de paso de absorción l . Debido a que la relación entre la absorbancia y la concentración es lineal, sólo es necesario comparar la absorbancia de estándares conocidos con los de la muestra, y calcular o graficar los resultados para obtener la concentración de dicha muestra.

Las mediciones de absorción atómica, pueden estar sujetas, a las siguientes interferencias:

- 1.- Efecto de matriz, que puede contener una gran variedad de sustancias interferentes.
- 2.- Interferencias químicas que afectan el número de átomos formados en la flama.

3.- Absorción no atómica debido a moléculas sin disociar

1.- Efectos de Matriz.

- a) Los resultados incorrectos son comunmente causados - por precipitación del elemento de interés, ejemplos: La hidrólisis del silicón y los compuestos de estaño y la formación de cloruros insolubles, y sulfatos.
- b) Para un flujo dado de gas soporte, la cantidad de -- muestra aspirada por el nebulizador, y la proporción que penetra a la flama, dependen de las propiedades físicas de la solución (viscosidad, tensión superficial, densidad y presión de vapor del solvente). Para evitar las diferencias en la cantidad de mues-- tra y estándar que penetran en la flama, es necesaa-- rio, que las propiedades físicas de la muestra, y el estándar, sean lo más parecidas posibles. Si esto no es posible, se puede emplear el método de adiciones estándar.

2.- Interferencias Químicas.

La formación de átomos en estado basal, puede ser inhibida por dos formas generales, de interferencias químicas. Estas son:

- a) Disociación incompleta de los compuestos.
- b) Ionización

a) Disociación Incompleta de los Compuestos.- La forma más común de esta interferencia, es la formación en flama de compuestos refractarios tales como el fosfato de calcio y el fluoro tantalato de potasio. Tales interferencias forman compuestos que no están completamente disociados a la temperatura de la flama, y por tanto, previenen la formación de átomos en estado basal neutro. Si las interferencias que están preo

sentes no pueden ser compensadas entonces, se recomienda:

- Uso de una temperatura mayor de la flama. Cuando los compuestos son disociados insuficientemente - en las flamas frías, una flama de alta temperatura como la de acetileno-óxido nitroso, puede frecuentemente proporcionar la suficiente energía -- térmica para causar la completa disociación, por ejemplo las interferencias de calcio sobre aluminio, pueden quitarse por el uso de una flama de acetileno-óxido nitroso, para disociar el aluminato de calcio refractario encontrado en las flamas frías.
- Extraer el Elemento a Analizar. Cuando las interferencias toman proporciones serias, es posible - algunas veces extraer el elemento a analizar con un solvente orgánico. Cuando se escoge un agente quelatante, es innecesario garantizar la alta selectividad; sólo es necesario asegurar que el interferente y el elemento a analizar están separados.
- Extracción del Interferente.- Es también posible quitar el interferente por extracción con solventes orgánicos de la solución. Una extracción específica y cuantitativa no siempre es necesaria.
- Uso de Agentes de Liberación. La formación de algunos compuestos refractarios, se puede prevenir por la adición de un exceso de otro elemento que se combina con el interferente de manera selectiva. Esto puede quitar la interferencia.

b) Ionización

Altas temperaturas de flama tales como aire-aceti

leno ó acetileno óxido nitroso, pueden causar una ionización apreciable del elemento a analizar. Los metales alcalinos y alcalinotérreos son más susceptibles a la ionización que los elementos de transición.

Para controlar la ionización del elemento a analizar, es necesario adicionar un cátion que tenga un potencial de ionización más bajo que el elemento a analizar. La adición de elementos fácilmente ionizables como el sodio, potasio, cesio a concentraciones entre 2000 y 5000 microgramos/ml., crea un exceso de electrones en la flama y suprime efectivamente la ionización del elemento a analizar.

3.- Absorción NO Atómica.

A altas concentraciones, la absorción no atómica puede ser causada por la presencia de moléculas en el paso óptico. Cada molécula absorbe una banda característica y la absorción no atómica, ocurre cuando esta banda característica coincide con la línea de absorción atómica. Generalmente el grado de absorción no atómica se incrementa cuando la longitud de onda decrece y decrecerá cuando la concentración molecular se reduce.

Este tipo de interferencias, frecuentemente puede ser eliminada por operación a una mayor longitud de onda o por uso de flamas de mayor temperatura, para facilitar la disociación de las especies moleculares.

CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL

RESULTADOS Y DISCUSION

V.- PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSION.

1.- Determinación cualitativa de los sistemas de extracción.

1.1 Procedimiento.

Con la finalidad de estudiar posibles sistemas de extracción del cobalto, se decidió emplear - varios reactivos industriales:

Farmín C
Farmín T
Farmín HT
Farmín O
Diamín C
Diamín T
Diamín O
Sanisol CR-80?
Tetraamin T
Tributil Fosfato (TBP)

El TBP, se agotó en el país, razón por la cual se - sustituyó por el trioctil fosfato (TOP).

Se procedió a realizar pruebas de solubilidad de -- las diferentes aminas en los siguientes disolventes:

Agua
Tetracloruro de carbono
Hexano
Cloroformo
Diclorometano
Propanol
Isobutanol
Benceno

Para realizar dichas pruebas, se pesó 1 gr., de amina y se adicionaron 15 ml. de solvente.

Se estudió la posible formación de emulsiones, poniendo el sistema amina-disolvente en contacto con una fase -- acuosa y agitando fuertemente, durante tres minutos. Posteriormente, se verificó la existencia de complejos coloridos de cobalto (2^+), con los extractantes elegi-- dos, para ello se colocaron 33.43 ppm de Co^{2+} en 20 ml. de agua en contacto con las fases orgánicas conteniendo los diferentes reactivos de extracción al 8%.

Dada la alta solubilidad del TOP en hexano, y además de bido a la facilidad de purificación se decidió emplear este disolvente.

1.2 Resultados

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1, sólo para algunas aminas, debido a que las -- otras aminas no sirvieron para los fines del presen-- te trabajo.

1.3 Discusión.

De acuerdo a los resultados obtenidos se descarta el uso de los sistemas:

SISTEMA	CAUSA
Famín C con todos los solventes estudiados	No hay extracción
Diamín O todos los solventes estudiados. (a excepción del isobutanol).	No hay extracción
Diamín C todos los solventes estudiados. (a excepción del isobutanol)	No hay extracción
Diamín T todos los solventes estudiados. (a excepción del isobutanol)	No. hay extracción
Tetramín T todos los solventes estudiados.	No hay extracción

En el caso de las aminas Diamín O, Diamín C, Diamín T con el alcohol isobutílico, los tres sistemas tuvieron un -- comportamiento parecido debido a sus características si-- milares, por lo tanto se decidió estudiar sólo uno de --

ellos.

Se eligieron, para continuar con el estudio los siguientes sistemas:

Diamfn C en isobutanol

y

Trioctilfosfato en hexano

Tabla 5.1 Resultados Obtenidos

Amina	Farmfn C			Diamfn O			Diamfn C			Diamfn T			Tetramin T		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Solvente	±	-	-	±	-	-	±	-	-	±	-	-	±	-	-
Agua	±	-	-	±	-	-	±	-	-	±	-	-	±	-	-
CCl ₄	+	no	no	+	si	no	+	si	no	+	poco	no	±	si	no
Hexano	+	poco	poco	+	si	no	±	si	no	±	poco	no	±	poco	no
CHCl ₃	+	no	no	+	si	no	+	si	no	+	poco	no	+	si	no
CH ₂ Cl ₂	+	no	no	+	si	no	+	poco	no	+	poco	no	+	si	no
Propanol	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
Isobutanol	+	si	no	+	no	si	+	no	si	+	no	si	+	poco	poco
Benceno	+	si	no	+	si	no	+	si	no	+	si	no	+	si	no

Trioctilfosfato

Solvente	A	B	C
Agua	-	-	-
Hexano	+	no	si

NOTA: A = solubilidad
 B = emulsificación
 C = extracción de cobalto
 - = Indeterminado

2.- Trazo de las curvas %R = f (pH).

