

8
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

RECUPERACION DE METALES PRESENTES EN
ASFALTO Y LODOS DEL PETROLEO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

MARCO AURELIO JAIME FONSECA



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



EXAMEN DE PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente : Prof. Unda Rodríguez Rosa Magda

Vocal : Prof. Huerta Cerdán Antonio

Secretario : Prof. Juárez Sánchez Faustino

1 Suplente : Prof. Marques Herrera Ciro Eliseo

2 Suplente : Prof. Rivera Santillán Rosa Elva

Sitio donde se desarrollo el tema : Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). Instituto de Geofísica UNAM.

Asesor : M. en C. Juárez Sánchez Faustino

Sustentante : Jaime Fonseca Marco Aurelio



AGRADECIMIENTOS

A mis Padres Hermanos, Sobrinas, a la familia Fonseca y Jaime por ser parte fundamental de mi vida

A la familia Martínez Carrillo por su apoyo, confianza y cariño que me han dado durante todo este tiempo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todos los conocimientos que me brindo durante los años de mi preparación, por el privilegio de haber formado parte de esta gran institución.

A los profesores de la facultad de Química, en especial a los de la carrera de Ingeniería Química Metalúrgica, que contribuyeron en mi formación profesional.

M. en C. Faustino Juárez Sánchez y colaboradores del LUGIS por toda la confianza, apoyo incondicional y las facilidades que se me dieron para la realización de este trabajo en sus laboratorios.

Sr. Salomón Lewy por su confianza y ayuda brindada para la culminación del presente trabajo.

A un grupo de amigos muy especiales : Alberto, Horacio, Octavio, Claudia, Arturo, Verónica, Ivette que incondicionalmente me brindaron todo su amistad y apoyo para poder salir adelante en los momentos más difíciles.

A mis amigos y compañeros de carrera, Noel, Carlos P., César, Gerardo, Nicolás, Ma. Elena, Arturo Z., Carlos M., Rumualdo y a todos aquellos que formaron parte de la carrera I.Q.M. 90.

Gabriel, el laboratorista de procesos de separación y concentración, por toda su colaboración y ayuda para la realización del trabajo experimental.

Mis compañeros de Estaño y Sus Derivados e Industrias A.M.A., por su apoyo brindado.

A Iuhil Xochilt por todo el amor y el apoyo que me brinda en todo momento y por ser uno de mis motivos más grandes para la culminación de este trabajo y todas mis metas.

ESTE TRABAJO ESTA DE DEDICADO CON RESPETO Y CARIÑO

PARA DOS MUJERES QUE FORMAN PARTE IMPORTANTE

EN MI VIDA :

MI MADRE, CELIA Y MI AMOR, XOCHITL.

**" LOS HOMBRES Y MUJERES DE EXCELENCIA
CAEN PERO SE LEVANTAN,
Y VUELVEN A LA LUCHAR CON RENOVADA FE
Y DECISIÓN DE CONQUISTAR LA CUMBRE. "**

MARCO A. JAIME FONSECA.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

- I GEOLOGÍA**
- II ANTECEDENTES DEL ASFALTO**
- III PROCESOS DE RECUPERACIÓN**
- IV EXPERIMENTACIÓN**
- V RESULTADOS**
- VI ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**
- VII BIBLIOGRAFÍA**

LISTA DE FIGURAS

- | | |
|---|------------|
| 1.- Marcos fisiográficos de la república Mexicana. | Fig. 1.1 |
| 2.- Plano que muestra las áreas productivas y pozos petroleros del sureste de México. | Fig. 1.2 |
| 3.- La gran cuenca salina de Campeche. | Fig. 1.3 |
| 4.- Plano de distribución de facies del sureste de México. | Fig. 1.4 |
| 5.- Diagrama de la refinación del petróleo. | Fig. 2.3.1 |
| 6.- Esquema de destilación del asfalto de petróleo. | Fig. 2.4.1 |
| 7.- Extracción líquida-líquida del uranio. | Fig. 3.1.1 |
| 8.- Clasificación de los métodos de separación mediante burbujas de adsorción. | Fig. 3.2.1 |
| 9.- Cuatro modalidades alternativas de operación de flujo continuo con una columna de fraccionamiento por espuma. | Fig. 3.2.2 |
| 10.- Principio de la flotación | Fig. 3.3.1 |
| 11.- Ángulo de contacto entre la burbuja y la partícula en un medio acuoso. | Fig. 3.3.2 |
| 12.- Clasificación de los colectores. | Fig. 3.4.1 |
| 13.- Estructura del xaritato etílico de sodio. | Fig. 3.4.3 |
| 14.- Estructura de los ditiofosfatos. | Fig. 3.4.4 |
| 15.- Colector de amina catiónica. | Fig. 3.4.5 |
| 16.- acción del espumante. | Fig. 3.4.6 |

LISTA DE TABLAS

1.- Características del crudo Istmo	Tabla 2.1
2.- Características del crudo Maya	Tabla 2.2
3.- Clasificación de los minerales polares.	Tabla 3.4.1
4.- Prueba de acción bacteria.	Tabla 5.1.1
5.- Prueba con solvente orgánico.	Tabla 5.1.2
6.- Prueba con solvente inorgánico.	Tabla 5.1.3
7.- Prueba de asfalto con solvente inorgánico.	Tabla 5.1.4

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales como el níquel, vanadio titanio y plomo pueden causar problemas de contaminación en los mantos acuíferos, en ocasiones la concentración de estos pueden ser altas.

Si se consideran las modernas operaciones de una refinería existen procesos muy complejos, en los cuales se obtienen como productos básicos nafta, queroseno, gasolina y derivados, como productos secundarios de refinamiento de petróleo se obtiene lodo asfáltico o asfalto. los asfaltos son considerada sustancias macromoleculares heteroorgánicas del petróleo; se caracterizan por tener en su composición elementos como el carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno y metales.

La industria petrolera descarga lodos asfálticos como producto final de la refinación del petróleo, estos lodos son empleados para la fabricación de asfaltos o materiales para la construcción; los lodos que original mente contenian bajas concentraciones de elementos de poco valor han aumentado el ser procesados a tal grado que la concentración puede llegar a ser considerable, por lo que su recuperación puede llegar ha generar buenos rendimientos económicos.

Dada las condiciones en las que se obtiene el lodo asfálticos o asfalto, en la etapa final de la refinación del petróleo, la técnica de flotación podrá ser una alternativa adecuada para la recuperación y concentración de los elementos de interés así como la cuantificación de los elementos de interés mediante el análisis por absorción atómica.

El presente trabajo tiene como propósito la realización del estudio de recuperación de los elementos Ni, V, presente en los lodos asfáltico. previamente disueltos y concentrados utilizando la técnica de flotación para su concentración.

Se pretende utilizar la técnica de flotación por ser una operación de concentración de sulfuros, óxidos y carbonatos, siendo esta una operación muy empleada en el procesamiento de minerales

Las bases para la separación química radicara en el tipo de disolvente que se utilice, debido a que la separación de dichos elementos podrá depender de la solubilidad que presenten con el disolvente, de tal forma la concentración y recuperación de los elementos dependerá fundamental del disolvente.

En la separación empleando ácido sulfúrico, las fases consideradas son una líquido-sólida, posteriormente solo se considera una fase líquida; esta al ser cambiado el medio con NaOH, se obtiene una nueva fase sólida-líquida, con esta nueva fase la flotación ofrece la posibilidad de remover una o más especies sólidas, de modo que la flotación puede ser directa o indirecta.

El presente trabajo presenta los análisis experimentales con el fin de determinar los parámetros óptimos para la separación, concentración y recuperación de Ni, V, mediante el uso de técnica de flotación y el análisis del concentrado mediante absorción atómica.

OBJETIVOS

- 1.- **Determinar si la técnica de flotación es un proceso adecuado para la concentración de Ni, V, a partir de los lodos asfálticos.**
- 2.- **Conocer los parámetros óptimos de operación para llevar a cabo una buena concentración y recuperación de los elementos de interés**
- 3.- **determinar si es posible realizar la proyección industrial del proceso enfocado principalmente en la recuperación de los elementos de interés.**
- 4.- **comprobar si es posible la recuperación total de los elementos contaminantes de los mantos acuíferos**

CAPITULO 1

1.1 Geología de la región sureste de México

1.1.1 Generalidades

1.1.2 Chiapas y Tabasco

1.1.3 Península de Yucatán

1.1.4 Yacimientos económicos

1.2 Composición química del petróleo

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 GEOLOGÍA DE LA REGIÓN SURESTE DE MÉXICO.

1.1.1 GENERALIDADES.

Para la descripción de la región se han considerado los límites siguientes: al oeste, el Istmo de Tehuantepec, el norte, el litoral del golfo de México; y al sur, el litoral del pacífico. La región incluye la sierra madre de Chiapas, la Cordillera Centro Americana, la península de Yucatán y el extremo oriental de la Llanura costera del golfo de sur (fig. 1.1).

El clima en esta región varía de templado y semicálido en las partes altas de la sierra de Soconusco y sierra de Chiapas a cálido en las llanuras costeras del golfo y del pacífico, así como la depresión central de Chiapas. En esta última zona los climas son subhúmedos, a diferencia de las llanuras costeras donde son generalmente húmedos. En la península de Yucatán los climas son de tipo cálido subhúmedo. En casi todas las regiones sureste de México el régimen de lluvia es en verano, excepto en algunas zonas de la llanura costera del Golfo donde hay lluvias todo el año.

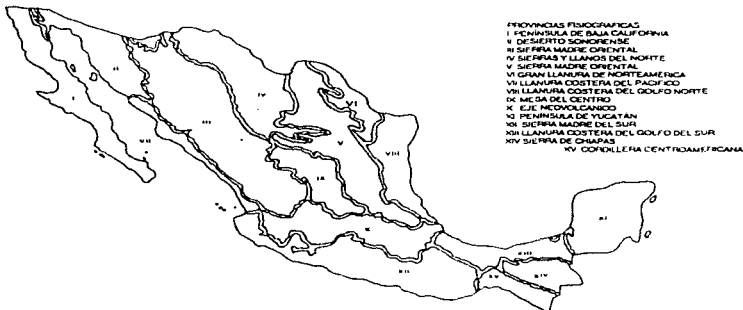


Figura 1.1 Marcos fisiográficos de la república Mexicana.

1.1.2 CHIAPAS Y TABASCO.

En la región que comprende los estados de Chiapas y Tabasco afloran una amplia secuencia constituida principalmente por rocas sedimentarias marinas que se encuentran pegadas y afalladas. Estas secuencias se encuentran descansadas sobre un basamento cristalino, en donde las rocas cristalinas de están formadas por un complejo batolítico y metamórfico que constituye el núcleo de la Sierra Suconusco. La base de secuencia esta integrada por la Formación de Santa Rosa que cuenta con un miembro inferior constituido de una secuencia de pizarras con algunas intercalaciones de metacuarcita; el miembro superior esta formado por pizarras areniscas y algunas capas de caliza fosilíferas.

Una secuencia de lutitas y calizas de la formación que contiene fusulínidos descansa en discordancia sobre la formación Santa Rosa (Gutiérrez, 1956). A esta formación sobreyase la caliza vainilla que contiene crinoides, braquiopodos y diversas especies de fusulínidos, la cual cubre en discordia la Formación Paso Hondo, que esta compuesta por calizas masivas. En gran parte del borde nororiental de la Sierra Suconusco aflora una importante secuencia continental formada de areniscas, conglomerado, limonito y lutita de color rojo, cuyo afloramiento alcanza el Istmo de Tehuantepec y aun el borde oriental del sector sur de la Sierra Madre Oriental (Mulleried, 1957; Gutiérrez, 1956; Castro. et. al., López Ramos, 1979).

En la parte central de Chiapas sobre la Formación Todos Santos, descansa una secuencia sedimentaria marina que esta formada por calizas de facies someras con algunas interacciones de sedimentos continentales. Los sedimentos registran ambientes de plataforma abierta con fauna pelágica, sobre todo en la zona donde convergen los estados de Chiapas, Oaxaca y Veracruz, en tanto que en el sureste de Chiapas las facies se vuelven más arenosas (castro et. al., 1975).

Vienegram (1971) ha interpretado la existencia, durante una cuenca salina que ocupaba una gran parte de la actual Sierra de Chiapas, la Llanura costera del golfo Sur y la plataforma continental de Tabasco (fig. 1.2). Estos depósitos salinos jugaron un papel muy importante en la deformación de la mesozoica y en la desarrollo de trampas petroleras. Actualmente estos cuerpos de sal forman dos grandes levantamiento a los que Vienegram (1981) denominó Domo de Campeche y Domo de Jalapa (Fig 1.3).

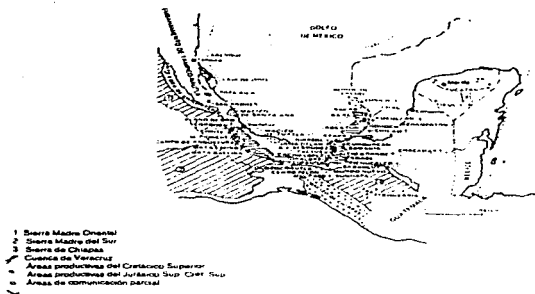


Fig. 1.2 Plano que muestra las áreas productivas y oozos petrolíferos del sureste de México.

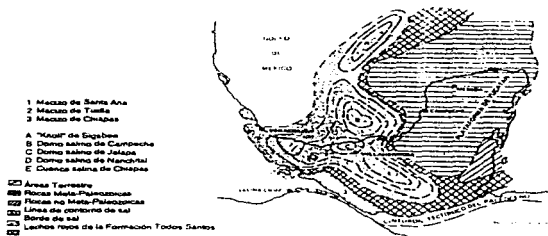


Fig. 1.3 La gran cuenca salina de Campeche

En la península de Yucatán y gran parte del estado de Chiapas se instauró un gran banco calcáreo debido a la transgresión marina, lo que da como resultado la sedimentación de carbonatos y anhidritas en esta regiones, así como el desarrollo de depósitos de talud (Vienegram, 1981). Estos se pueden localizar en el subsuelo de la mitad este del estado de Tabasco, y en proporciones del noreste de Chiapas y la plataforma de Campeche, en donde esta clase de sedimentos son importantes productores de hidrocarburos (fig. 1.4)

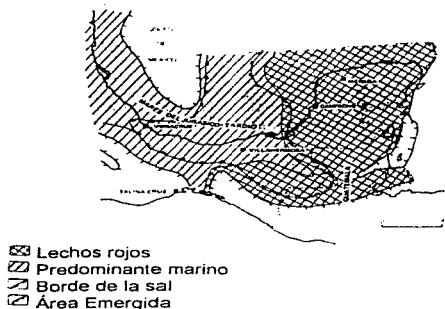


Figura 1.4 Plano de distribución de facies del sureste de México

La Formación de San Ricardo está compuesta de lutita arenisca intervalo rojo, interacciones de caliza, dolomita y algunos horizontes de yeso. En la parte central de Chiapas afloran cuantiosos sedimentos calcáreos que muestran facies de bancos con calizas periarrecifales y fragmentos de rudista.