2.1 Procedimiento

2.1.1 Extracción de Co^{2+} con amina en isobutanol.

Para el trazo de las curvas %R = f(pH), se colocaron en embudos de separación de 60 ml.:

20 ml. de soluciones acuosas, previamente saturadas con isobutanol, conteniendo 25 ppm de cobalto (como nitrato), a las cuales se les varió el pH mediante la adición de NaOH 1M ó de HCl 1M según el caso, en contacto con 20 ml. de solución de amina 1.48 M en isobutanol previamente saturado de agua, de tal manera que los volúmenes de fase acuosa y fase orgánica permanecieran constantes. Los embudos se agitaron durante un tiempo de tres minutos y se permitió que las fases se separaran.

Se midió potenciométricamente el pH de la fase acuosa en el equilibrio, se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica las cantidades residuales de cobalto (2^+), en esa fase. Por diferencia se dedujo la cantidad de Co^{2+} extraída en la fase orgánica.

Se observó la formación de emulsiones difíciles de romper (pH = 10).

El rendimiento de extracción se dedujo a partir del cociente de las milimoles de Co^{2+} en fase orgánica entre las milimoles totales de Co^{2+} .

2.1.2 Extracción de Co^{2+} con TOP en hexano.

Para el trazo de las curvas %R = f(pH), se colocaron en embudo de separación: 15 ml. de fases acuosas conteniendo cantidades constantes-

de Co^{2+} (33.43 ppm), como nitrato de cobalto, a las cuales se les varió el pH mediante adiciones de NaOH 1M ó de HCl 1M, según el caso, en contacto con 15 ml de fase orgánica conteniendo al TOP en -- hexano; se agitaron durante un tiempo de cinco minutos, y se permitió que las fases se separaran.

Se verificó que los volúmenes de las fases acuosa y orgánica, permanecieran constantes y entonces se procedió a medir potenciométricamente el pH de las fases acuosas en el equilibrio. Posteriormente se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica el contenido de Co^{2+} que permanecía en la fase acuosa. Por diferencia se dedujo el Co^{2+} extraído en la fase orgánica.

El rendimiento de extracción se dedujo a partir del cociente de las milimoles de Co^{2+} en fase orgánica entre las milimoles totales de Co^{2+} .

Se repitió el procedimiento descrito, cambiando las concentraciones de TOP, usando las siguientes:

$$3.8 \times 10^{-2} \text{M}, 9.5 \times 10^{-2} \text{M}, 1.89 \times 10^{-1} \text{M}, \\ 2.85 \times 10^{-1} \text{M}.$$

2.2. Resultados

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas: 5.2 a 5.6, y en las figuras 5.1 a 5.5.

2.3. Discusión.

Para la amina Diamín C, de concentración 1.48 M en alcohol isobutílico, se observó un rendimiento de extracción alto para el cobalto (72 - 98%), a pH de la fase acuosa comprendidos entre 11.5 y 13.8. Por debajo de pH = 11.5 se tuvieron problemas de --

emulsión; a valores de pH, mayores a 13.8 la formación del precipitado de hidróxido de cobalto impidió la extracción.

La dificultad que representa trabajar con el alcohol isobutílico, condujo a probar el sistema TOP-hexano.

Para el sistema de extracción formado por el TOP en hexano, se puede observar un rendimiento constante entre 42 y 52%, cuando el pH de la disolución, en el equilibrio, se encuentra en medio ácidos ($0 < \text{pH} < 6.5$).

En valores de pH comprendidos entre 7 y 10, se observa un aumento del rendimiento de la extracción hasta alcanzar el máximo cuando $9 < \text{pH} < 10.5$.

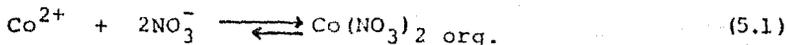
A valores altos de pH (mayores a 10.5), se observó la formación del precipitado de hidróxido de cobalto.

Se puede apreciar una independencia del rendimiento de extracción, en función de la concentración de TOP en fase orgánica, para medios ácidos.

De acuerdo al diagrama del cobalto en medio acuoso (fig. 5.6), se aprecia el predominio en solución de Co^{2+} para valores de $\text{pH} < 8.9$; de $\text{Co}(\text{OH})^+$ para $8.9 < \text{pH} < 11.4$ y de $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ para $\text{pH} > 11.4$.

Los resultados anteriores conducen a pensar en equilibrios de reparto, para el cobalto, donde el reactivo de extracción (TOP), actúa exclusivamente como especie solvatante sin intervenir completamente en los equilibrios. Esto se debe a la independencia que muestra la extracción, con respecto a la concentración de TOP en fase orgánica; se propone entonces, de acuerdo a lo mencionado:

Para pH < 8.9.



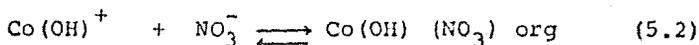
con:

$$K_{D1} = \frac{[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]_{\text{org.}}}{[\text{Co}^{2+}][\text{NO}_3^-]}$$

donde:

$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]_{\text{org}}$ representa la concentración de la especie extraída, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, en la fase orgánica y $[\text{Co}^{2+}]$ y $[\text{NO}_3^-]$ representan las concentraciones de los iones Co^{2+} y NO_3^- en fase acuosa, respectivamente.

Para 8.9 pH 11.4.



con:

$$K_{D2} = \frac{[\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)]_{\text{org.}}}{[\text{Co}(\text{OH})^+][\text{NO}_3^-]}$$

Donde $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)]_{\text{org}}$ representa la concentración de la especie extraída $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, en la fase orgánica y $[\text{Co}(\text{OH})^+]$ representa la concentración de $\text{Co}(\text{OH})^+$ en la fase acuosa.

La formación de la especie $\text{Co}(\text{OH})^+$, la cual establece un equilibrio ácido-base con Co^{2+} , justifica la dependencia del rendimiento de la extracción con respecto al pH; ya que R% aumenta a valores de pH próximos a 8.9 en todas las experiencias.

Los resultados obtenidos, permiten afirmar que el equilibrio 5.2 se ve más favorecido que el equilibrio 5.1.

Se recomienda realizar la extracción de Co (33.4 ppm) con TOP $9.5 \times 10^{-2} \text{M}$ (5%), en hexano controlando el pH de la fase acuosa entre 9 y 10.

No se evaluó K_D experimentalmente, debido a que no es objetivo de este trabajo el estudiar el reparto existente, sino el que se verifique la extracción.

Tabla 5.2 Resultados de las Soluciones -
Extraídas con DIAMIN C (1.48 M).

Solución	pH	ppm de Co	%R
1	11.55	6.92	72.32
2	11.75	2.81	88.76
3	11.95	2.25	91.00
4	12.08	1.02	95.92
5	13.20	0.54	97.84
6	13.80	1.99	92.04
7	11.30	5.61	77.56

NOTA: ppm de Co = Concentración de cobalto en fase
acuosa al equilibrio.

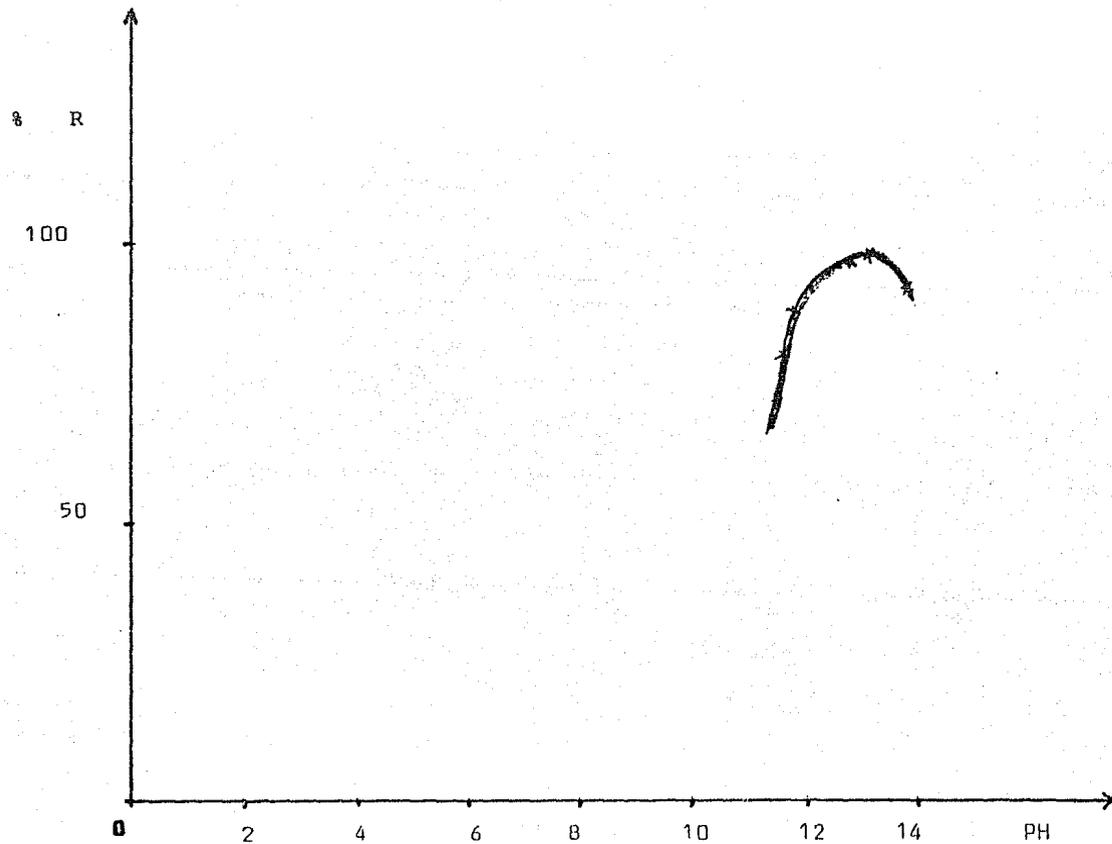


Fig.5.1.- Gráfica % R vs PH de DIAMIN C (1.48M)

Tabla 5.3 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP (3.8×10^{-2}).

Solución	pH	ppm de Co	% R
1	3.98	17.41	47.92
2	2.07	17.35	48.10
3	1.76	17.15	48.69
4	1.57	17.77	46.84
5	9.43	4.85	85.49
6	8.26	15.39	53.96
7	11.04	0	100
8	1.73	17.85	46.60
9	7.34	15.10	54.83
10	7.40	15.30	54.23
11	4.05	17.55	47.20
12	6.20	15.80	52.60

NOTA: ppm de Co = concentración de cobalto en fase acuosa al equilibrio.

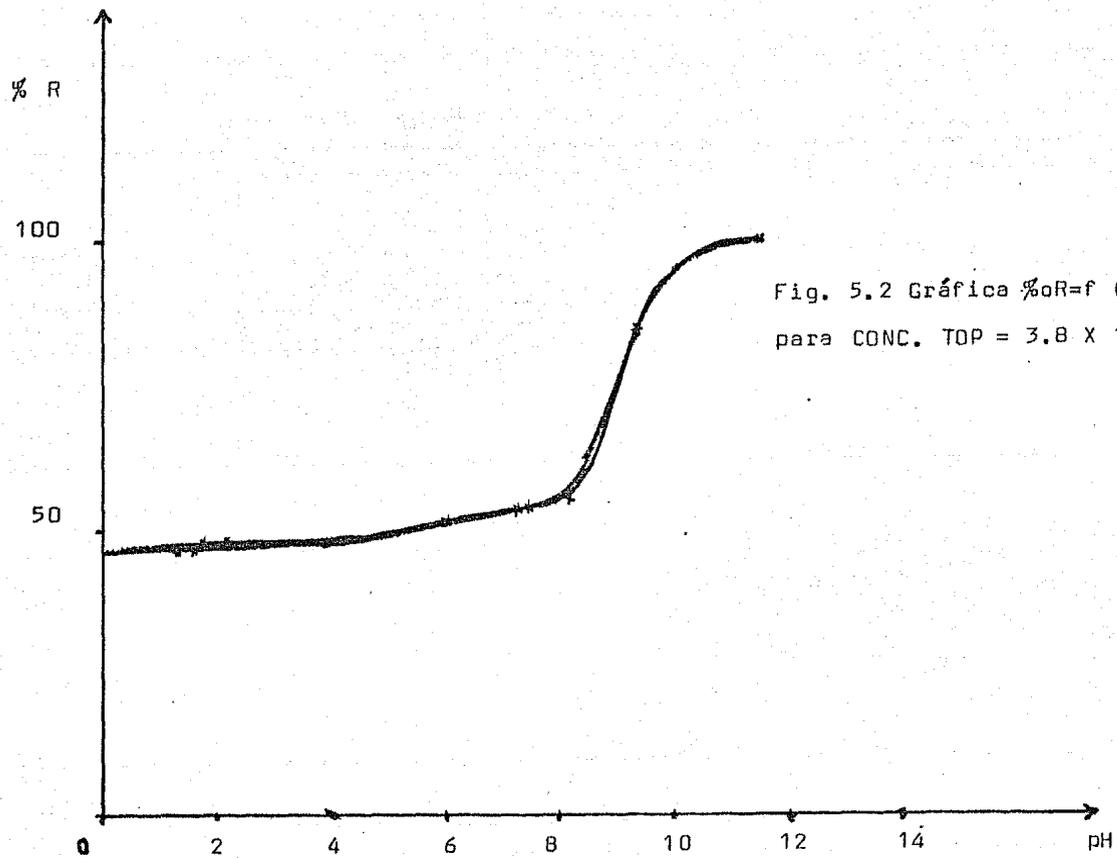


Fig. 5.2 Gráfica %oR=f (pH)
para CONC. TOP = 3.8×10^{-2} M

Tabla 5.4 Resultados de las soluciones Extraídas con TOP (9.5×10^{-2}).

Soluciones	pH	ppm de Co .	% R
1	0.86	18.13	45.77
2	10.02	0.09	99.72
3	1.50	18,39	44.99
4	1.65	18.09	45.89
5	7.01	15.25	54.38
6	3.98	17,25	48.40
7	4.40	17.98	46.20
8	6.24	15.82	52.68
9	7.49	15.60	53.34
10	8.80	6.14	81.63
11	0.70	18.48	44.72
12	7.75	12.51	62.57
13	8.57	7.08	78.82
14	10.54	0	100

NOTA: ppm de Co = concentración de cobalto en fase acuosa al equilibrio.