1.1.3 PENÍNSULA DE YUCATÁN

En la mayor parte de la península de Yucatán afloran secuencias principalmente de anhidritas, calizas, dolomitas e interacciones de bentonitas y algunos materiales piroclásticos, esta secuencia se encuentra reconocida debido a perforaciones realizadas por Petróleos Mexicanos, los cuales determinaron una conformación de anhidritas, calizas, dolomitas y bentonitas. Las cuales la península de Yucatán y su plataforma marina constituyeron un banco calcáreo en su forma de alto fondo marino, que se extendía hasta Chiapas y el sur de Veracruz, con el desarrollo de un borde que ha sido el principal objetivo petrolero en Tabasco y la plataforma marina de Campeche. En los pozos Yucatán No 1 y 4 están compuestos principalmente por limonitas y areniscas con algunas interacciones de arenas y gravas de cuarzo, así como de bentonita verde y caliza dolomítica. Los depósitos cenozoicos de la península de Yucatán están representados principalmente por secuencias calcáreas y dolomitas con interacciones de evaporitas (Butterlin y Bonet, 1963).

1.1.4 YACIMIENTO ECONÓMICOS

En el subsuelo de la zona de Reforma, en los límites de Chiapas y Tabasco, así como en la plataforma marina de Campeche se encuentran las principales reservas petroleras del país. En estas zonas las secuencias presentan feces de Talud constituidas por material dendrítico fracturado y dolomitizado. Se ha considerado que las rocas generalmente de estos hidrocarburos son Jurásicas y que los yacimientos se desarrollaron en trampas muy variadas, resultando la evolución estratigráfica y estructural muy compleja.

En la región sureste de México existen algunos yacimientos minerales conocidos de origen hidrotermal que presentan la asociación plata-plomo-zinc-oro-cobre. En general son de pequeñas dimensiones y se localizan fundamentalmente en el sur de Chiapas, en las localidades de Pijijiapan, Nuevo Morelia, Lajería, Payacal y Almagres. Existen, además, yacimientos metasomáticos de hierro en las localidades de la Ventosa, Niltpe y Fofolapilla; de hierro y cobre en Arriaga, y de cobre, plomo y zinc en Ixtapa (Morán Z., 1985).

1.2 COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO.

El petróleo es un líquido oleoso e inflamable constituido, principalmente, por hidrocarburos (compuestos que contienen solamente hidrógeno y carbono). El contenido de hidrocarburos del petróleo va desde el 50 a 98 %. el resto está formado, principalmente por compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre.

La formación del petróleo según una teoría ampliamente apoyada, los restos de incontables animales y vegetales marinos pequeños cayeron al fondo oceánico, donde los cubrió el lodo. Con el tiempo se acumularon muchas capas de lodo y restos vegetales y animales. Estos sedimentos se vieron sometidos a gran presión y calor y, con frecuencia, eran estrujados y deformados a medida que se desplazaba la corteza terrestre gradualmente fueron convertidos en estratos de rocas sedimentarias.

Los restos de vegetales y animales que contenían se transformaron en petróleo y gas natural. No se conocen bien los detalles de esta transformación; algunos sabios señalan que las células de los animales y plantas marinas vivos contienen hidrocarburos; piensan que parte del contenido hidrocarburo de las células se conservó después que los restos animales y vegetales se descompusieron y con el tiempo se formó petróleo a partir de estos hidrocarburos. Otras autoridades creen que las bacterias extrajeron el oxígeno, el azufre y el nitrógeno de la materia orgánica enterrada y la convirtieron en una sustancia similar al petróleo, que contenía hidrocarburos. Quizá actuaron ambos procesos.

Los minerales comunes de las rocas sedimentarias se dividen en términos de origen dentro de cuatro grupos principales:

- 1) minerales que sobreviven al desgaste y el transporte (minerales dentrital).
- 2) minerales nuevos formados durante el desgaste y transportes (minerales secundarios).
- 3) minerales formados directamente de soluciones debido a reacciones química o bioquímicas (minerales precipitados).
- 4) minerales formados durante el depósito y la sedimentación (minerales autógenos).

La mayor parte de minerales dentrital son cuarzo, feldespatos, y clase de plagioclasas. Los minerales arcillosos arriba del volumen traen el mineral secundario como calcita y aragonita, por los minerales precipitados. Todos estos pueden tener minerales autogénicos. Principalmente en forma de dolomita.

Como areniscas pueden ser considerada la representación de la segregación del cuarzo y similarmente, la piedra caliza representa la segregación de CaO. La piedra caliza tiene un contenido bajo de dentrital y como secundarios minerales de silicatos, ambas formaciones de arcillas y piedra caliza, pueden estar sometidas a cambios significativos de mineralogía durante la formación de materiales autogénicos.

La presencia de metales en el petróleo se debe en gran parte a la formación de la corteza terrestre, la cual está constituida por cuatro principales capas de minerales. Estas pueden ser representadas de la siguiente forma:

- 1) una capa de arenisca.
- 2) una capa de piedra caliza
- 3) una capa de sales
- 4) una capa de rocas sedimentarias

Al presentar esta distribución, la presencia de los minerales es debido a la difusión que existe entre el petróleo y los metales presentes en la formación del crudo, el mecanismo de adherencia entre el petróleo y metales es la doble capa eléctrica presente. Siendo este el principal mecanismo por el cual se lleva a cabo la difusión de los metales en donde se presenta la capa difusiva, la superficie fijada se encuentra cargada electronegativamente y la solución neutra es la que sirve como medio difusivo de los metales.

El petróleo está compuesto de muchos miembros o de unas pocas series relativamente homologas de hidrocarburos, la composición de la mezcla total, en términos de la composición elemental, no varían mucho, pero pequeñas diferencias en la composición pueden afectar grandemente las propiedades físicas.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos y de elementos no hidrocarburos, estos están presentes como componentes de moléculas complejas de carácter predominante hidrocarburo, pero contienen pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, níquel y cromo.

La cenizas del petróleo (asfalto) son importante debido a su origen y migración en el petróleo, muy raramente tienen un valor comercial y usualmente no se presentan en suficientes cantidades para influir en el valor (costo) del petróleo. Durante los últimos 30 años muchos análisis químicos espectrográficos de las cenizas del petróleo (asfalto) han sido descritas. El contenido de las cenizas del petróleo (asfalto) es bajo en el petróleo ligero e incrementa su gravedad específica, en general la ceniza contiene rangos de 0.01 a 0.05 %, pero en algunos petróleos asfálticos pesados a lo mejor corren de 0.1 a 0.5 %, el semifluido del asfalto tal vez contenga 1 a 2 % de cenizas.

Muchos petróleos crudos específicamente los que son pesados y asfáltico contienen agua salada como una emulsión y mucho menos esta agua salada es cuidadosamente removida, muchas de las cenizas consistirán de sales. Los cloruros presentes en las cenizas comúnmente provienen de esta emulsión de agua salada. Finalmente por las partículas divididas de la sal sólida formada por la evaporación de los glóbulos de agua en el petróleo encontrado en el agua salada. Los componentes de la ceniza tal vez han generado de polvos atrapados (soplados) dentro del petróleo después de extenderse en la superficie de tanques de acero, pipas etc. Con el cual el petróleo tiene contacto, y de partículas finas de arcillas, bentonita y silicatos y otros materiales minerales derivados de la formación de rocas. Los metales aluminio, silicio, sodio, potasio y probablemente magnesio en encontrados en las cenizas del petróleo (asfalto) fueron introducidas a través del petróleo desde su formación. Análisis químico cuantitativo mostraron que la ceniza (asfalto) generalmente consisten de los componentes mencionados anteriormente, pero como si estos aparecieran aparentemente en el aceite después de que fueron formados, su contacto accidentan aparenta tener un significado pequeño en relación al origen de la evolución del petróleo.

El principal interés del contenido de metales en cenizas del petróleo (asfalto), en donde los más abundantes son el níquel y vanadio, el níquel esta presente en todos los aceites crudos. Pero el incremento de la cantidad presente se incrementa con su gravedad específica. Ramsay en un análisis indico un contenido de 1 a 83 ppm. de níquel en el petróleo crudo, el vanadio esta ausente de los aceites, los cuales son libres del asfalto y más de los análisis de aceites ligeros demostraron no tener vanadio. Comprende una considerable proporción de las cenizas asfálticas de los aceites, el grado del vanadio con el níquel es cero en aceites ligeros, este fue encontrado por Makamol Suanders para variar de 0.01 a 2.88. Las cenizas de la gasolina son recolectadas para la comercialización del vanadio.

Estos han sido encontrados por métodos espectrográficos, los cuales son más satisfactorios que los de análisis químicos cuantitativos para la determinación del contenido de los metales en las cenizas del petróleo (asfaltos), los elementos encontrados incluyen arsénico, azufre, bario, berilio, cadmio, calcio, cloro, cobalto, cobre, estaño, fósforo, galio, germanio, litio, magnesio, manganeso, oro, molibdeno, níquel, plomo, potasio, plata, silicio, sodio, titanio, uranio, vanadio y zinc. Estos elementos varían en proporciones en el petróleo y cenizas, dependiendo en gran parte de sus diferentes localización geográfica del petróleo.

El problema más importante está relacionado con los componentes metálicos del petróleo, si estos están dentro de la solución coloidal. Si estos consisten de sales solubles en la solución del petróleo los cuales pudieron haber emigrado al petróleo desde su formación y dar así una indicación variable de su manera de generación o de su evolución química, como su migración. Si la solución de los metales son coloidales estos posiblemente podrán ser removidos, los cuales pasaran finalmente como materiales divididos o escaparan de la división del origen de las rocas y descubrir un poco acerca de la fuente original del petróleo.

La producción metálica de los constituyentes del petróleo es discutida tarde, pero podría tener valor para aumentar en este punto, los estudios espectrográficos de los componentes del petróleo podrían abrir un relativo método inexplorable de sus reservas. Si los constituyentes están en una solución coloidal y han sido incorporados en el petróleo antes de detener *. Si los metales presentes podrían ser originados por los depósitos de rocas o de la asociación del agua conmutada y si los constituyentes metálicos han emigrado con el petróleo estos podrán dar indicación de su pasado histórico y una similar contenido metálico podría dar un depósito común y en cualquier caso en el contenido metálico indica el origen del depósito del petróleo.

El contenido en metales en el petróleo y los asfálticos puede variar desde unas pocas cantidades por millón hasta 100 ppm y en contraparte a sus contenidos relativamente bajas. Son de considerable importancia, cantidades diminutas de algunos metales como el níquel, vanadio y cobre, estos metales pueden afectar las actividades de los catalizadores y esto daría como consecuencia productos de valor inferior.

Las concentraciones de vanadio superiores a las 2 ppm. En los fueloles pueden dar lugar a corrosión severa de las toberas y a el deterioro de la recubrimiento de los hornos refractarios y chimeneas. El contenido de níquel es

desde 1 hasta el 83%. La destilación concentra a los metales en los residuos, pero en la actualidad se volatilizan una considerable porción de los compuestos organometálicos a las temperaturas de destilación de la refinería y aparecen en los destiladores de punto de ebullición más altos. Mediante la extracción usando disolventes como propano u otros disolventes similares se pueden reducir el contenido metálico, así como, con asfaltenos y resinas, precipitan los compuestos organometálicos (William L. Russell., 1951).

CAPITULO 2

2.1 Antecedentes del asfalto

2.2 Refinación del petróleo

2.3 Fabricación del asfalto a partir del petróleo

2.4 Composición química del asfalto

2.1 ANTECEDENTES DEL PETRÓLEO Y ASFALTO.

En las modernas operaciones de una refinería existen procesos muy complejos, los cuales consisten en la obtención de nafta, queroseno, gasolina y derivados, en la refinación del petróleo se obtiene como productos secundarios los asfaltos. Las materias primas básicas para las refinerías son el petróleo o petróleo crudo, en algunas regiones se incluyen como materia prima de refinería crudos sintéticos procedentes de otras fuentes.

Los productos de asfaltos apartir de un crudo en especial es imposible sin proceder a la separación material de los asfaltos del crudo, sin embargo, existen características del petróleo crudo que indican si son posibles fuentes de asfaltos, dichas características son las siguientes:

1. Si el crudo de petróleo presenta contiene un factor de caracterización de Watson menor a 11.8
2. Si su densidad es inferior a 35 °API.
3. Si presente un punto de fusión medio de 750 °F.

Al presentar estas características normalmente son adecuados para la fabricación de asfaltos, sin embargo si la diferencia del factor de caracterización es menor a 1.15 el residuo puede contener demasiada cera para satisfacer la mayoría de las especificaciones de asfaltos (J. H. Gary., 1980).

En la industria petrolera sea llegado a implementar técnicas para poder llegar a reducir el contenido de elementos metálicos y azufre, pero aun no han tenido resultados favorables.

Las sustancias resino-asfálticas no pertenecen a una clase determinada de compuestos orgánicos. Estas son las sustancias más macromoleculares heteroorgánicas del petróleo en cuya composición entran simultáneamente carbono, oxígeno, azufre y con frecuencia nitrógeno y metales. Su volatilidad no es grande y, debido a ello, durante la separación en fracciones por destilación del petróleo dichas sustancias se concentran, principalmente, en los productos de petróleo residuales. Ellas no a parar al destilado de gasolina. Cuando más grande son los límites de destilación de las fracciones, tanto más alta es la cantidad de resinas destiladas con las mismas. Sin embargo, su parte en todos los destilados no supera un 15 % de la cantidad total en el petróleo.

Las sustancias resinosas son inestables térmica y químicamente, se oxidan con relativa facilidad, se condensan y durante el calentamiento, se desintegran. Por lo general, las

sustancias resinosas son neutras. Por ahora, su separación en componentes individuales es una tarea imposible de realizar. Ésta es la razón de que su estudio se lleva a cabo por la línea de simplificación de su composición, es decir, de concentración y separación de fracciones más estrechas que poseen propiedades comunes. Por las características químicas entre la masa de las resinas se puede separar solamente una cantidad insignificante de sustancias de carácter ácido, o sea, llamados ácidos asfáltógenos. En los asfaltos naturales su proporción llega hasta de 6 a 7 %. Por su aspecto exterior éstas son resinas oscuras y viscosas. Se disuelven en alcohol, benceno y cloroformo. Su densidad supera 1 g/cm^3 . Los ácidos asfáltógenos son poco estudiados. Estos reaccionan con los álcalis, pero por muchas propiedades se diferencian de los ácidos de petróleo.

Los asfáltenos son los compuestos heteroorgánicos más macromoleculares del petróleo por su aspecto exterior los asfáltenos son sustancias polivorientas de color pardo o negro. Su densidad relativa supera la unidad y la masa molecular sea de cerca de 2000. La composición por elementos de los asfáltenos sea diferencia de las resinas neutras por el menor contenido de hidrógeno (en 1 a 2%) y, en correspondencia, por el mayor contenido de carbono y de heteroátomos. Los asfáltenos se disuelven en benceno, sulfuro de carbono, cloroformo, tetracloruro de carbono, en hidrocarburos aromáticos macromoleculares y resinas, pero no se disuelven en gasolina ligera, alcohol y éter etílico.

Los asfáltenos son coloides liófilos, y en relación con la gasolina ligera y el alcohol éstos son liófilos. Ésta es la razón de que se disuelvan bien, hinchándose, en sustancias de primer grupo y se hacen precipitar a partir de las disoluciones por las sustancias del segundo grupo. De aquí se infiere que los asfáltenos se encuentran en los petróleos en forma de sistemas coloidales.

Se puede decir que tanto las resinas neutras, como los asfáltenos representan mezclas sumamente complejas de compuestos heteroatómicos macromoleculares. Estas sustancias se diferencian entre sí (y, a veces, muy considerablemente) por la masa molecular, la composición por elementos y por el grado de saturación. En la fórmula general (sin heteroátomos) C_nH_{2n-x} el valor de x en las resinas neutras varía dentro de los límites de 10 a 34, y para los asfáltenos puede llegar a los valores de 100 a 200.

Todas las sustancias resinosas y, en particular, los asfáltenos influyen de una manera muy negativa en la calidad de los aceites lubricantes. Empeoran al color del aceite, aumentan la formación de costra, disminuyen la calidad lubricante. Por esta causa, durante la depuración de los destilados de aceite una de las tareas principales es eliminar las sustancias resinoso-asfálténicas. A la par

de ellos, las sustancias resinosas poseen una serie de propiedades técnicas valiosas y, entrando en la composición de los betunes del petróleo, les imparten cualidades que dan la posibilidad de utilizar ampliamente los productos residuales para diferente empleo en la economía nacional. Los campos principales de su utilización son los siguientes: pavimentación, materiales hidroaislantes en las obras de construcción, producción de artículos para techos.

El asfalto, el material de construcción más versátil del mundo actual, no es modo alguno nuevo. En la antigüedad fue usado de muchas formas en Mesopotamia, Siria y Egipto. El asfalto utilizado por la antiguos era el material nativo procedente de los yacimiento o algunas asfáltitas, donde el crudo asfáltico subió a la superficie y las fracciones más ligeras se evaporaron naturalmente. El residuo pesado remanente contenía usualmente proporciones diversas de agua, tierra y otras impurezas, pero mediante métodos de destilación lentos y burdos, se obtuvieron combustibles para las lámparas y productos bituminosos para MASTICS, impermeabilización pavimentación.

A medida que se extrae el material, la presión de la tierra hace surgir más residuos pesados a la superficie, donde la naturaleza continúa su proceso de destilación. El asfalto natural o nativo extraído del lago contiene muchas impurezas y materiales extraños, tales como algas, arena fina y vegetación. Para conseguir un material de pavimentación adecuado es preciso eliminar estas impurezas. Por consiguiente, es necesario un proceso de refino.

2.2 REFINACIÓN DE PETRÓLEO.

El crudo de los pozos petrolíferos debe refinarse convenientemente antes de ser utilizados. La refinaria del petróleo, moderna es algo asombrosamente complicada. La refinación del petróleo es, realmente, una gran industria química y la ingeniería. Sus procesos básicos son la destilación y el craqueo.

La destilación de los líquidos del petróleo es un proceso complicado. Algunos de éstos hierven temperatura inferior a los 20 °C; otros no lo hacen hasta los 3115 °C, o aun más. El sistema de destilación que se utiliza en la actualidad se denomina de proceso continuo. El crudo se bombea a través de un serpentín que se enrosca en torno de una cámara calentada; cuando el petróleo ha alcanzado unos 340 °C, gran parte se ha convertido en vapor; esta mezcla de vapor y líquido pasa luego a la parte inferior de una elevada torre de acero, llamada torre de fraccionamiento, o fraccionador, denominada así por que en ella el petróleo se separa en fracciones, o grupos, diferentes.

La torre de fraccionamiento puede tener hasta treinta metros de altura. En ella hay bandejas destiladoras perforadas dispuestas horizontalmente y espaciadas de 25 a 60 cm, desde la parte inferior hasta el remate. Suele introducirse vapor por la base de la torre para facilitar la separación de las diferentes fracciones.

El vapor del petróleo caliente pasa a través de las bandejas perforadas en su camino hacia la cabeza de la torre, enfriándose a medida que asciende. Los hidrocarburos con punto de ebullición más elevado se condensan en las bandejas inferiores; los que tienen un punto de ebullición algo menor, en la bandejas siguientes, y así hasta el tope. La fracción, más pasada - el llamado residuo - se extrae como líquido viscoso desde el fondo de la torre para usarse como fuel oil pesado, o asfalto. Más arriba, el aceite lubricante se condensa en las bandejas y se extrae en forma líquida. A temperatura más bajas, salen los aceites combustibles, incluso el gas oil, el aceite liviano para calefacción y el combustible diesel liviano. El queroseno se condensa aún más arriba en la columna, a una temperatura todavía más baja. La gasolina se recoge en la cabeza de la torre de fraccionamiento, desde ésta, los gases no condensados se conducen por tuberías para un ulterior procesamiento.

El otro proceso importante, denominado craqueo, se ideó para incrementar la cantidad de gasolina que se podía obtener a partir del crudo. Esto se hace descomponiendo realmente las moléculas de las partes más pesada del crudo en las más livianas que se necesitan para la gasolina. Después del proceso de craqueo, el petróleo se redestila, para separar la gasolina que se ha formado.

Se han desarrollado varios métodos diferentes de craqueo. El térmico, las uniones de los diferentes átomos de carbono de las moléculas se rompen por la acción del calor. Este método se ideó al rededor de 1912 y hasta la fecha se sigue empleando. El principal proceso de craqueo actual es el catalítico, en el que se utiliza un catalizador finamente granulado. Un catalizador es una sustancia que puede alterar la rapidez de una reacción química sin verse afectado él mismo. Los vapores de petróleo se mezclan con el catalizador y se llevan hasta una unidad llamada reactor, donde se produce una reacción química a elevada temperatura. Los hidrocarburos más pesados se descomponen en otros más livianos; luego, el catalizador pasa a otra unidad (el regenerador), donde se le quitan los depósitos de carbón. Queda listo entonces para ser usado otra vez en una nueva operación de craqueo. En la figura 2.3.1 se muestra el diagrama de la refinación de petróleo.

2.3 FABRICACIÓN DEL ASFALTO A PARTIR DEL PETRÓLEO.

Pueden fabricarse un asfalto razonablemente satisfactorio a partir prácticamente de cualquier petróleo crudo, pero puede asegurarse más fácilmente propiedades deseables y rendimiento económicos a partir de productos seleccionados, de carácter ya propiamente asfálticos. son ejemplo los crudos istmo y maya, extraídos en el territorio nacional, los relativamente no volátiles alquitranes de cracking térmico, los lodos del tratamiento con ácido sulfúrico de los productos base para aceites lubricantes y los extractos residuales procedentes del refino con disolventes para la fabricación de aceites lubricantes. Los procesos aplicados son sencillos. Implican, o bien 1) la separación controlada de los constituyentes volátiles por destilación a vacío o con vapor, 2) el soplado con aire para inducir las reacciones de condensación; en ambos casos es necesaria una alta temperatura controlada.

El asfalto es una masa sólida, de color negra y lustrosa, esta compuesta por agua, betún volátil, azufre, sustancias térreas (sales minerales), cenizas y carbón. Algunas variedades de asfaltos son empleadas para la preparación de barnices y pinturas, mezclado con carbón para combustibles, su principal aplicación es la pavimentación de calles y carreteras y en la impermeabilización de techumbres. No todo asfalto es apto para pavimentar, pues se ha observado que si contiene de un 11 % de sustancias bituminosas ya no es adecuado para la producción de asfalto; por eso, en la industria se suelen mezclar variedades de distintos tipos en forma de polvo fino, de tal modo que la proporción de betún sea de un 9 a un 10 %. Las rocas de asfalto que contienen cantidades superiores al 11 % se utiliza para tejados, pisos y otros usos diversos y en especial para cimientos de excelente solidez. Antes de proceder a utilizar el asfalto para

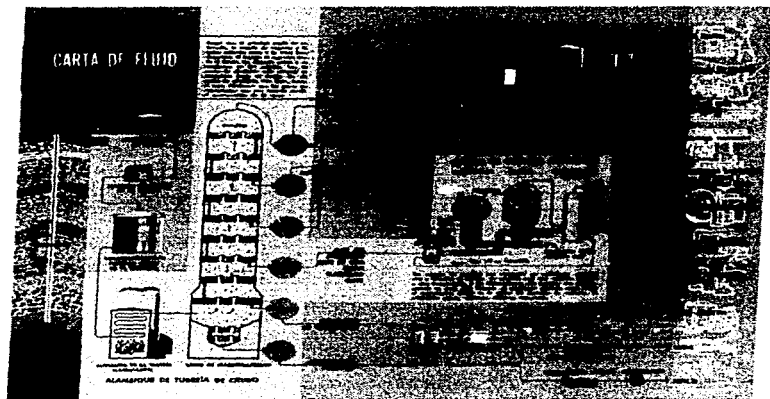


Figura 2.3.1 Diagrama de la refinación del petróleo

pavimentación se purifica, para lo cual se coloca en recipientes donde se funde y refina con petróleo crudo, arena y carbonato calcico. De este modo, con tres toneladas de asfalto crudo, se obtienen dos aptas para el uso en la pavimentación.

Los asfaltos residuales o de destilación directa, Están constituidos por hidrocarburos no volátiles y los compuestos asfálticos del producto de carga, junto con materias similares resultantes de la exposición al calor implicados en la destilación. El proceso de destilación por vapor al vacío separa el crudo en diversos productos. Los cambios que ocurren durante el refinado de tipo físico; por ello es posible recombinar varios de los productos obtenidos tomando al azar, con lo que resulta una masa homogénea.

El refinado del crudo de petróleo es una operación continua que se realiza actualmente casi con exclusividad por destilación flash continua al vacío. un petróleo crudo reducido se calienta bombeándolo a través de un serpentín de calefacción, e introduciéndole a continuación en una torre de destilación para el primer corte o separación, donde todos los constituyentes volátiles se extraen por cabeza. La torre de destilación es un cilindro vertical que contiene una serie de plataformas o bandejas superpuestas. Cuando se inyecta el crudo caliente cerca del centro de la torre, los vapores o fracciones más ligeras se reúnen en las bandejas superiores y se llevan a un condensador. en los niveles inferiores de la torre de destilación se sitúan grados o cortes más pesados del crudo, hasta que solo queda en el fondo de la torre el destilado más pesado que contiene el asfalto. Las propiedades del residuo dependen de la temperatura y del vacío, los cuales controlan la proporción destilada y las reacciones que tienen lugar.

La figura 2.4.1 es un esquema de la destilación del asfalto de petróleo. Durante el primer proceso de separación, la mayoría de las refinarias separan el crudo en cinco productos que pueden clasificarse como sigue:

- 1) Gasolina del destilado.
- 2) Queroseno destilado.
- 3) Diesel-oil.
- 4) Aceite lubricante.
- 5) Material residual pesado

Cada una de estas fracciones puede redestilar de forma análoga para su ulterior separación en productos de propiedades bien definidas

El residuo pesado tiene usualmente características semejantes a las de un cutbak tipo SC-O. Si se continua la destilación al vapor y al vacío del residuo pesado, se obtienen grados más pesados de cutbak de tipo SC-O, o bien cualquier tipo de asfalto deseable.

Las propiedades residuales dependen de la temperatura y del vacío, los cuales controlan la proporción destilada y las reacciones que tienen lugar. Si se aumenta la temperatura del crudo en el horno tubular y el vacío aplicado a la torre, se obtiene un producto final que es un asfalto de baja penetración, inversamente, la disminución de la temperatura del crudo y del vacío aplicado produce un material de penetración más alta; es decir, más blando.

Asfaltos soplados con aire. en una operación típica de soplado con aire, la materia de partida absorbe oxígeno para formar grupos alcohol, acetona, ácido y éster, predominando los ésteres; estos últimos son importantes también para el enlace moleculares entre sí con objeto de aumentar el peso molecular. Mabery y Byerley han afirmado que la reacción se caracteriza principalmente por la eliminación de hidrógeno más que por una adición de oxígeno; esto párese cierto, al menos para algunas materias primas. Los productos de cabeza principalmente obtenidos a partir de una materia prima desprovista convenientemente de constituyentes volátiles son bióxido de carbono y agua. En cambio, se quedan en la carga fracciones volátiles pueden producirse un condensado oxidado el cual es ácido y de olor desagradable.

La operación de soplado, como las formas primitivas de reducción con vapor, se realiza originalmente en alambiques de tipo horizontal conectándose a veces hasta ocho formando una batería en cascada. La carga se introduce por un extremo de la batería y el producto se extraía por el otro, elevándose la temperatura a lo largo del recorrido desde cerca de 205 - 232 °C hasta más de 315 °C. Se introduce aire por el fondo de cada unidad cuando se requiera, a fin de evitar temperaturas demasiado altas. se mezcla vapor con la corriente de aire. La carga invierte unas 80 horas en pasar a través de toda la batería.

Otro método empleado es el proceso de cracking, que produce, por medio de calor y presiones intensas, cambios químicos de los que se obtiene como resultado un tipo de material bituminoso poco usado para pavimentación. Los asfaltos fabricados a partir de cracking (residuos del cracking térmico) se han considerado a veces como representantes de un tipo diferente. Se asemejan a las breas del alquitran de hulla, son de carácter francamente aromático, muestran un alto cambio de consistencia con la temperatura, y se deterioran rápidamente por exposición a la intemperie. Se informa que producen buenos artículos

moldeados y que son eficaces para estabilizar el suelo. Esto puede deberse en parte a su baja viscosidad en estado fundido, que hace posible una buena distribución. La materia prima a partir de la cual se han obtenido está desapareciendo con el acoso del cracking térmico (Hugo A. Wallace, 1962).

Las materias asfálticas de construcción son una parte del crudo de petróleo extraído de pozos en todo el mundo. La cantidad de asfalto que pueden contener un crudo de petróleo es muy variable y depende de la densidad A.P.I. (American Petroleum Institute) del mismo. Cuanto mas baja es la densidad del crudo, mayor es su contenido de asfalto: Un crudo de densidad A.P.I. 15 produce, aproximadamente, un 60 % de asfalto y un 40 % de destilados de petróleo más ligeros, tales como gasolina, queroseno, fuel-oil, aceites lubricantes, mientras que un crudo de densidad A.P.I. 35 puede producir solo un 10 % de asfaltos y alrededor de 90 % de fracciones más ligeras.