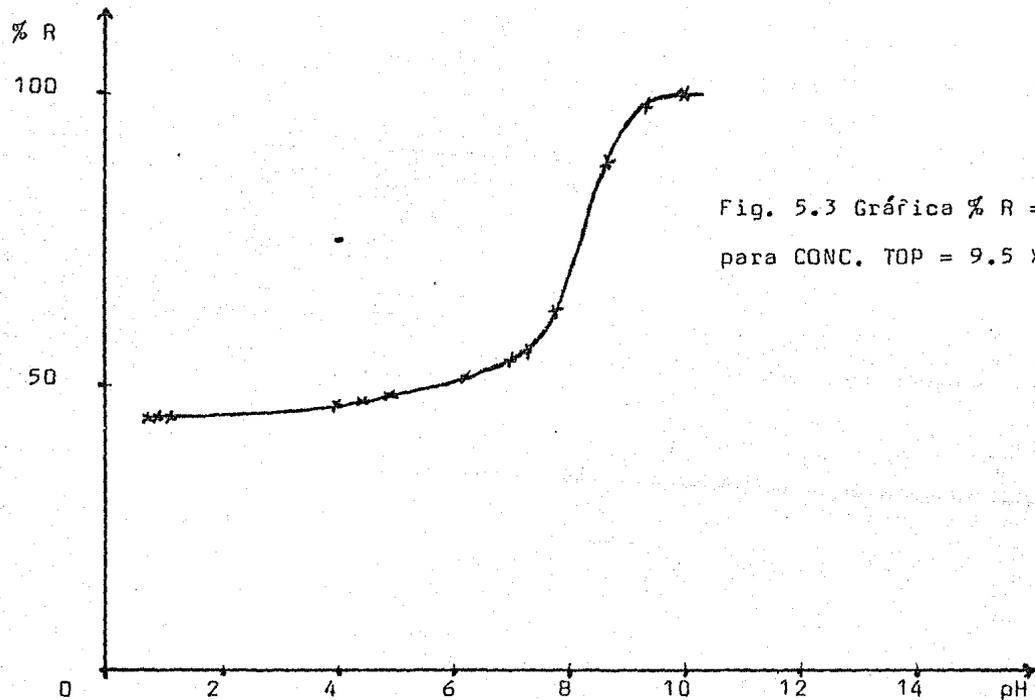


Fig. 5.3 Gráfica % R = f (pH)
para CONC. TOP = $9.5 \times 10^{-2}M$

Tabla 5.5 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP (1.89×10^{-1}).

Soluciones	pH	ppm de Co	% R
1	1.12	16.80	49.75
2	6.98	13.60	59.32
3	7.82	6.73	79.87
4	6.75	14.10	57.82
5	1.90	16.73	49.96
6	1.69	17.19	48.50
7	3.52	16.94	49.33
8	6.27	16.56	50.46
9	8.25	4.90	85.34
10	11.16	2.44	92.70
11	1.45	16.61	50.31
12	0.85	16.89	49.48
13	0.05	16.76	49.87
14	1.85	17.20	48.55

NOTA: ppm de Co = concentración de cobalto en fase acuosa al equilibrio.

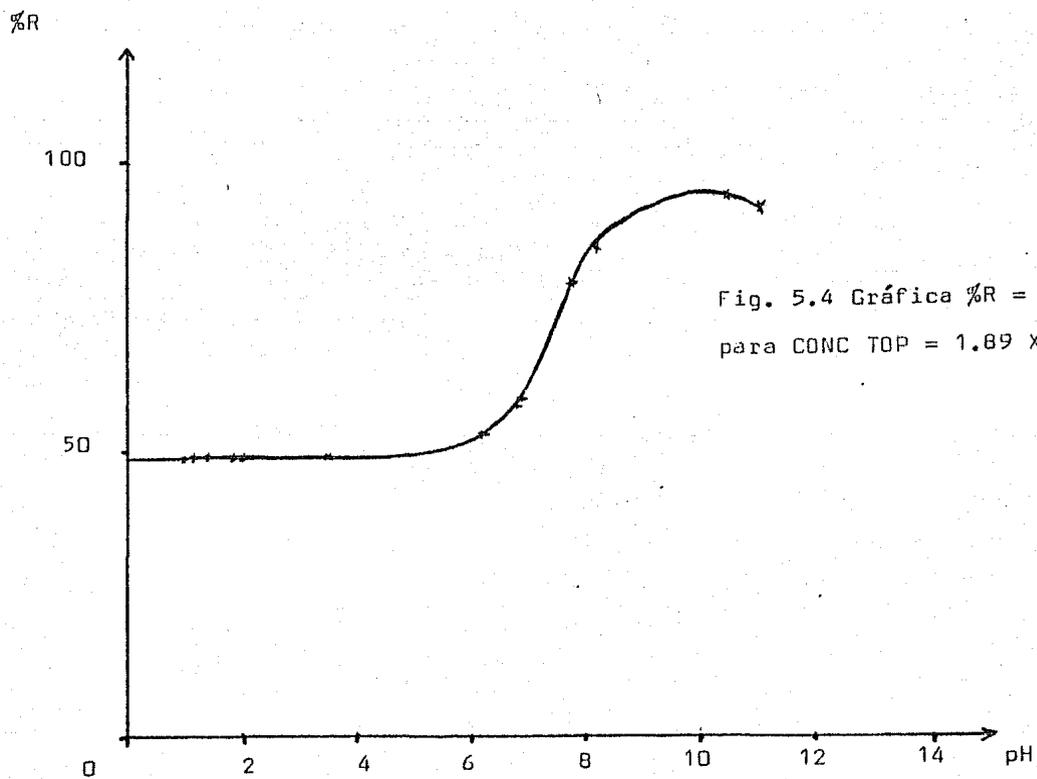


Fig. 5.4 Gráfica %R = f (pH)
para CONC TOP = $1.89 \times 10^{-1}M$

Tabla 5.6 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP ($2.85 \times 10^{-1}M$).

Solución	pH	ppm de Co	% R
1	2.10	18.87	43.55
2	0.87	19.37	42.05
3	1.15	18.50	44.66
4	1.63	18.63	44.27
5	6.28	18.02	46.06
6	7.89	4.12	87.65
7	6.55	13.24	60.39
8	6.70	14.82	55.66
9	3.77	19.09	42.89
10	4.05	19.39	41.98
11	3.92	19.63	41.28
12	7.05	8.91	73.32
13	7.76	5.37	83.94
14	8.64	2.20	93.42
15	8.85	1.59	95.23
16	8.90	1.01	96.98
17	9.63	1.30	96.11
18	8.32	2.79	91.64

NOTA: ppm de Co = concentración de cobalto en fase acuosa al equilibrio.