2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

Las sustancias asfálticas están ampliamente repartidas en la naturaleza, principalmente en forma de depósitos minerales impregnados con betún. No obstante, son pocos los depósitos que contengan menos de un 10 % de cenizas minerales; por lo general están estrechamente ligados con el petróleo líquido. El hecho de que materiales asfálticos de varias clases son usualmente abundantes en áreas productoras de petróleo sugiere claramente que los asfaltos se derivan del petróleo o que ambos tienen un origen en común. Estas suposiciones se ve forzada por el hecho de que los asfaltos pueden fabricarse a partir del petróleo mediante procesos sencillos que podrían lógicamente haber ocurrido en la naturaleza.

Una ordenación lógica de los productos asfálticos naturales conduce, como en el caso de los carbones, a una serie de productos de dureza, insolubilidad, y no-volatilidad creciente; además los asfaltos se hacen más infusibles a lo largo de esta serie. En un extremo de la escala se encuentran los petróleos líquidos de carácter asfálticos, y en el otro existen productos como la alberita, que se asemejan al carbón y no contienen mucho más de un 5 % soluble en los disolventes más potentes, una simple tabulación puede ordenarse como sigue:

Petróleo asfáltico líquido, totalmente soluble en nafta de petróleo, de densidad relativa no superior a 1. Son ejemplos los petróleos crudos de tipo asfáltico existentes en el País.

Asfaltos, semisólidos o sólidos, que funden generalmente entre 66 y 93 °C, desde un 10 a un 70 % solubles en nafta de petróleo, y del 70 al 98 % solubles en disulfuro de carbono; densidad relativa de 1 a 1.10 y excepcionalmente 1.20. Son ejemplo los productos de Bermúdez y de Trinidad después de la separación de la materia mineral.

Asfáltitas, sólidos duros de punto de fusión muy superior a 120 °C y que llega, en el caso de la grahamita, hasta los 315 °C. Su densidad relativa no es mayor de 1.20; la solubilidad en nafta de petróleo varía entre 0 y 60 %, y en sulfuro de carbono entre el 50 y 99 %. Son ejemplo la gilsonita y la grahamita.

La etapa final en está representada por betunes tales como la wurtzita y la albertita; éstas tienen densidades relativas que llegan a 1.25, se hinchan y se descomponen antes que se alcance la temperatura de fusión, son absolutamente insolubles en nafta de petróleo y no más del 10 % solubles en sulfuro de carbono.

Una dificultad básica para tales clasificaciones reside en el hecho de que probablemente no existen en la naturaleza productos asfálticos verdaderamente homogéneos. Fue costumbre en la literatura antigua (Richardson, 1916) reconocer la presencia de diversos constituyentes líquidos o semilíquidos esencialmente equivalentes: aceite mineral, petroleros y maltenos, definidos cada uno de estos un tanto arbitrariamente. Actualmente no se hace distinción entre éstos y se admite un contenido de aceite mineral semejante al petróleo; es similar, sin embargo, que tal aceite se del tipo considerado como geológica o químicamente joven. Es decir, generalmente existe una alta proporción de aromáticos y nftenos, con mayor proporción de compuestos de azufre y de nitrógeno de la que es normal para un petróleo parafínico (O'Donnell, 1951).

De tal forma, los diversos constituyentes inmediatos de un asfalto pueden definirse como sigue:

Aceite mineral. Es la parte soluble en nafta de petróleo normalizada y no desplazable de tal solución por absorbentes como la tierra decolorante, carbón vegetal activo, o gel de sílice. Como se ha indicado, este aceite probablemente no ha de ser muy diferente de cualquier fracción de petróleo relativamente cíclica de peso molecular semejante que contenga los constituyentes usuales, incluso parafinas.

Resinas. Se considera que éstas están presentes en solución verdadera cuando se dispersa el asfalto en pantano o éter de petróleo, pero son absorbibles por un producto superficialmente activo, tal como la tierra decolorante, después

que el aceite mecánicamente retenido ha sido desplazado del absorbente por lavado con más disolvente, puede recuperarse las resinas mediante un desorbente más poderoso, tal como cloroformo o el sulfuro de carbono. Las resinas son sustancias semisólidas filamentosas de color pardusco, que funden por debajo de 100 °C y puede suponerse que son análogas a las resinas separadas de las fracciones de aceite lubricante por extracción con alcohol acuoso. El contenido de azufre y nitrógeno es mayor que el de los aceites de petróleo convencionales, el peso molecular varía con el del producto aceitoso del que se ha de obtenido, y la relación de contenido de carbono a hidrógeno es del orden de 8 : 1. El análisis elemental indica que una resina típica procedente de un destilado podría contener:

	Porcentaje
Carbono	80 - 82
Hidrógeno	9 - 10
Azufre	1 - 2
Oxígeno	5 - 7

Asfáltenos. Son cuantitativamente los constituyentes más importantes de los asfaltos ordinarios. Se definen como aquellas sustancias que se precipitan a partir de una suspensión del asfalto en un gran exceso, debe de utilizarse como precipitante un producto químico puro, y en la actualidad se utiliza ampliamente el pentano normal. Los asfáltenos funden con hinchamiento y descomposición en el intervalo de 280 °C; son solubles en benceno, sulfuro de carbono y cloroformo, siendo en cambio prácticamente insolubles en alcohol y en hidrocarburos parafínicos de peso molecular bajo, y sólo ligeramente solubles en éter y acetona. Contienen proporciones bastante elevadas de azufre y oxígeno, y su análisis muestra una relación carbono-hidrógeno aproximado de 10 a 1. Pueden convertirse por hidrogenación en materiales resinosos y, en condiciones suficientemente severas, en hidrocarburos líquidos.

Producto	Carbono	Hidrógeno	Azufre	Ceniza	Nitrógeno	Oxígeno
Asfáltenos	81.5	7.56	8.6	0.5	1.16	0.7
Carboides	4.2	5.1	8.1	0.5	1.10	10.8

Debe advertirse que desde un punto de vista cualitativo, los carbenos y carboides representan sucesivamente las últimas etapas en la progresión de insolubilidad e infusibilidad en la serie que va desde los aceites líquidos a los asfaltos más duros. Se supone por tanto, que estos constituyentes integran una parte considerable de sustancias tales como la grahamita y la albertita, y son responsables de sus propiedades características. Por analogía en los cambios en la composición y peso molecular de las fracciones de petróleo de punto de ebullición creciente, podría esperarse que las propiedades de los compuestos asfálticos varían gradualmente; si pudiese aplicarse una sucesión uniforme de disolventes, las curvas de las propiedades variables de las sustancias asfálticas podrían ser probablemente también uniformes, sin discontinuidades (William A. Gruse, 1995).

Las tablas siguiente presenta los reportes del Instituto Mexicano del Petróleo de las características principales de los crudos Istmo y Maya.

PROPIEDADES	
Gravedad (A.P.I.)	34.8
Azufre (% peso)	1.7
Viscosidad a 20 °C	7.4
Escurrecimiento (°C)	45
C. Conradson	4
Acidez (mg de KOH/gr.)	0.14
Ni (ppm)	7
V (ppm)	41
C (% Vol.)	0.2

Residuos.

	DIESEL	GASÓLEO
Intervalo de ebullición (°C)	360	540
Rendimiento (% Vol.)	43	540
Gravedad (A.P.I.)	15.3	19.5
Azufre (% peso)	1.9	9.2
Viscosidad a 100 °C	32	360
Carbón Ramsbottom (% peso)	7.8	15.7
Ni	14	30
V	82	175
Insoluble en NC ₅ (% peso)	5.0	10.4
Penetración a 25 °C. 1-10 mm.	380	380

Estos datos son reportados por Instituto Mexicano del Petróleo en el año de 1991.

Tabla 2.1 características del crudo Istmo.

PROPIEDADES	
Gravedad (A.P.I.)	22.2
Azufre (% peso)	3.3
Viscosidad a 20 °C	205
Escurrimiento (°C)	-36
C. Conradson	12.0
Acidez (mg de KOH/gr.)	0.28
Ni (ppm)	52
V (ppm)	314
C (% Vol.)	0.1

Residuos.

	KEROSINA	DIESEL
Intervalo de ebullición (°C)	360	540
Rendimiento (% Vol.)	52.8	38.5
Gravedad (A.P.I.)	8.9	
Azufre (% peso)	4.3	5.3
Viscosidad a 100 °C	965	
Carbón Ramsbottom (% peso)	16.7	24.3
Ni	80	118
V	490	710
Insoluble en NC ₅ (% peso)	223.3	33.5
Penetración a 25 °C, 1-10 mm.	380	6

Estos datos son reportados por Instituto Mexicano del Petróleo en el año de 1991.

Tabla 2.2 características del crudo Maya

CAPITULO 3

3.1 Procesos de recuperación

3.1.1 Extracción en fase líquida

3.1.2 Empleo de la extracción en fase líquida

3.1.3 Descripción de la extracción en fase líquida

3.1.4 Equilibrio de fases

3.2 Métodos de separación mediante burbujas de absorción

3.2.1 Principios

3.2.2 Definición y clasificaciones

3.2.3 Adsorción

3.2.4 Factores que afectan la adsorción

3.2.5 Enriquecimiento y agotamiento

3.3 Flotación

3.3.1 Descripción general

3.4 Reactivos de flotación

3.4.1 Colectores

3.4.1.1 Generalidades

3.4.1.2 Clasificación

3.4.2 Espumantes

3.4.3 Modificadores

3.1 PROCESO DE RECUPERACIÓN

3.1.1 EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La extracción en fase líquida es conocido también como extracción Líquido-líquido, extracción líquida o extracción con disolventes, este último término puede prestarse a confusión, debido a que también se aplica a la lixiviación de una sustancia sólida.

La extracción Líquido-líquido es un proceso para separar componentes en solución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. La extracción Líquido-líquido involucra transferencia de masa de una fase líquida a una segunda fase líquida inmiscible, el proceso se puede realizar en varias formas. El ejemplo más sencillo involucra la transferencia de masa de una mezcla binaria a una segunda fase líquida inmiscible. Se puede mencionar como ejemplo la extracción Líquido-líquido de impurezas contenidas en aguas de desperdicios mediante un disolvente orgánico. Esto es similar al agotamiento o adsorción en la que se transfiere masa de una fase a otra. La transferencia de componentes disueltos (solutos) se puede mejorar por la adición de agentes "desaladores" a la mezcla de alimentación o con la adición de agentes "formadores de complejos" al disolvente de extracción. En algunos casos se puede utilizar reacción química para mejorar la transferencia como, el empleo de una solución cáustica acuosa, utilizada para extraer fenoles de una corriente de hidrocarburos. Un concepto más complicado de la extracción Líquido-líquido se utiliza en un proceso para separar completamente dos solutos. Un disolvente primario de extracción se utiliza para extraer uno de los solutos presentes en una mezcla y un segundo disolvente lavador se utiliza para depurar el extracto libre del segundo sólido.

3.1.2 EMPLEO DE LA EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La extracción en fase líquida se utiliza cuando la destilación no es práctica o su empleo es demasiado costoso. Puede ser más práctica la destilación cuando la volatilidad relativa de dos componentes se encuentra entre 1.0 y 1.2. Puede, ser más económico que la destilación o separación con vapor de una impureza disuelta en el agua de desperdicio cuando la volatilidad relativa del soluto respecto a la del agua sea menor a 4.

En otros casos los componentes a separar pueden ser sensibles al calor, como ejemplo, los antibióticos, o relativamente no volátiles, como las sales minerales, y la extracción en fase líquida puede ser el proceso de separación más eficaz desde el punto de vista económico. Sin embargo, el empleo potencial de la destilación debe de evaluarse cuidadosamente antes de considerar la extracción en fase líquida. Por lo general el proceso de extracción requiere de :

1. Extracción Líquido-líquido.
2. Recuperación del disolvente.
3. Desolvatación del refinado.

En algunos casos el disolvente de extracción puede tener un punto de ebullición más elevado que el soluto, para lograr un consumo de energía, pero una acumulación de componentes pesados en el disolvente reciclado puede crear problemas.

Un ejemplo eficaz de extracción en fase líquida es el utilizado en la recuperación de uranio de los licores de lixiviación de mineral (Fig. 3.1.1). En este caso, los disolventes fosfato de alquilo en queroseno, se recuperan por extracción en fase líquida utilizando una solución separadora y el refinado no requiere desolvatación, debido a la solubilidad de los disolventes en agua es extremadamente baja. La mayor parte de la pérdida de disolvente ocurre debido al arrastre de gotas pequeñas en el agua. La utilidad económica de un proceso de extracción en fase líquida depende básicamente del disolvente y la de los procedimientos utilizados para la recuperación del disolvente y la desolvatación del refinado. Después de considerar estos aspectos, la selección y el diseño de un dispositivo de extracción se puede considerar desde la perspectiva adecuada.

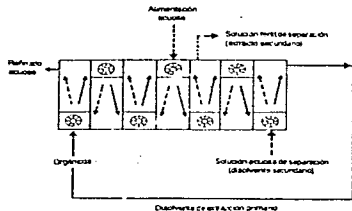


Figura 3.1.1 Extracción líquida-líquida del uranio.

3.1.3 DESCRIPCIÓN DE LA EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA.

La extracción en fase líquida, llamada también extracción por disolventes, es un método para separar los componentes de una solución y por ende, una de las diversas operaciones de transferencia de masa en la tecnología química. Las operaciones de transferencia de masa suelen basarse en la distribución desigual en el equilibrio de las sustancias que han de separarse entre dos fases mutuamente insolubles: la extracción en fase líquida es la operación de transferencia de masa en un sistema de dos fases.

En esta operación los componentes de una solución se separan en virtud de su distribución entre dos líquidos mutuamente insolubles. En la práctica siempre se tiene que elegir entre los métodos por seguir cuando se han de efectuar separaciones de esta índole. Así, se podrá elegir entre métodos químicos en los cuales se hacen reaccionar químicamente con un reactivo dado una de las soluciones que han de separarse, de este modo se precipita o se destruye: métodos mecánicos como la flotación, y lo que podríamos llamar métodos físicos, de los cuales son representativos las operaciones de transferencia de masa. Además casi siempre también es posible elegir entre estas operaciones, que se dividen en dos categorías: operaciones directas e indirectas. Por métodos directos se entenderá por aquellas operaciones que se añaden sustancias extrañas (por ejemplo, un disolvente) y entre ellos figuran la destilación, la evaporación, algunas formas de cristalización y refinado. La extracción en fase líquida por utilizar sustancias agregadas, figura en la categoría de métodos indirectos, entre los cuales también la destilación por extracción, la absorción de gases, la adsorción y el intercambio iónico.

Un rasgo característico de las operaciones de transferencia de masa es que las fases mutuamente insolubles, entre las cuales se distribuyen las sustancias que han de separarse, se crean a partir de la solución original por adición o dispersión de calor. En los métodos indirectos, la adición de una sustancia extraña, como un disolvente para la extracción, presenta varios problemas. La sustancia agregada, que ha de ser insoluble en la mezcla original, tiene que ser químicamente distinta, lo cual complica la elección de los materiales de construcción con la seguridad de que sean resistentes a la corrosión.