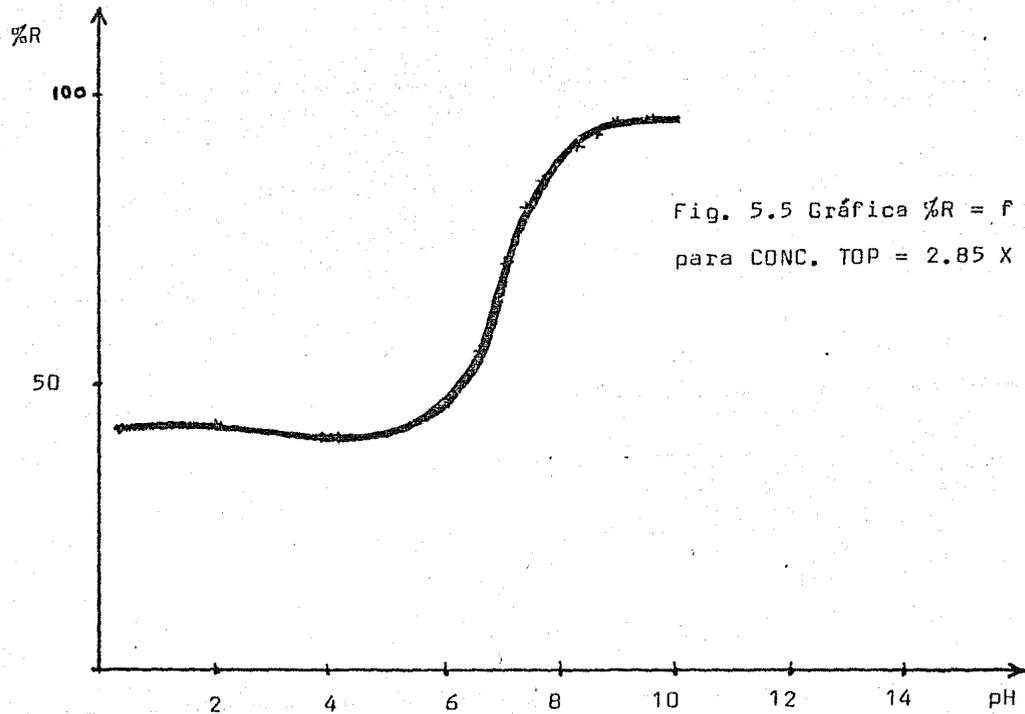
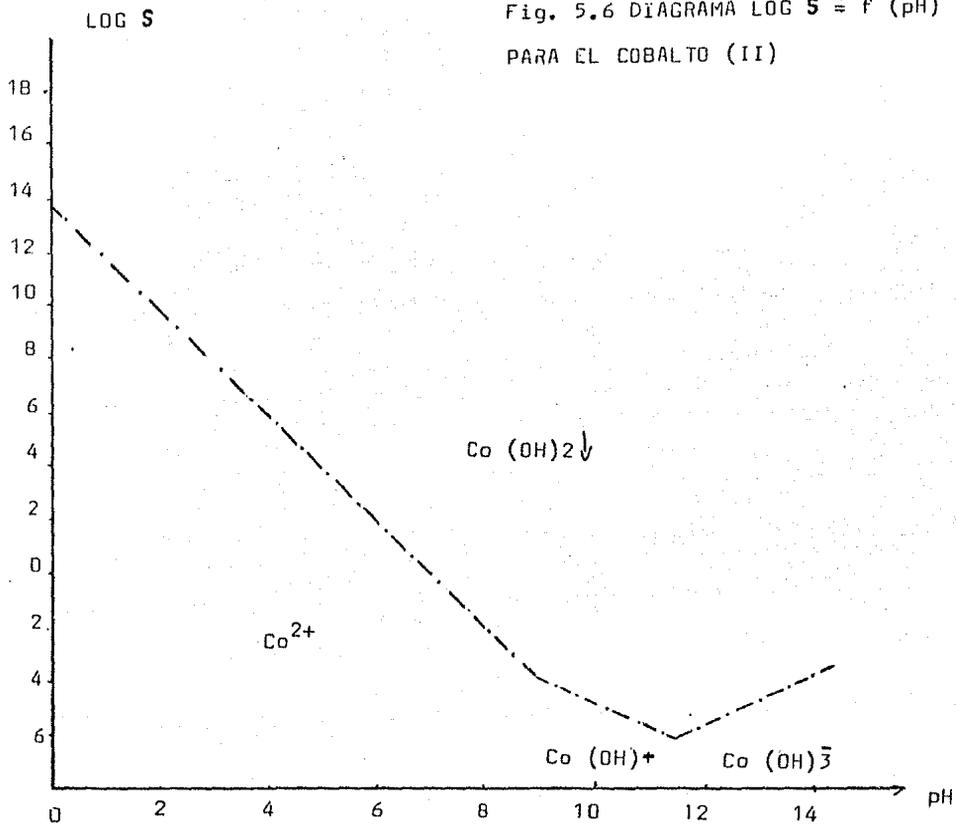


Fig. 5.5 Gráfica %R = f (pH)
para CONC. TOP = $2.85 \times 10^{-1}M$

Fig. 5.6 DIAGRAMA LOG S = f (pH)
PARA EL COBALTO (II)



3.- Trazo de las Curvas $\log D = f(\text{pH})$.

3.1 Procedimiento.

En base a los resultados mostrados en el inciso 2.2, se obtuvieron los valores de D de acuerdo a:

$$D = \frac{R\%}{100 - R\%}$$

Los valores de $\log D$ se calcularon de la siguiente ecuación:

$$\log D = \log R\% - \log (100 - R\%)$$

3.2 Resultados.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.7 a 5.10, y en las figuras 5.7 a 5.10.

3.3 Discusión.

Para todas las concentraciones de TOP empleadas - en la extracción de cobalto, se puede observar -- que el $\log D$ no presenta variación a pH ácidos -- sino que se mantiene cercano a cero, lo que implica valores D próximos a 1 con un rendimiento de extracción del 50%. A pH mayores, se observa un - incremento de $\log D = f(\text{pH})$, debido al aumento - del rendimiento de extracción.

Lo anterior está de acuerdo con lo planteado en - el inciso 2.3.

Tabla 5.7 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP ($3.8 \times 10^{-2}M$).

Solución	pH	D	log D
1	3.98	0.92	- 0.04
2	2.07	0.93	- 0.03
3	1.76	0.95	- 0.02
4	1.57	0.88	- 0.05
5	3.61	1.17	0.07
6	9.43	5.89	0.77
7	8.26	1.17	0.07
8	8.45	1.07	0.03
9	1.73	0.87	- 0.06
10	7.34	1.21	0.08
11	7.40	1.18	0.07
12	4.05	0.89	- 0.05
13	6.20	1.11	0.05

84

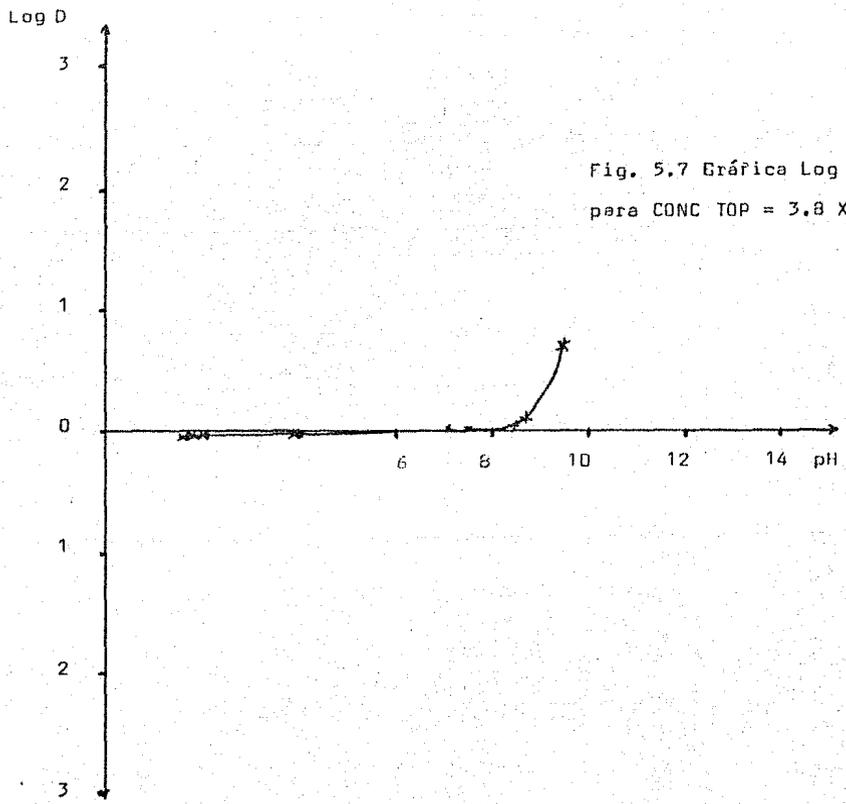


Fig. 5.7 Gráfica Log D = f (pH)
para CONC TOP = $3.8 \times 10^{-2}M$.