Como el disolvente agregado es químicamente distinto de la mezcla cuya separación se va a proceder, hay oportunidades para conseguir separaciones no usuales y a veces extraordinarias. En el caso de la destilación, las fases de vapor y líquido entre las cuales se distribuyen los componentes son idénticas químicamente y por ello no se espera grandes diferencias de distribución.

De hecho, en muchos casos no es posible conseguir por este método una separación completa. En cambio, en la extracción en fase líquida de ordinario es posible elegir entre muchos disolventes hasta encontrar el mejor. Esto se podría considerar en el caso de la destilación como si existieran muchas clases de calor disponibles para la destilación y cada uno de ellos procurara grados de separación diferentes. La extracción en fase líquida permite realizar separaciones por el tipo químico y no por propiedades físicas, como la presión de vapor. La extracción en fase líquida suele ser de gran utilidad cuando fallen los métodos directos de separación o cuando, a pesar de sus inconvenientes, proporcione no obstante un proceso total menos costoso que un método directo o químicamente en competencia.

La extracción en fase líquida, al igual que todas las demás operaciones de transferencia de masa, encuentra uso en el laboratorio, en pequeña escala, y en la industria, en gran escala. Las operaciones en el laboratorio procuran mucho más información y tienen interés. En el laboratorio, la extracción en fase líquida se usa directamente como medio para un fin, como en los muchos métodos recientes ideados para el análisis químico de mezclas complejas, al igual que en el primer desarrollo de nuevos procesos químicos, que en último término tienen por objeto la aplicación industrial. Se tiene que considerar que muchas de las separaciones se hacen como primer etapa en el laboratorio, por motivos analíticos, y luego adquieren interés industrial cuando una de las sustancias separadas llega a ser importante. Como ingenieros químicos tendremos que evaluar los dos aspectos técnicos y económicos de la separación en pequeña escala para su posible extrapolación industrial.

3.1.4 EQUILIBRIO DE FASES.

La separación de los componentes por medio de la extracción en fase líquida depende básicamente de la distribución de equilibrios termodinámicos de los componentes entre las dos fases líquidas. El conocimiento de estas relaciones de distribución es esencial para seleccionar la razón del disolvente de extracción respecto a la alimentación que entra en un proceso de extracción y para la evaluación de la velocidad de transferencia de masa o las eficiencias de las etapas teóricas logradas en el equilibrio del proceso. Ya que se utilizan dos fases líquidas que son inmiscibles, el equilibrio termodinámico incluye una evaluación considerable de soluciones no ideales.

3.2 MÉTODOS DE SEPARACIÓN MEDIANTE BURBUJAS DE ADSORCIÓN.

3.2.1 PRINCIPIOS

Los métodos de separación mediante burbujas de adsorción (Lemlich, 1966) se basan en la adsorción selectiva o la adherencia de materiales en la superficie de burbujas de gas que pasan por una solución. En la mayor parte de los métodos, las burbujas se elevan para formar una espuma que lleva el material hacia arriba. Así, el material, deseable o indeseable, se retira del líquido y no viceversa como, por ejemplo, en el caso de la filtración. Por tanto, los métodos de espumación parecen ser particularmente adecuados (aunque no en forma exclusiva) para retirar cantidades pequeñas de materiales de volúmenes grandes del líquido.

Para cualquier método mediante burbujas de adsorción, si el material que se debe retirar (denominado coligado) no es tensoactivo, se puede agregar un surfactante adecuado (colector) para unirse con el y fijarlo o absorberlo a la superficie de la burbuja con del fin de que se pueda retirar (Sebba, 1962). La unión entre el coligado y el colector se puede realizar mediante la quelación o alguna otra forma compleja. Por el contrario, se puede retirar un coligado cargado mediante su atracción hacia un colector de carga opuesta.

3.2.2 DEFINICIONES Y CLASIFICACIONES.

En la Figura 3.2.1 se bosqueja la clasificación más aceptable de los diversos métodos de separación por burbujas de adsorción (Karger, Grieves, Lemlich, Rubin y Sebba, 1967). Entre los métodos de separación de espuma, el **FRACCIONAMIENTO POR ESPUMA** implica, por lo común, el retiro de materiales disueltos (o a veces, coloidales). La espuma de sobreflujo, después de reducirse o desintegrarse, se denomina espumato. La figura 1.3.2 muestra el fraccionamiento simple de espumas continua (la operación por lotes se presentaría mediante la omisión de las corrientes de alimentación y productos del fondo). La Flotación implica por lo común el retiro de materiales de particular sólidas. La más importantes en la categoría es la flotación de minerales.

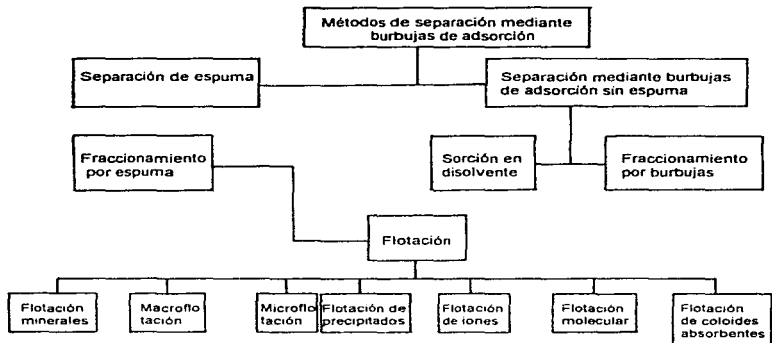


Figura 3.2.1 Clasificación de los métodos de separación mediante burbujas de adsorción

En la categoría de la flotación se debe encontrar la **MACROFLOTACIÓN**, que es el retiro de partículas macroscópicas; LA **MICROFLITACIÓN** (denominada también **FLOTACIÓN COLOIDAL**, que es el retiro de partículas microscópicas, sobre todo coloidales o microorganismos [Dognon y Dumontel, 1941], la **FLOTACIÓN MOLECULAR** que es el retiro de moléculas superficiales inactivas, mediante un colector (surfactante) que da un producto insoluble, la **FLOTACIÓN DE IONES** es la eliminación de los iones superficialmente inactivos, mediante un colector que da un producto insoluble, sobretudo una nata retirable [Sebba 1959]; la **FLOTACIÓN COLOIDAL ADSORVENTE**, que es el retiro de materiales disueltos en forma "a cuesta", mediante la adsorción de partículas coloidales y la **FLOTACIÓN DE PRECIPITADOS**, en donde se retira in precipitado mediante un colector que no es agente de precipitación [Baarson y Ray, 1964]. La última definición se precisó como de flotación de precipitados de primer tipo, el segundo tipo no requiere en absoluto un colector separado [Mahne y Pinforld, 1968].

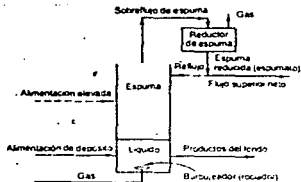


Figura 3.2.2 Cuatro modalidades alternativas de operación de flujo continuo con una columna de fraccionamiento por espuma.

- 1) El modo más sencillo se ilustra mediante líneas continuas.
- 2) La operación de enriquecimiento emplea la línea de reflujo de guiones.
- 3) En la operación de agotamiento, la línea de guiones elevada de alimentación a la espuma reemplaza a la línea continua de alimentación a la poza.
- 4) Para operaciones combinadas, se usa el reflujo como una alimentación elevada a la espuma.

A veces, se puede lograr una separación incluso cuando no hay espuma o cualesquier flocculante flotado. En el **FRACCIONAMIENTO POR BURBUJAS**, esto se logra simplemente al prolongar la poza de burbujas para formar una columna vertical [Darmon y Lemlich, 1965]. A continuación, las burbujas ascendentes depositan el material adherido o absorbido en la parte superior de la poza, conforme salen. Esto da como resultado un gradiente de concentración que puede servir como base para la separación. El fraccionamiento de burbujas puede funcionar ya sea por sí sólo o como sección de concentración hasta ámbito espumante.

Los métodos de gotas similares a los de burbujas de adsorción se denominaron **MÉTODOS DE SEPARACIÓN POR GOTAS DE ADSORCIÓN** [Lemlich, 1968], son omitidos de la figura 3.2.2, puesto que incluyen la adsorción o la adhesión a entrecaras de líquido-líquido. Entre ellos se encuentra el **FRACCIONAMIENTO POR EMULSIÓN** [Eldib, 1953], que es análoga al fraccionamiento por espuma y el **FRACCIONAMIENTO POR GOTAS** [Lemlich, 1953], que es análogo al fraccionamiento por burbujas. De modo similar, la antigua operación de beneficio denominada flotación por aceite masivo [Gaudin,

1957] es análogo a la flotación de minerales. En general, a los métodos de separación por gotas de adsorción no se les ha dedicado tanta atención como a los métodos por burbuja de adsorción.

Dentro de estos últimos, el fraccionamiento por espuma es el que ha avanzado más en lo que se refiere a la teoría de la ingeniería química. Afortunadamente, parte de esta teoría se aplica también a otros métodos mediante burbujas de adsorción.

3.2.3 ADSORCIÓN

La separación lograda dependerá, en parte, de la selectividad de la adsorción en la superficie de las burbujas. En equilibrio la adsorción de los materiales disueltos sigue a la ecuación de Gibbs [Gibbs, 1928].

$$dy = -RT \Gamma_i d \ln a_i \quad \text{Ec 3.2.1}$$

¿i es el exceso superficial [Davies y Rideal, 1963]. Para dar la mayor parte de los fines, basta considerar Γ_i como la concentración de componentes absorbidos en i en la superficie, en unidades de g-mol/cm². R es la constante de gas, T es la temperatura absoluta, γ es tensión superficial y a_i es la actividad del componente i. El signo menos muestra que el material que se concentra en la superficie reduce, en general la tensión superficial y viceversa. Esto puede ser aveces como una guía para determinar, en forma preliminar, cuales son los materiales que se pueden separar.

Cuando se aplica a un surfactante ni iónico en agua pura, a concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica, la ecuación 3.2.1 se simplifica para dar la ecuación 3.2.2:

$$\Gamma_s = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_s} \quad \text{Ec 3.2.2}$$

C es la concentración masiva y el subíndice s se refiere al surfactante. En algunas condiciones, la ecuación 3.2.2 se puede aplicar también a un surfactante iónico [Lemlich, loc cit.]

En general, se puede considerar que el principal surfactante en la espuma se encuentra presente en las superficies de las burbujas en forma de una monocapa absorbida, con un valor

substantialmente constante de Γ_s , frecuencia del orden de 3×10^{-10} g-mol/cm², para un peso molecular de varios centenares. Por otra parte, los materiales de trazas siguen la isoterma de adsorción lineal, $\Gamma_1 = K_1 C_1$ cuando su concentración sea suficientemente baja. Para un intervalo más amplio de concentraciones, se puede aplicar un tipo de isothermas de Langmuir o otro tipo [Davies y Rideal, Loc. cit].

3.2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN.

K_1 para un coligado se puede ver afectada adversamente (reducida) por una insuficiencia del colector. También se puede reducir debido a un exceso de colector, que compite para obtener la superficie disponible contra el complejo de colector-coligado [Schnpf, Gaden, 1959].

El exceso de colector puede reducir también la separación, al formar micelas en la masa que absorbe parte del coligado, evitando que llegue a la superficie. El efecto de las micelas en K_1 para coligado se da teóricamente por medio de la ecuación 3.2.3 [Lemlich, 1972]; si \bar{a} es constante cuando $C_s > C_{sc}$:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_1} + \frac{C_2 - C_{sc}}{\Gamma_s E} \quad \text{Ec 3.2.3}$$

K_1 es K_1 inmediatamente por debajo de la concentración micelar crítica del colector, C_{sc} . K_2 es K_1 en alguna concentración más alta de colector, C_s . E es la eficiencia relativa, al absorber coligado, del colector superficial en función del micelar. Generalmente, $E > 1$. Γ_s representa el exceso superficial del colector. Más conspecto a cada una de las K se puede encontrar [Lemlich, 1973]

El efecto de control de varios iones se puede expresar en función de equilibrios termodinámicos [Karger y De Vivo, 1968]. Se han observado similitudes con el intercambio de iones. La selectividad de adsorción contraiónica se incrementa con la carga iónica y disminuye con el número de hidratación [Kato y Nakamori, 1976]. Por analogía con otros procesos de separación, la distribución relativa en los sistemas de componentes múltiples se puede analizar en términos de coeficiente de selectividad $\bar{a}_{mn} = \Gamma_m C_n / \Gamma_n C_m$. [Rubin y Jorne, 1969].

3.2.5 ENRIQUECIMIENTO Y AGOTAMIENTO.

A diferencia del fraccionamiento por espuma siempre verdadero, sin cambios significativos del diámetro de las burbujas, la coalescencia en una columna de espuma distribuye parte de la superficie de las burbujas y libera materiales absorbidos para que descendan através de la espuma que se eleva. Este flujo descendente constituye un reflujo interno, que enriquece la espuma ascendente mediante una acción a contracorriente. El resultado es una espumato más rico, o sea, con un valor mas alto de la sustancia en cuestión (puede ser un coligado o un surfactante) el que se puede obtener a partir de la etapa simple teórica de la modalidad simple correspondiente. Con frecuencia, hay una coalescencia importante en la espuma que se eleva; pero el efecto sobre el diámetro de las burbujas y el enriquecimiento se suele pasar por alto con frecuencia.

Se puede proporcionar un reflujo externo al hacer regresar parte de la espuma exteriormente a la parte superior de la columna. Se ha verificado el efecto de concentración del flujo, incluso a una sustancia que satura la superficie [Lemlich y Ilvi, 1961]. La introducción de la alimentación a la espuma a cierta distancia por encima de la poza contribuye a facilitar la operación de agotamiento. El flujo resulta a contracorriente de la espuma purifica todavía más el fondo, o sea, reduce la concentración de la sustancia en cuestión.

En la figura 3.2.2 se muestran las operaciones de enriquecimiento, agotamiento y las combinadas.

3.3 FLOTACIÓN.

3.3.1 DESCRIPCIÓN GENERAL.

La flotación es indudablemente la técnica de procesamiento de minerales más importante y versátil y cada vez se usa y aplica más en el tratamiento de toneladas cada vez más grandes y para cubrir nuevas áreas.

La flotación se patentó originalmente en 1906 el minado de yacimientos complejos y de bajo grado que de otro modo se habrían considerado no económico. En la práctica más primitiva las colas de muchas plantas de concentración por gravedad eran de un grado más alto al del mineral que se trata en muchas de las modernas plantas de flotación.

La flotación es un proceso selectivo que se usa para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos. Inicialmente se desarrolló para tratar los sulfuros de cobre, plomo, zinc; el campo de la flotación se ha extendido para incluir los minerales oxidados y los no metálicos, incluyendo el carbón fino.