Tabla 5.8 Resultados de las Soluciones extraídas con TOP ($9.5 \times 10^{-2}M$)

Solución	pH	D	log D
1	2.08	0.90	-0.04
2	0.86	0.84	-0.07
3	7.35	1.19	0.07
4	8.95	--	--
5	1.50	0.81	-0.08
6	1.65	0.85	-0.07
7	6.15	1.46	0.16
8	6.01	1.19	0.08
9	12.30	--	--
10	4.05	0.89	-0.05
11	12.07	--	--
12	12.13	--	--
13	11.80	--	--
14	3.98	0.96	-0.03
15	4.40	0.86	-0.07
16	6.24	1.11	0.05
17	8.80	4.44	0.65
18	0.70	0.81	-0.09
19	7.75	1.67	0.22
20	12.75	--	--
21	9.32	--	--
22	10.54	--	--

Log D

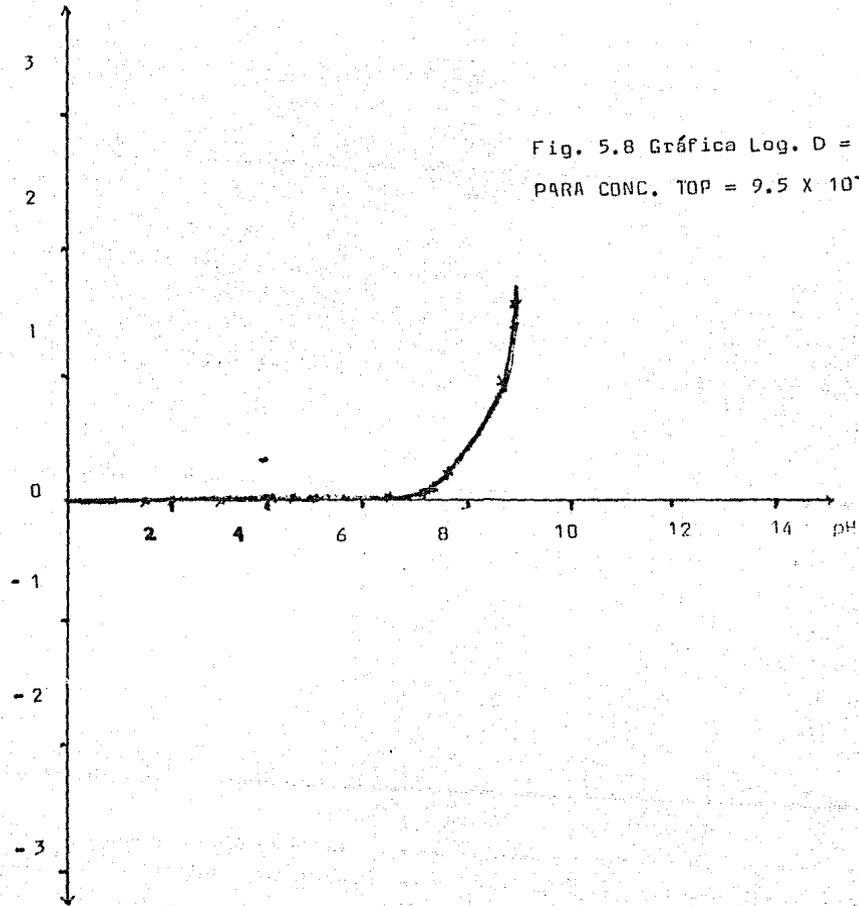


Fig. 5.8 Gráfica Log. D = f (pH)

PARA CONC. TOP = $9.5 \times 10^{-2}M$

Tabla 5.9 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP ($1.89 \times 10^{-1} M$).

Solución	pH	D	log D
1	2.23	0.65	-0.19
2	1.12	0.99	0.00
3	12.30	20.83	1.32
4	6.98	1.46	0.16
5	7.82	3.97	0.60
6	10.41	21.73	1.34
7	4.21	1.13	0.05
8	6.75	1.37	0.14
9	5.16	0.86	-0.07
10	0.90	0.88	-0.06
11	2.15	0.72	-0.14
12	1.90	1.00	0.00
13	1.69	0.94	-0.03
14	3.52	0.97	-0.01
15	6.27	1.02	0.01
16	6.94	1.06	0.03
17	8.25	5.82	0.76
18	9.23	9.96	1.00
19	12.20	45.51	1.66
20	12.46	--	--
21	12.59	--	--
22	0.05	0.99	-0.01

Log D

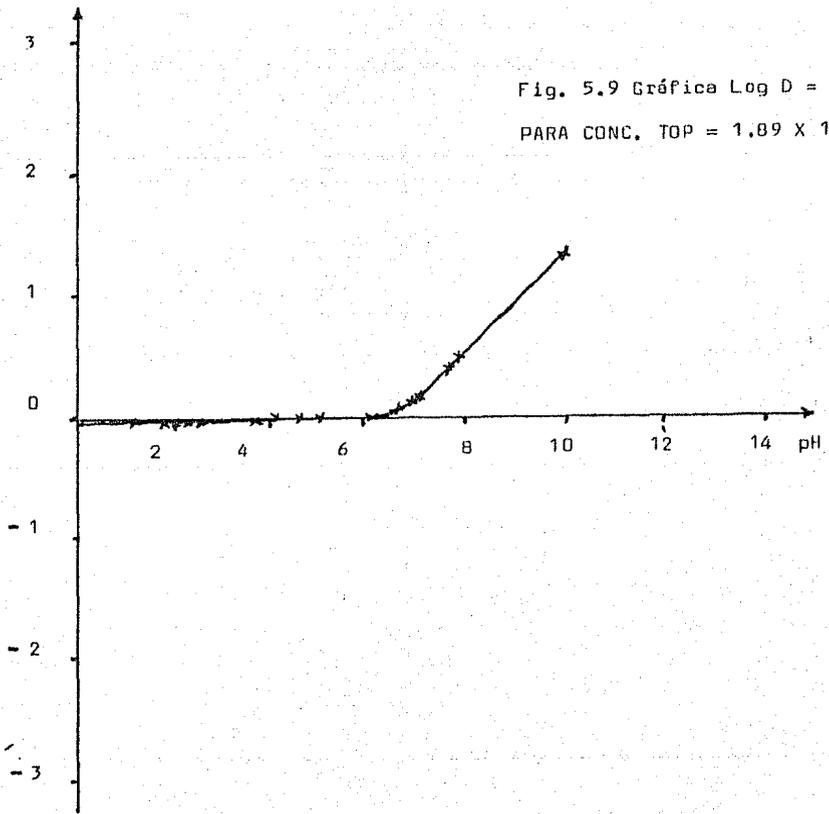


Fig. 5.9 Gráfica Log D = f (pH)

PARA CONC. TOP = $1.89 \times 10^{-1}M$

Tabla 5.10 Resultados de las Soluciones Extraídas con TOP ($2.85 \times 10^{-1}M$)

Solución	pH	D	log D
1	2.10	0.77	-0.11
2	0.87	0.73	-0.14
3	13.31	--	--
4	1.63	0.79	-0.10
5	11.79	--	--
6	6.28	0.85	-0.07
7	12.00	--	--
8	11.83	--	--
9	6.80	1.03	0.01
10	3.77	0.75	-0.12
11	4.05	0.72	-0.14
12	3.92	0.70	-0.15
13	7.05	2.75	0.44
14	7.76	5.23	0.72
15	8.64	14.20	1.15
16	8.85	19.96	1.30
17	8.32	10.97	1.04