Las partículas liberadas y mezcladas se pueden separar entre sí por flotación si existe una diferencia suficiente en su humectabilidad; el proceso de flotación opera mediante la preparación de una suspensión, la preparación en agua de una mezcla de sólidos con un diámetro relativamente finos. Por lo general, esto se realiza en una cámara abierta en la parte superior y provista de agitación; posteriormente, se dispersan burbujas finas de aire a través de la suspensión agitada para formar una espuma que se eleva a la parte superior y provista de la cámara (celda). Las partículas que se humectan fácilmente con agua (hidrófilicas) tienden a permanecer en la suspensión de agua, y las que no lo hacen (hidrófobicas) tienden a recolectarse en la entre cara burbuja-aire-agua y se elevan a la superficie, unidas a la burbuja de aire. Por consiguiente, las diferencias entre las propiedades químicas de superficie de los sólidos son la base para la separación. Las superficies que no tienen uniones químicas de superficie fuertes y que se han roto tienden a ser no polares y no se pueden humedecer fácilmente. Las sustancias como, por ejemplo, el grafito y el talco son ejemplo de sólidos que se pueden romper fácilmente a lo largo de los planos de la placa con uniones débiles sin romper las uniones químicas fuertes; naturalmente, estos sólidos son flotables.

La humectabilidad relativa de los sólidos en una mezcla se puede mejorar mediante la adición de varios agentes que se absorben en la forma selectiva sobre las superficies de determinadas especies que existe en la mezcla. También se agregan agentes espumantes para generar una burbuja estable y una acción circundante de la espuma. Además, se utilizan reactivos para prevenir la floculación y mantener un grado apropiado de dispersión de los sólidos suspendidos. Se pueden utilizar otros reactivos para modificar la selectividad del agente recolector y para deprimir (evitar la flotación de ciertas especies). La flotación en espuma aprovecha las diferencias en las propiedades físico-químicas de la superficie de las partículas minerales. Después del tratamiento con reactivos, las diferencias entre las propiedades superficiales de los minerales que contiene la pulpa de flotación, una burbuja de aire se debe de unir a una partícula de mineral y elevarla hasta la superficie del agua (figura 3.3.1). El proceso se aplica únicamente a partículas relativamente finas, ya que si son demasiado grandes, la adherencia entre las partículas y la burbuja será menor que el peso de la partícula y por lo tanto la burbuja deja caer la carga.

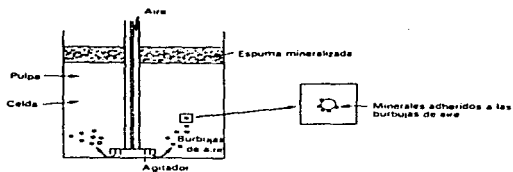


Figura 3.3.1 Principio de la flotación.

En la concentración por flotación, el mineral normalmente es transferido a la espuma o fracción flotante, dejando la ganga en la pulpa o las colas. esta es la FLOTACIÓN DIRECTA opuesta a la FLOTACIÓN INVERSA, en la cual la ganga es flotada de la fracción flotada.

Las burbujas de aire solamente se pegan a las partículas minerales si éstas desplazan agua de la superficie mineral, lo cual únicamente sucede si el mineral repele en cierta medida el agua o es HIDRÓFOBICO. Una vez que las burbujas de aire alcanzan la superficie, únicamente puede continuar sosteniendo la partícula mineral si forma una espuma estable; de otro modo revientan y cae la partícula mineral. Para alcanzar estas condiciones, es necesario usar los numerosos reactivos químicos conocidos como reactivos de flotación.

La activación de una superficie mineral en relación a los reactivos de flotación en el agua dependen de las fuerzas que operan sobre esa superficie. En la figura 3.3.2 se muestran fuerzas que tienden a separar una partícula y una burbuja. Las fuerzas de tensión conducen el desarrollo de un ángulo entre la superficie mineral y la superficie de la burbuja. En el equilibrio,

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/w} + \gamma_{w/a} \cos\theta,$$

Ec 3.3.1

donde $\gamma_{s/a}$, $\gamma_{s/w}$ y $\gamma_{w/a}$ son la energía de superficie entre las fases sólido-aire, sólido-agua y agua-aire respectivamente y θ es el ángulo de contacto entre la superficie mineral y la burbuja.

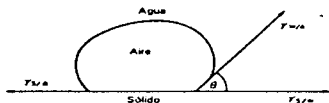


Figura 3.3.2 Ángulo de contacto entre la burbujas y la partícula en un medio acuoso.

La fuerza necesaria para romper la interfase partícula-burbuja es el llamado trabajo de adhesión, $\gamma_{S/A}$, el cual será igual al trabajo necesario para separar la interfase sólido-aire y producirá la separación de las interfaces aire-agua y sólido-agua, es decir,

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{W/A} + \gamma_{S/W} - \gamma_{S/A} \quad \text{Ec 3.3.2}$$

Al combinar las ecuaciones 3.3.1 y 3.3.2, se obtiene la siguiente ecuación

$$\gamma_{W/A} = \gamma_{W/A} (1 - \cos\theta) \quad \text{Ec 3.3.3}$$

Mientras mayor sea el ángulo de contacto más grande será el trabajo de adhesión entre la partícula y la burbuja; además el sistema es más elástico entre las fuerzas de rompimiento. Por consiguiente la FLOTABILIDAD de un mineral aumenta con el ángulo de contacto y se dice que los minerales con alto ángulo de contacto son AERÓFILICOS. La parte de los minerales en estado natural no son repelentes al agua y por tanto conviene agregar reactivos de flotación a la pulpa. Los reactivos más importantes son los COLECTORES, los cuales son absorbidos sobre la superficie de los minerales y los convierte en hidrófobicos (aerófilicos), facilitando su adhesión a la burbuja. Los ESPUMANTES ayudan a mantener una espuma razonablemente estable. Los REGULADORES se usan para controlar el proceso de flotación, activando o deprimiendo la adherencia de las partículas minerales a las burbujas de aire y también se utilizan para controlar el pH del sistema.

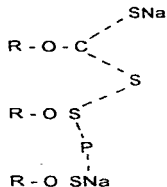
El proceso de flotación se utiliza en la industria de procesamiento de minerales para concentrar los valores en la mena de mineral; la flotación de varios sulfuros minerales a partir de los constituyentes de la ganga es una práctica común en todo el mundo y millones de toneladas de mineral mezclados se procesan diariamente. Aunque la diferencia de densidades relativas no constituye la base de la separación, por lo general, los minerales metálicos se muelen a una finura superior a malla 48, lo que permite que las partículas permanezcan en suspensión activa. Las partículas no metálicas, por ejemplo el carbón que presenta una densidad relativa menor, se puede procesar en una molienda menos fina (malla 10 a 35).

3.4 REACTIVOS DE FLOTACIÓN.

3.4.1 COLECTORES

3.4.1.1 GENERALIDADES

Estos reactivos proporcionan a los minerales que van a flotar un recubrimiento repelente al agua y ávido de aire, que se adhiere a una burbuja de aire. Los colectores típicos para la flotación de sulfuros metálicos y metales nativos son los xantatos



y los ditiofosfatos, donde R es un grupo alquílico de dos a siete átomos de carbono. El colector ionizado se absorbe en una superficie del mineral de sulfuro de enlace a través de los átomos de azufre. El grupo alquílico proporciona un recubrimiento repelente al agua. En general, se utilizan cantidades del orden de $(0.05 \text{ a } 1.0) \times 10^{-4} \text{ kg. reactivo/Kg. de mineral}$ $(0.1 \text{ a } 0.2 \text{ lb. de reactivo/tn. mineral})$.

Se utilizan ácidos grasos crudos o refinados y sus jabones, sulfonatos del petróleo y ácidos grasos sulfonatados como colectores en la flotación de espatofluor, roca fosfórica, minerales de hierro y otros minerales no metálicos. En esas operaciones, las dosificaciones de los reactivos son mucho más altas, del orden de $(1.0 \text{ a } 10.00) \times 10^{-4}$ Kg. reactivo/de mineral (0.2 a 2 lb. reactivo/tn de mineral).

Se utilizan muchos colectores catiónicos, como aminas y sales aminas, para la flotación de cuarzo, potasa y minerales de silicatos, en cantidades de $(0.5 \text{ a } 5) \times 10^{-4}$ Kg./Kg. $(0.1 \text{ a } 1.0 \text{ lb./tn})$.

El combustóleo y el queroseno se emplea como colectores para carbón, grafito, azufre y molibdenita, puesto que los absorbe con facilidad esos materiales naturalmente hidrófobos. De hecho, con frecuencia se pueden utilizar un espumador para la flotación de esos minerales. Esos hidrocarburos se emplean también como expansores o diluyentes en la flotación de minerales no metálicos, con sulfonatos, ácidos grasos y aminas grasas.

Todos los minerales se clasifican en tipos NO POLARES O POLARES según sus características superficiales. Las superficies de los minerales no polares se caracterizan por enlaces moleculares relativamente débiles. Los minerales están compuestos de moléculas covalentes que se mantienen juntas por las fuerzas de Van der Waals; las superficies no polares no se unen fácilmente a los dipolos del agua y en consecuencia son hidrófobas. Los minerales de este tipo, presentan alta flotabilidad natural con ángulo de contacto entre 60° y 90° como el grafito, azufre, molibdenita diamante, carbón y talco. Es importante incrementar su capacidad hidrófoba por la adición de aceites hidrocarburos o agentes espumantes, los minerales con fuertes enlaces superficiales covalentes o iónicos se conocen como de tipo polar y exhiben altos valores de energía libre en la superficie polar. Las superficies polares reaccionan fuertemente con las moléculas del agua y estos minerales son naturalmente hidrófilos.

El grupo de los minerales polares se subdivide en varias clases que dependen de la magnitud de la polaridad (Wrobel, S.A, 1970), en la tabla 3.4.1 se presentan la clasificación de estos, la cual se ve incrementada de los grupos 1 a 5. Los minerales en el grupo 3a, se consideran hidrófobos por sulfidización de la superficie mineral en un medio acuoso alcalino. Además de los minerales nativos del grupo 1 son todos sulfuros, sólo débilmente polares debido a su enlace covalente y es relativamente débil si se compara con el enlace iónico de los minerales de carbonato y sulfato, a través de los sulfatos hasta los carbonatos, haluros, fosfatos, luego los hidróxidos-óxidos y finalmente los silicatos y cuarzo.

GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4	GRUPO 5
Galena	Barita	Cerusita	Hematita	Zircón
Covelita	Anhidrita	Malaquita	Magnetita	Wilemita
Bornita	Yeso	Azurita	Geotita	Hemimorfita
Chalcosita	Anglesita	Wolfenita	Cromita	Berilo
Calcopirita			Ilmelita	Feldespato
Estibnita		GRUPO 3a	Corindón	Silimanita
Argentita		Fluorita	Pirrolusita	Granate
Bismutita		Calcita	Limonita	Cuarzo
Milerita		Widerita	Bórax	
Cobalita		Magnetita	Columbita	
Arsenopirita		Dolomita	Tantalita	
Pirita		Apatita	Rutilo	
Esfalerita		Scheelita	Casiterita	
Oropimente		Smithsonita		
Pentlandita		Rodocrisita		
Rejalgar		Siderita		
Au, Pt, Ag, Cu nativo		Monazita		

Tabla 3.4.1 Clasificación de los minerales polares.

Para flotar los minerales se les debe impartir cierta calidad hidrófoba. Para lograrlo se le agregan surfactantes a la pulpa, los que se conocen como colectores y el tiempo concedido para la adsorción durante la agitación se conoce como periodo de acondicionamiento. Los colectores son compuestos orgánicos que convierten a los minerales seleccionados en repelentes al agua por la adsorción de moléculas o iones sobre la superficie mineral de la burbuja de aire, hasta un nivel tal que la adhesión de la partícula a la burbuja puede hacerse por contacto

Las moléculas de los colectores pueden ser compuestos ionizados, los cuales se disocian en iones dentro del agua, o compuestos no ionizados que son prácticamente insolubles y vuelven repelente al agua al mineral cubriendo su superficie con una delgada capa.

Los colectores ionizados tienen una muy amplia aplicación en la flotación. Tienen moléculas complejas de estructura asimétricas y HETEROPOLARES, es decir que la molécula contiene un grupo hidrocarburo no polar y un grupo polar que puede ser uno de varios tipos. El radical de hidrocarburo no polar presenta propiedades definidas repelentes al agua mientras que el grupo polar reacciona con el agua.

Los colectores ionizados se clasifican de acuerdo con el tipo de ion, catión, anión, que produce el efecto de repulsión al agua dentro de ella (figura 3.4.1).

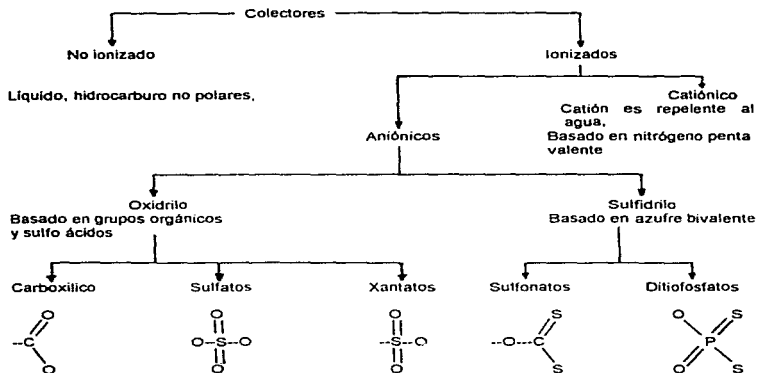


Figura 3.4.1 Clasificación de los colectores.

Debido a la atracción química, eléctrica o físicas entre las porciones polares y los sitios de la superficie, los colectores se adsorben sobre las partículas con su extremo no polar orientado hacia la masa de la solución, impartiéndole de esa forma características hidrófobas a las partículas (figura 3.4.2)

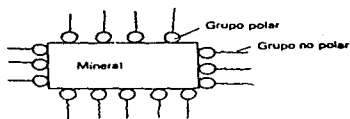


Figura 3.4.2 Adsorción del colector sobre la superficie mineral.

En general los colectores se usan en pequeñas cantidades, sólo las necesarias para formar una capa monomolecular sobre la superficie de la partícula, ya que al aumentar la concentración, aparte del costo, tiende a flotar otros minerales, reduciendo la selectividad. Siempre es más difícil eliminar el colector ya adsorbido que evitar su adsorción.

Una concentración excesiva de n colector puede tener un efecto adverso sobre la recuperación de los minerales valiosos, posiblemente debido al desarrollo de multicapas de colector sobre las partículas reduciendo la proporción de radicales hidrocarburo orientado hacia la masa de la solución. De ese modo se reduce la hidrófobicidad de la partículas y por tanto, su capacidad de flotación.

El límite de flotación se puede extender sin perder la selectividad usando un colector de hidrocarburo con una cadena más grande, produciendo de ese modo una mayor repulsión al agua que si se aumenta la concentración de un colector de cadena más corta, la longitud de la cadena generalmente está limitada desde dos hasta con átomos de carbono, en vista de que la solubilidad del colector en el agua disminuye rápidamente, al aumentar la longitud de la cadena y aunque hay un decremento correspondiente en la solubilidad de los productos del colector, los cuales por consiguiente se adsorben muy rápidamente sobre la superficie mineral, será necesario, por supuesto, que el colector se ionice en el agua para que tenga lugar la quimiadsorción sobre las superficies minerales. La solubilidad del colector no solamente se ve afectada por la longitud de la cadena, sino también por la estructura de la misma, ya que los colectores de cadena ramificada tienen mayor solubilidad que los de cadena recta (Du Rietz C., 1975).

3.4.1.2 CLASIFICACIÓN.

1. COLECTORES ANIÓNICOS.

Son los colectores que más se emplean en la flotación de minerales, son clasificados en dos tipos de acuerdo a la estructura del grupo polar. Los colectores oxhidrilo presentan como grupo polares aniones orgánicos y sulfocátion y, como en todos los colectores aniónicos, es característica de estos que el catión no interviene de manera importante en la reacción reactivo-mineral.

Los colectores oxhidrilo en general son ácidos orgánicos o jabones. Los carboxilatos se conocen como ácidos grasos y se encuentran naturalmente en los aceites vegetales y grasas animales. Como en todos los colectores aniónicos, mientras mayor sea la longitud de la cadena de hidrocarburos, más poderosa será la repulsión del agua que se produzca; pero no obstante la solubilidad disminuye, los jabones son solubles aún si la longitud de la cadena es larga. Los carboxilatos son fuertes colectores, pero presentan una selectividad relativamente baja y son usados para la flotación de minerales de calcio, bario, estroncio y magnesio, carbonatos de los minerales no ferrosos y sales de los metales alcalinos así como para los metales alcalinos de las tierras raras.

Los sulfuros y sulfonatos presentan propiedades similares a los ácidos grasos, pero presentan un poder colector más bajo, sin embargo, estos presentan una mayor selectividad y son usados en la flotación de casiterita, barita y sheelita.

Los colectores más usados son los SULFHIDRILLO, en los que el grupo polar contienen azufre bivalente. Estos son muy poderosos y selectivos en la flotación de minerales de sulfuro. Los más ampliamente usados son los XANTOGENATOS y los DITIOFOSFATOS (colectores "aerofloat"). Los xantatos son los más importantes para la flotación de los minerales sulfurados y se preparan haciendo reaccionar un hidróxido alcalino, un alcohol y un disulfato de carbón:



donde R es el grupo hidrocarburo que contiene normalmente de uno hasta seis átomos de carbono, los xantatos que más ampliamente se usan son el etílico, isopropílico, isobutílico, amílico, y hexílico. El xantato etílico de sodio es típico y presenta la estructura mostrada en la figura 3.4.3. El anión consiste de un radical no-polar de hidrocarburo y un polar conectado.

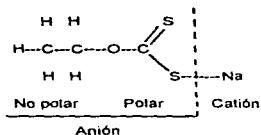


Figura 3.4.3. Estructura del xantato etílico de sodio.

Los ditioposfosatos tienen fósforo pentavalente en el grupo polar, más bien que carbón tetravalente (figura 3.4.4).

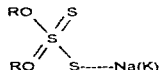


Figura 3.4.4 Estructura de los ditioposfosatos.

La reacción entre los minerales sulfurados y los colectores sulfhídrico es compleja. Estudios previos asumen que los xantatos son adsorbidos sobre la superficie de los minerales sulfurados debido a fuerzas químicas entre el grupo polar y la superficie, resultando xantatos insolubles en el metal fuertemente hidrófobos. Se considera que la reacción del xantato con los productos de la oxidación de la superficie de sulfuro a través de un proceso de intercambio iónico es el mayor mecanismo de adsorción para la flotación de los sulfuros. Sin embargo, un alto grado de oxidación superficial, acompañado por la formación de sulfatos que reaccionan rápidamente con los xantatos, o previene o impide la flotación, puesto que los xantatos metálicos así formados escaman el mineral.

Los xantatos normalmente se usan en las pulpas débilmente alcalinas, puesto que se descomponen en medio ácido y a valores altos de pH, los iones hidróxilo desplazan a los iones xantatos de la superficie mineral

2. COLECTORES CATIONICOS

La propiedad característica de este grupo de colectores es que el catión produce la repulsión al agua cuando el grupo polar se basa en nitrógeno pentavalente, las aminas son los colectores catiónicos más comunes (figura 3.4.5). Los aniones de tales colectores en general son los haluros y rara vez los hidróxidos, los que no toman parte activa en la reacción con los minerales.

A diferencia de los xantatos, se considera que las aminas se adsorben sobre la superficie mineral principalmente debido a la atracción electrostática entre la cabeza polar del colector y la doble capa cargada eléctricamente sobre la superficie del mineral (Somasundaran P., 1975). Tales fuerzas no son tan fuertes o irreversible como las fuerzas químicas características de los colectores aniónicos que tienden a ser relativamente débiles en poder colector.

Los colectores catiónicos son muy sensitivos al pH del medio, son más activos en la soluciones ligeramente ácidas e inactivos en medio fuertemente alcalino. se emplean para la flotación de óxidos, carbonatos y metales de las tierras alcalinas, tales como barita, canalita y silvita.

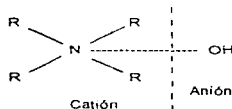


Figura 3.4.5 Colector de amina catiónica.

3.4.2 ESPUMANTES.

Cuando la superficies del sólido (mineral) se vuelven hidrófobicas por el uso del colector, la estabilidad de la adhesión de la burbuja, especialmente en la superficie de la pulpa, dependerá en gran parte de la eficiencia del espumante.

El comportamiento ideal del espumante ocurre totalmente en la fase líquida y no influye sobre el estado de la superficie del sólido (mineral). En la práctica hay una interacción entre el espumante, el sólido (mineral) y otros reactivos y la selección de un espumante apropiado para una mena en particular solamente se puede hacer después de un amplio trabajo de prueba.

En la flotación de minerales sulfurados es práctica común emplear al menos dos espumantes y más de un colector. Los espumantes específicos se seleccionan para proporcionar las propiedades físicas adecuadas a la espuma, mientras que el segundo espumante interactúa con los colectores para controlar la dinámica del proceso de flotación (Crozier R., 1980).

Los espumantes generalmente son reactivos orgánicos de superficie activa heteropolar, capaces de ser adsorbidos en la interfase aire-agua. Cuando las moléculas de superficie activa reaccionan con el agua, los dipolos del agua se combinan rápidamente con los grupos polares hidratándolos, pero prácticamente no hay reacción con el grupo de hidrocarburo no polar, la tendencia es hacia forzar al último hacia el interior de la fase aire. De este modo la estructura heteropolar de la molécula de espumante lleva a su adsorción, es decir, que las moléculas se concentran en la superficie con los grupos no polares orientados hacia el aire y los grupos polares hacia al agua (figura 3.4.6)

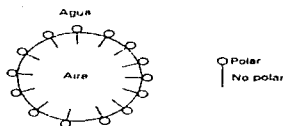


Fig. 3.4.6 Acción del espumante.

De este modo la acción del espumante se debe a la habilidad del espumante para adsorberse sobre la interfase aire-agua, debido a su actividad superficial también es capaz de reducir la tensión superficial, estabilizando así la burbuja de aire.

Los espumantes deben de ser hasta cierto punto solubles en agua, de otro forma se distribuye muy uniformemente en la solución acuosa y sus propiedades de activador de superficie no resultan completamente efectivas. Los espumantes más efectivos incluyen en su composición uno de los siguientes grupos:

Hidróxilo -OH

Carbóxilo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$

Carbonilo =C=OH

Grupo amina --NH₂

Grupo sulfo --OSO₂OH, --SO₂OH

Los ácidos, aminas y alcoholes son los más solubles de los espumantes. Los alcoholes (OH) se usan más ya que prácticamente no tienen propiedades colectoras y en este aspecto se prefieren en lugar de otros espumantes, tales como los carbóxilos, los cuales son colectores poderosos; la presencia de propiedades colectoras y espumantes en el mismo reactivo dificultan la flotación selectiva. Los espumantes con un grupo amina y cierto espumante del grupo sulfo, también presentan débiles propiedades colectoras.

Aunque los espumantes son generalmente reactivos activadores de superficie, se ha demostrado que los reactivos desactivadores de superficie, como el alcohol diacetónico y el acetaletílico, se comportan como espumantes en los sistemas sólido-líquido-aire (Lekki J., 1975), aun que no en los sistemas de dos fases líquido-aire. Las moléculas de estos dos reactivos presentan dos grupos polares y rápidamente se disuelven en agua. Se adsorben sobre la superficie sólida pero no cambian apreciablemente su hidrofobicidad. Cuando la superficie mineral, sobre la cual se adsorbe el espumante inactivador de superficie, es abordada por una burbuja de aire, las moléculas se orientan y producen una espuma de tres fases suficientemente estable. La superficie es inactiva, no reduce la tensión superficial y aparte de la ligera reducción debida a los colectores, las fuerzas disponibles en estos reactivos para la flotación se mantiene al máximo

Los espumantes que se utilizan con frecuencia son el aceite de pino, que contiene alcoholes aromáticos, cuyo componente espumante más activo es el terápino, $C_{10}H_{17}OH$, el cresol (ácido crístico $CH_3C_6H_4OH$), será de polipropilén gricol y alcoholes alifáticos de 5 a 8 carbonos, como metilisobutylcarbinol y alcohol metilamílico. Las cantidades de espumante que se requieren suelen ser de $(0.05 \text{ a } 1.0) \times 10^{-4} \text{ Kg./Kg.}$ $(0.01 \text{ a } 0.2 \text{ lb./ton})$.

3.4.3 MODIFICADORES.

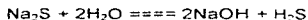
Los modificadores o reguladores se usan mucho en flotación para modificar la acción del colector, ya sea intensificando o reduciendo el efecto repelente al agua sobre la superficie mineral y de esa manera hacen más selectiva la acción del colector hacia ciertos minerales. Los reguladores se pueden clasificar como activadores, depresores o modificadores de pH.

Los modificadores empleados en la flotación incluyen varias clases de productos químicos, a saber:

ACTIVADORES. Se utilizan para lograr que la superficie de un mineral se presente al recubrimiento con el colector. Estos reactivos alteran la naturaleza química de las superficies del mineral de tal modo que se convierte en hidrófobas debido a la acción futura del colector. Los activadores generalmente son sales solubles que se ionizan en solución y los iones reaccionan entonces con la superficie mineral, un ejemplo, es el uso del ion cobre para activar la esferita (ZnS), haciendo que su superficie sea capaz de adsorber un xantato o un colector de ditiofosfato. Se emplea sulfuro de sodio para recubrir minerales oxidados de cobre y plomo, para que floten mediante un colector de mineral de sulfuro. La activación se debe a la formación de moléculas de sulfuro de cobre sobre la superficie mineral debido al hecho de que el cobre es más electronegativo que el zinc y por consiguiente se ioniza menos rápidamente.

El sulfuro de sodio es otro activador para minerales oxidados de plomo zinc y cobre, esto es debido a que flotan ineficientemente con los colectores sulfídricos y se requieren grandes cantidades de éstos, tales minerales son activados con el empleo de sulfuros o hidrosulfuros de sodio.

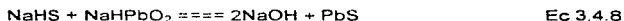
El sulfuro de sodio se hidroliza en la solución para posteriormente disociarse:



Ec 3.4.2



puesto que las constantes de disociación de las ecuaciones (3.4.4) y (3.4.5) son extremadamente bajas y la ecuación (3.4.3) es alta, la concentración de los iones OH^- aumenta a una velocidad más rápida que la concentración de los iones H^+ y la pulpa se convierte en alcalina. La hidrólisis y la disociación del sulfuro de sodio libera los iones OH^- , S^{2-} y HS^- dentro de la solución y éstos reaccionan con las superficies minerales, modificándolas. La sulfidación hace que los iones de azufre pasen hacia el interior de la red cristalina de los minerales oxidados, dándoles un recubrimiento superficial de seudosulfuro y permitiéndoles que sean flotados por los colectores sulfhídricos. Considerando la sulfidación de la cerucita, tienen lugar las siguientes reacciones (Glembotskii V.A., 1972).



La cantidad de sulfuro de sodio deberá ser controlada, ya que este es un poderoso depresor para los minerales sulfurados. En exceso deprime a los minerales evitando la adsorción del colector. El mecanismo de la depresión se duplica, en la pulpa el oxígeno es necesario para la adsorción de los colectores sobre la superficie del sulfuro, pero como el sulfuro de sodio presenta fuerte afinidad por el oxígeno, lo extrae de la pulpa:



De esta manera la acción del colector no se presenta hasta que el exceso de iones S^{2-} y HS^- se elimina de la solución por oxidación. Este exceso de iones también se adsorben rápidamente sobre la superficie mineral, desprendiendo otros iones en el interior de la solución. Esto proporciona a la superficie una alta carga negativa que impide la adsorción de los iones del colector.

REGULADORES DE LA ALCALINIDAD. Se emplean reguladores como la cal, sosa cáustica, carbonato de sodio, cenizas de sosa t ácido sulfúrico para controlar o ajustar pH, que es un factor importante en muchas separaciones por flotación.

La flotación se lleva a cabo generalmente en un medio alcalino ya que la mayor parte de los colectores bajo esas condiciones son estables y la corrosión de las celdas y tuberías, es minimizada. El control del pH es extremadamente importante, especialmente en la flotación selectiva y la alcalinidad se controla por la adición de los reactivos mencionados (hidróxido de sodio, carbonato de sodio, cal y ácido sulfúrico).

La cal siendo barata, se usa mucho para regular la alcalinidad de la pulpa y se emplea en forma de lechada de cal, o sea en suspensión de partículas de hidróxido de calcio en una solución saturada.

La cal evita los factores adversos de las sales solubles sobre la flotación, precipitándolas como hidróxidos metálicos. También se usa mocho como depresor de pirita y arsenopirita. El ion hidróxido y el ion calcio participan en el efecto depresivo de la cal sobre la pirita para la formación de películas mezcladas de $Fe(OH)_2$, $FeO(OH)$, $CaSO_4$ y $CaCO_3$ sobre la superficie, reduciendo la adsorción del xantato. La cual no tiene efecto depresor sobre los minerales de cobre, pero deprime la galena en cierto grado. Por consiguiente, en la flotación de la galena, el control de pH frecuentemente se modifica por el uso de cenizas de sosa (Na_2CO_3), deprimiendo la pirita y la esfalerita por el cianuro.