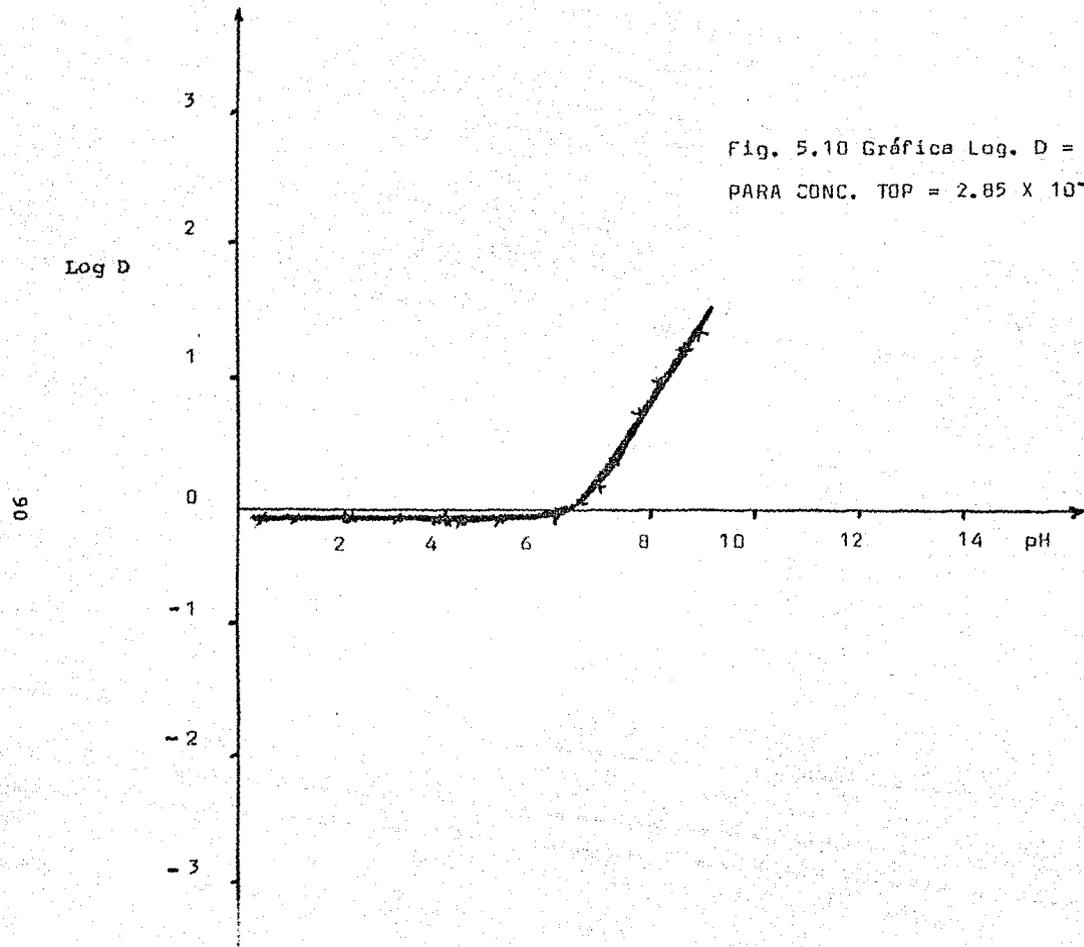


Fig. 5.10 Gráfica Log. D = f (pH)

PARA CONC. TOP = $2.85 \times 10^{-1}M$

4.- Trazos de las curvas $\log D = f [\text{TOP}]$

4.1 Procedimiento

Se tomaron los valores de $\log D$ de la parte 3.2 de este capítulo y se graficaron contra las diferentes concentraciones de TOP utilizadas a -- varios valores de pH (2, 5, 7, 8 y 9).

4.2 Resultados.

Los resultados obtenidos de $\log D$ contra concentración de TOP, se muestran en la Tabla 5.11 y fig. 5.11.

4.3 Discusión.

A pH ácidos el $\log D$ permanece constante para -- todo el intervalo de concentraciones de TOP, tomando valores cercanos a 0 lo que equivale a -- rendimientos de extracción aproximadamente del 50%, como se mencionó en 3.3.

A pH básicos (8 y 9), se observa un aumento de $\log D$ para las soluciones más concentradas de -- TOP, lo que significa rendimiento de extracción más altos.

A pH=7 $\log D$ permanece constante en 0.15 en el - intervalo de concentraciones estudiadas.

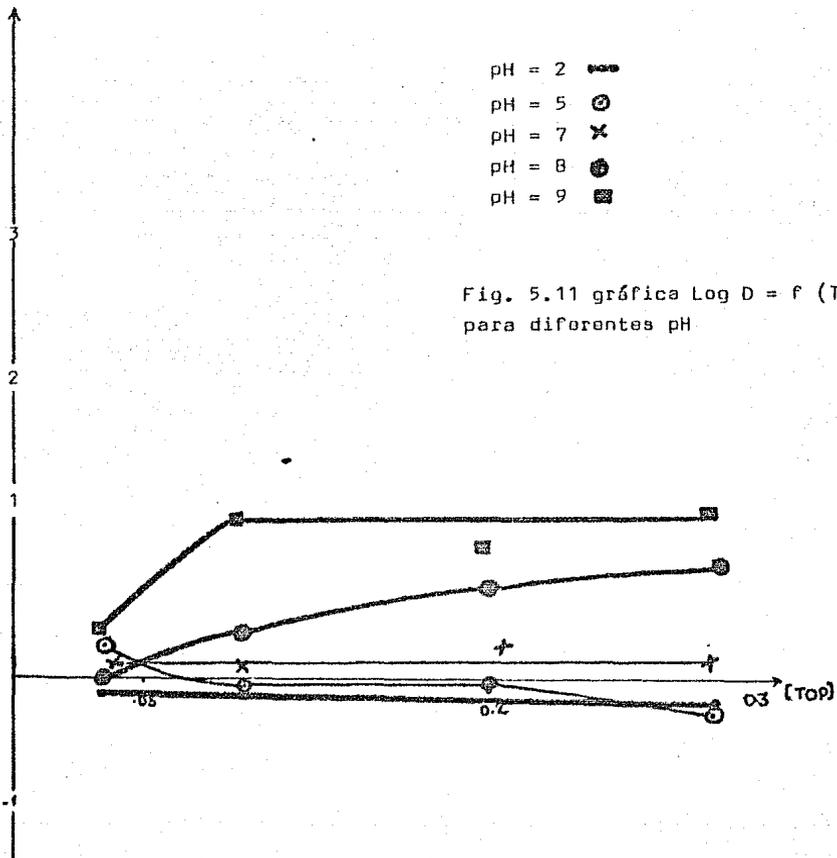
A pH=8 la función presenta un incremento entre 3.8×10^{-2} y 1.89×10^{-1} manteniéndose constante entre 1.89×10^{-1} y 2.85×10^{-1} .

A pH=9 la función permanece constante desde --- 9.5×10^{-2} hasta 2.85×10^{-1} , siendo estas las condiciones óptimas de extracción.

Tabla 5.11 Resultados de $\log D=f$ [TOP] a Diferentes pH.

pH	Concentracion de TOP	Log D
2	0.038	-0.033
2	0.095	-0.087
2	0.189	-0.017
2	0.285	-0.122
5	0.038	0.138
5	0.095	-0.035
5	0.189	0.000
5	0.285	-0.140
7	0.038	0.087
7	0.095	0.090
7	0.189	0.213
7	0.285	0.176
8	0.038	0.000
8	0.095	0.100
8	0.189	0.750
8	0.285	0.950
9	0.038	0.300
9	0.095	1.270
9	0.189	1.060
9	0.285	1.380

Log D

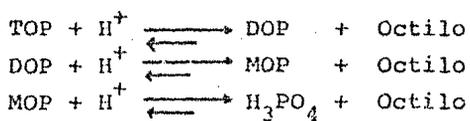


CAPITULO VI
CONCLUSIONES

VI.- CONCLUSIONES.

- 1.- La mayoría de las aminas estudiadas emulsionan en medios ácidos.
- 2.- De las aminas estudiadas, la única que se podría recomendar para extraer cobalto a partir de soluciones acuosas, es la denominada Diamín C, en un intervalo de pH entre 11.5 y 13.8.
- 3.- El TOP extrae al cobalto cuantitativamente para todas las concentraciones de reactivo extractante estudiadas.
- 4.- Se recomienda la extracción de cobalto de soluciones acuosas con TOP al 5%, controlando el pH de estas soluciones entre 9 y 10.
- 5.- Se recomienda un estudio más profundo del sistema de extracción de cobalto (II), con TOP-Hexano. Para obtener más información del reparto, se propone realizar los siguientes experimentos:
 - a) Trazo de las curvas $R\% = f(\text{pH})$, $\log D = f(\text{pH})$ y $\log D = f[\text{TOP}]$, fijando la concentración de nitratos.
 - b) Trazo de las curvas $R\% = f(\text{pH})$, $\log D = f(\text{pH})$ y $\log D = f[\text{TOP}]$, cambiando el nitrato de cobalto por cloruro de cobalto.
 - c) Trazo de las curvas $R\% = f(\text{pH})$, $\log D = f(\text{pH})$ y $\log D = f[\text{TOP}]$, cambiando el ácido clorhídrico usado para fijar el pH por ácido nítrico.
 - d) Considerar la posible degradación del TOP en sus fosfatos, para evaluar la probable extracción --

del cobalto por los productos de degradación:



Donde:

TOP = TRIOCTILFOSFATO

DOP = DIOCTILFOSEFATO

MOP = MONOCTILFOSFATO

A N E X O

A N E X O

1.- REACTIVOS UTILIZADOS

Reactivo	Pureza	Proveedor
Alcohol isobutílico	R.A.	Monterrey
Hexano	R.A.	J.T. Baker
Acido clorhídrico	R.A.	J.T. Baker
Hidróxido de sodio	R.A.	J.T. Baker
Trioctilfosfato	Grado Técnico	Reel Química
Nitrato de cobalto	R.A.	Merck
Farmín C (amina de coco)	G. Técnico	Quimi-Kao
Diamin O (1-3trimetilen- diamina oleica)	G. Técnico	Quimi-Kao
Diamin C (1-3trimetilen- diamina de coco)	G. Técnico	Quimi-Kao
Diamin T (1-3trimetilen- diamina de sebo)	G. Técnico	Quimi-Kao
Tetramín T	G. Técnico	Quimi-Kao
Farmín T (amina de sebo)	G. Técnico	Quimi-Kao
Farmín HT (amina de sebo hidrogenada)	G. Técnico	Quimi-Kao
Farmín O (amina oleica)	G. Técnico	Quimi-Kao
Sanisol CR-80% (cloruro- de bencil coco amonio)	G. Técnico	Quimi-Kao

NOTA: R.A. = Reactivo analítico.

2.- EQUIPO UTILIZADO

Potenciómetro, marca Corning Mod. 12.

Balanza Analítica marca Mettler Mod.H 72.

Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian
Techtron, Mod. AA 6.

Cromatógrafo de Gases marca Hewlett-Packard, Mod.5790.

Métodos y lámpara empleados: Lámpara multielementos,

Fe, Ni y Co. Combustible- acetileno; soporte-aire; --

longitud de onda 240.7 nm.; corriente de la lámpara=5 μ A.

3.- DIAGRAMA $\log S = f(\text{pH})$, PARA EL COBALTO (II).

pH	S	$\log S$	$\log \alpha_{\text{Co(OH)}}$
0	6.31×10^{13}	13.80	
0.5	6.31×10^{12}	12.80	
1	6.31×10^{11}	11.80	
1.5	6.31×10^{10}	10.80	
2	6.31×10^9	9.80	
2.5	6.31×10^8	8.80	
3	6.31×10^7	7.80	
3.5	6.31×10^6	6.80	
4	6.31×10^5	5.80	
4.5	6.31×10^4	4.80	
5	6.31×10^3	3.80	
5.5	6.31×10^2	2.80	
6	6.32×10^1	1.80	
6.5	6.33	0.80	
7	0.64	-0.19	
7.5	0.07	-1.18	
8	7.1×10^{-3}	-2.15	0.10
8.5	8.82×10^{-4}	-3.05	
9	1.42×10^{-4}	-3.84	0.40
9.5	3.14×10^{-5}	-4.50	
10	8.58×10^{-6}	-5.06	1.10
10.5	2.61×10^{-6}	-5.58	
11	9.26×10^{-7}	-6.03	2.20
11.5	6.5×10^{-7}	-6.18	
12	1.33×10^{-6}	-5.87	4.20
12.5	4×10^{-6}	-5.4	
13	1.26×10^{-5}	-4.9	7.20
13.5	3.98×10^{-5}	-4.40	
14	1.25×10^{-4}	-3.90	10.2

NOTA: $\log \beta_1 = 5.1$ (23)

$\log \beta_2 = 10.2$ (23)

$\text{pK}_S = 14.2$ (23)

B I

B L I O

G R A

F I A

B I B L I O G R A F I A *

- 1) González R. Esteban
" Química Analítica del Cobalto "
Tesis. Fac. Quím. U.N.A.M. (1979).
- 2) Clark G. Lindenberg
" The Encyclopedia of Chemistry "
Gessner G. Hawley.
- 3) Kirk O.
" Encyclopedia of Chemical Thecnology "
- 4) Contreras C. Ricardo
" Análisis de Aleaciones NO Ferrosas de Cromo-Cobalto ".
TÉsis Fac. Quím. U.N.A.M. (1981).
- 5) Pehlke D., Robert
" Unit Processes of Extractive Metalurgy "
Elsevier, New York (1980)
- 6) Gilchrist, J.D.
" Extraction Metallurgy "
Pergamon Press, 2a. Ed., New York (1980)
- 7) Goldstein G., M.,
" Spectrophotometric Determination of Cobalt ",
Analitical Chemistry, 31, 2 (1959).pp.192-195.
- 8) Charp R., A. y G. Wilkinson
" Solvent Extraction Separation of Cobalt and Nickel-free
Cobalt Salts "
J. Chem. Soc. 77 (1955) pp. 6519-6521.

- 9) Sandell, E.B. y R.W. Perlich
" Determination of Nickel and Cobalt in Silicate Rocks "
Ind. Eng. Chem. An. Ed. 11,6 (1939) pp. 309-311.
- 10) Good M.L. y S.E. Bryan.
Extraction of Group VIII Metals by Long Chain Alkyl
Amines ". Inorg. Chem. 2, 5, (1963). p. 963
- 11) Good M.L. y S.E. Bryan
"Extraction of Group VIII Metals by Long Chain Alkyl
Amines ". J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) pp. 5636.
- 12) Mc Clellan, B.E. y V.M. Benson
" Extractability of Selected Metal Ions with High
Molecular Weight Amines ". An. Chem. 36, 10 (1964).
- 13) Athavale V.T., S.V. Gulavane y M.N. Tillu
" Separation of Microgram Amounts of Cobalt in Nickel
Metal by Tributyl Phosphate ".
Anal. Chim. Acta 23 (1960) pp. 487-490
- 14) Giral B.J., S. González y E. Montaña
" La Industria Química en México "
Ed. Redacta México 1978
- 15) "Estimación de Fuentes Mundiales de las Principales
Sustancias Minerales "
Bureau of Mines and U.S. Geological Survey USA 1975
- 15) Mc Innes F. David
" En Etude Prospective Surles Programmes de Recherche
et de Developpement Interessant L'Approvisionnement
en Substances Minérales "' Francia 1975.

- 17) " Importaciones Comparativas por Producto-País "
Instituto Mexicano de Comercio Exterior. México 1983.
- 18) Harshaw Juárez de México, S.A.
Información Personal
- 19) Palomares, Laura. " La Riqueza Minera de México es --
saqueada por el Capital Extranjero "
Gaceta UNAM. Vol. 11 No. 16. Febrero 1983.
- 20) Saxe Fernández, John.
" Tiempos de Guerra - Recursos Minerales Mexicanos
II " Excelsior, 27 marzo de 1984.
- 21) Romero Uscanga Arnulfo G.
" Extracción y Determinación Espectrofotométrica de Oro
en Minerales Industriales Mexicanos".
Tesis Licenciatura Facultad de Química UNAM (1979).
- 22) Varian Techtron, Métodos Analíticos para Espectrofome-
tría de Flama.
- 23) Ringbom A.
" Formación de Complejos en Química Analítica "
Alhambra, la. Edición española, 1979.