DEPRESORES. Los reactivos depresivos ayudan en la selectividad de la flotación volviendo hidrofílicos (vidos de agua) a ciertos minerales y evitando así su flotación (la precisión de la separación) o impide que flotan minerales que no se desean. Existen muchos tipos de depresores cuya acciones son complicadas y varias y en la mayoría de los casos se conocen poco, la que dificulta controlar la depresión más que si aplicáramos otro tipo de reactivos

Son depresores característicos el cianuro de sodio o de calcio para deprimir pirita (FeS), mientras que se hace flotar la galena (PbS), la esfalerita (ZnS) o los sulfuros de cobre y el sulfato de zinc para deprimir ZnS , y flotar PbS ; ferrocianuro de

sodio para deprimir sulfuros de cobre, mientras flota la molibdenita (MoS_2); cal para deprimir pirita; silicato de sodio para deprimir cuarzo; quebracho para deprimir calcita (CaCO_3) durante la flotación de fluorita (CaF_2); sulfonato de lignina y dextrinas para deprimir grafito y talco durante la flotación de sulfuro.

DISPERSORES O DEFLOCULANTES. Son importantes para controlar todos que aveces obstaculizan la selectividad y aumentan el consumo de reactivos. Con este fin se utilizan cenizas de sosa, cal, silicato de sodio y sulfonato de lignina.

Las cantidades de agentes modificadores que se utilizan varían entre 0.25×10^{-4} Kg./Kg. (0.5 lb./ton) y $(25 \text{ a } 50) \times 10^{-4}$ Kg./Kg. (5 a 10 lb./ton), dependiendo del reactivo y el problema metalúrgico.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Lista de material, equipo y reactivos utilizados.

4.1 Desarrollo experimental

4.1.1 Prueba de acción bacteriana

4.1.2 Prueba con solvente orgánico

4.1.3 Prueba con solvente inorgánico

4.1.4 Prueba de asfalto con solvente inorgánico

4.1.5 Parámetros de operación para el análisis por absorción atómica de Ni y V en espectrofotómetro Perkin Elmer 460.

MATERIAL :

Bombas de digestión de teflón 10 ml.
Embudos.
Manguera de látex.
Matraces aforados de 100, 50, 25, 10 ml.
Papel filtro de No 4, 40
Papel pH Merk.
Pipetas Pasteur.
Pipetas de volumétricas de 50, 10, y 5 ml.
Vasos de precipitados.
Vasos de teflón.
Vidrios de reloj.

EQUIPO :

Balanza analítica Ohaus.
Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 460.
Lampara de infrarrojo de 250 W.
Parrilla de calentamiento.
Potenciómetro

REACTIVOS :

Acetona.
Aerofloat.
Aire a presión.
Asfalto.
Benzol
Espumante.
HCl.
HNO₃
H₂O-MQ.
H₂SO₄.
NaOH.
NaS.
Petróleo crudo tipo Maya.
Xantato amílico de potasio

Medio de cultivo para prueba bacteriana :
Tortilla de maíz

4.1.1 PRUEBA DE ACCIÓN BACTERIANA.

Procedimiento

En la industria petrolera sea llegado a implementar técnicas para poder llegar a oxidar el contenido de elementos metálicos y azufre pero aun no han tenido resultados favorables. Para la realización de la oxidación de los metales presentes en lodos del petróleo y asfalto sea llegado a implementar el uso de microorganismo como son los hongos. Al trabajar con este microorganismo se pretende observar la cinética de reacción que presente este para poder llegar a predecir la oxidación de los metales de interés, así como su recuperación.

Es importante tomar en cuenta las características y condiciones de crecimiento de estos microorganismo por lo que a continuación son mencionadas.

Los hongos son microorganismos eucariontes, con núcleo bien organizados, existen dos tipos de células fúngicas, las **Somáticas**, que contienen núcleos muy pequeños y su principal división es a base de mitosis ordinaria. En la hifas septadas se observa generalmente un núcleo para cada célula o en las no septadas o canocíticas, los núcleos se encuentran en citoplasma distribuido más o menos uniformemente, es segundo tipo de células son las **Reproductoras**, que contienen núcleos mucho más grande y su división celular es a base de meiosis, observándose inclusive usos cromáticos y placas metafísicas no muy diferentes a las que se presentan en las células filogenéticamente más evolucionadas los hongos casi siempre son pluricelulares, pero también hay unicelulares como las levaduras.

Al igual que otros eucariontes, los hongos poseen mitocondrias y sistemas endomenbranosos. La pared celular básicamente está formada por quitina (N-Acetil glucosamina), celulosa, glucosa, esto lo confiere una gran rigidez a la pared celular

Nutrición.

Los hongos no poseen cloroplastos, por lo tanto no son fotosintéticos; su nutrición es por absorción de sustancias orgánicas simples o elaboradas, realizándolo de dos maneras.

1. Como **Saprotitos** cuando toman sus nutrientes de materia orgánicas muertas o en descomposición.
2. Como **Parásitos** cuando se nutren de materia viva, inclusive hay algunos que se llegan a ser parásitos facultativos u obligados.

Por estas propiedades, los hongos son heterótrofos, debido a que no pueden manufacturar sus propiedades nutrientes su fuente primordial es a base de CO₂, agua, sales de nitrógeno y de carbohidratos. Sobre todo glucosa, sacarosa y maltosa; necesitan de los iones orgánicos más comunes. Pueden sintetizar vitaminas, que les son necesarias para el crecimiento y reproducción, pero hay especies que llegan a ser deficientes en éstas y las requieren tomar del medio externo, esto se presenta sobre todo con tiamina y biotina. Pueden almacenar ácidos grasos, acetil - glicerol y glucógeno en vacuolas.

Condiciones de crecimiento.

Existen condiciones óptimas para cada especie, la mayoría de los hongos crece entre 0 y 55 °C, teniendo un rango de temperatura entre 20 y 30 °C. Los hongos oportunistas y patógenos pueden crecer entre 35 - 40 °C.

A diferencia de las bacterias los hongos son acidófilos, siendo el pH óptimo entre 5.6 para la mayoría. La luz no es vital sin embargo, para muchas especies ésta juega un papel muy importante en la esporulación. Para su crecimiento son indispensables fuentes de carbono(carbohidratos), nitrógeno(sales de nitrógeno y proteínas), agua y los iones inorgánicas básicos.

Aunque los hongos contaminantes representan para su crecimiento fuentes de carbono, nitrógeno, agua y los iones inorgánicos básicos. No son capaces de degradar el petróleo debido a el pH y factores nutricionales.

Otro mecanismo existente que puede llegar a reducir la presencia de metales son las bacterias Sulfato-Reductoras como las siguientes:

1. DESULFOVIBRIO DESLIFICANS
2. DESULFOVIBRIO AESTAUROID
3. DESULFOVIBRIO RUBENTSCHIKII

Estos microorganismos presentan mecanismos de crecimiento autotrófos, esto indica que obtienen su energía de sustancias orgánicas, tales como el azufre, hidrógeno, sulfato, para su síntesis utilizan gases como bióxido de carbono y gases hidrocarbonados, aunque presentan un desventaja, que son difíciles de reproducir su crecimiento en condiciones artificiales.

Las bacterias Sulfato-reductoras pueden llegar a usar otros compuestos aparte de los sulfatos para su requerimiento de energía, los organismos Desulfovibrio son Sulfato-Reductores, que obtiene su energía de la oxidación de un sustrato orgánico en condiciones anaerobias

El trabajo inicio con la obtención de muestras de petróleo crudo tipo Maya, con el objeto de conocer la reactividad y el grado de degradación de este tipo de crudo, para lo cual se utilizo un hongo (Penicillium) producido en un ambiente de condiciones normales de P y T .

Dado que en la literatura se llegan a reportar la acción de microorganismos capaces de reducir u oxidar, algunos hidrocarburos se procedió a realizar pruebas con cultivos de hongos, el cultivo empleado es el hongo de genero Penicillium, se tomo como medio harina de maiz la cual presentaba el crecimiento de esta genero de hongo. El medio fue recubierto con petróleo crudo, para lo cual se llevó a cabo lo siguiente:

1) Se colocó una capa de petróleo crudo en una superficie de tortilla, la cual presentaba en la superficie crecimiento del hongo,

2) El medio se sometió a temperatura y presión ambiente, considerando siempre que se encontrará entre 20 a 25 °C, la presión a la que se encontraba sometido la muestra es la atmosférica (585 mmHg), el pH del medio es de 4.

3) Bajo estas condición, el tiempo de exposición de la muestra fue de 360 hrs.

4) La muestra es disuelta con 50 ml. NaOH 4N, llevando a un volumen de 100 ml. con agua MQ. bidestilada, la cual es sometida a agitación constante en un período de 60 min., la solución se deja reposar, posteriormente se filtra.

5) El filtrado es lavado con agua MQ., para posteriormente secarla bajo una lampara de infrarrojo durante 24 hrs.

6) Del filtrado obtenido se tomó una alícuota de 10 ml., a la cual se le agrega 500 mgr. de bisulfuro de sodio. (con el fin de determinar la presencia de algún elemento, observando la formación de un precipitado)

7) Se realiza la preparación de la solución filtrante y el precipitado para el análisis por absorción atómica.

a) Preparación del precipitado para análisis por A.A.

1) La muestra es disuelta con 20 ml. de HCl 2N. más 20 ml. de agua MQ., manteniendo una agitación constante.

2) En caso de no obtener una disolución completa de la muestra se adicionaron 2 ml. de HNO_3 concentrado, calentando la solución a 70°C durante un periodo de 20 min.

3) La muestra es sometida a sequedad, calentando en una parrilla hasta evaporar todo el volumen de ácido, manteniendo la temperatura constante en 300°C .

4) Una vez finalizada la evaporación del ácido, se adicionan 10 ml. de HCl 1:1, posteriormente se aforo en un matraz de 25 ml. con agua MQ..

5) Se tomo una alícuota de 5 ml. y se lleva aun aforo de 50 ml. con agua MQ. bidestilada, el resto de la solución es guardada en frascos de plástico, previamente sometidos a un lavado en medio ácido y agua MQ..

6) La muestra es leída en el equipo de A. A. Pelkin Elmer 460.

b) Preparación de la solución para análisis por A.A.

1) La solución filtrante se sometió a evaporación en una parrilla a temperatura constante de 300°C , cuando la evaporación es total y la muestra se encuentra seca, se procedió a cambiar el medio

2) Para cambiar el medio al residuo de la evaporación se adicionó 20 ml. de HCl 10N bidestilado, más 20 ml. de agua MQ., llevando una agitación constante durante 10 min.

3) Esta nueva solución es llevada a sequedad total en la parrilla a temperatura constante de 200°C .

4) El residuo final se disolvió con 10 ml. de HCl 1:1 y se llevó a un aforo de 25 ml. con agua MQ..

5) Se tomó una alícuota de 5 ml. y se llevó a aforo 50 ml. con agua MQ. en matraz aforado. La solución restante se depositó en recipientes de plástico previamente tratados con ácido y con agua MQ..

6) La muestra es leída en el equipo de A. A. Perkin Elmer 460.

4.1.2 Prueba con solvente orgánico

Se efectuaron pruebas con el uso de un solvente orgánico, en este caso se utilizó el benzol como solvente en petróleo crudo, se propone al uso de un orgánico con el objeto de observar la solubilidad, el cambio de viscosidad del petróleo crudo, para posteriormente lograr una flotación con el uso del orgánico. El desarrollo es el siguiente:

1) Se tomó una muestra de petróleo crudo, depositándola en un vaso de precipitado de 250 ml. Se cubrió la muestra de petróleo con benzol teniendo una relación de 1:1.

2) La muestra es sometida a agitación constante hasta tener una mezcla homogénea del petróleo y el benzol, posteriormente es tapada con un vidrio de reloj. La muestra se mantiene en un lugar fresco, sin estar expuesta a la luz, calor y medio ambiente. La temperatura a la cual se mantuvo la muestra es de 15 a 20 °C y presión atmosférica.

3) El tiempo de exposición de la muestra fue de 2 meses, procurando mantener constante todo el tiempo el volumen de benzol.

4) Se acondiciona la muestra con NaOH hasta obtener un medio básico, posteriormente se acondiciona con los reactivos de flotación, para proceder a realizar la misma. Los reactivos de flotación utilizados son los siguientes:

- a) Modificador: bisulfuro de sodio.
- a) Colector: Xantato amílico de potasio
- b) promotor: Ácido crístico, 15% (aerofloat - 15)
- c) Espumante: Hercomin A - 030 (Espumante CC - 1033)

5) La flotación de la muestra se realizó de la siguiente forma:

a) Se agregó 1 gr. de disulfuro de sodio por cada 100 ml. de solución, hasta llegar a obtener un pH 9, en caso contrario se adicionaron gotas de HCl conc. para obtener el pH deseado.

b) Se adicionó la cantidad requerida de colector, manteniendo una agitación constante. Posteriormente se agregó la cantidad necesaria de promotor, se mantiene la agitación durante un periodo de 20 min.

c) adicionando la cantidad requerida de espumante, se introduce el flujo de aire, iniciando la flotación, la cual tiene una duración de 10 min.

d) Los sólidos son recolectados y secados. La solución y el residuo, se dejan reposando para posteriormente iniciar la separación de estos.

5) Los sólidos, la solución y residuos obtenidos de la flotación son preparados para efectuar el análisis por A..A.

a) Preparación de sólidos obtenidos de la flotación para el análisis por A.A.

1) Los sólidos se disolvieron en un vaso de precipitado de teflón con 15 ml. de HCl 1:1, más 1 ml. de HNO_3 conc.

2) Se adicionó 5 ml. de HCl conc., cuando los sólidos se disolvieron, se llevó a sequedad total en la parrilla a 200 °C.

3) Los residuos son disueltos con 5 ml. de HCl conc. y se llevan a sequedad en la parrilla.

4) El residuo obtenido de la evaporación se disuelve con 10 ml. de HCl 1:1 y se lleva a aforo en un matraz de 100 ml. con agua MQ..

5) La muestra es leída en equipo de A A Perkin Elmer 460.

b) Preparación de la solución obtenida de la flotación para el análisis por A.A.

Debido a que la solución obtenida de la flotación presenta residuos sólidos, se realiza una extracción de la solución con el empleo de pipeta Pasteur obteniendo así una solución libre de sólidos residuales. La diferencia del sólido, la solución es llevada a sequedad total en una parrilla con una temperatura de 300 °C, como primer paso en su preparación para el análisis de la misma, posteriormente se realiza el mismo desarrollo que en la preparación del sólido.

c) Preparación del residuo sólido de la solución obtenida de la flotación.

La preparación del residuo fue de la siguiente manera.

1) El residuo es lavado con acetona, teniendo una agitación constante.

2) Se seco en una lámpara, esta se disuelve con 15 ml. de HCl 1:1 y se adicionan 1 -2 ml. de HNO_3 conc.

3) La muestra se lleva a sequedad en la parrilla con una temperatura de 300 °C.

4) Se disolvió la muestra con 5 ml. de HCl conc y se llevo nuevamente a sequedad a la misma temperatura en la parrilla.

5) Se disolvió la muestra con 10 ml. de HCl 1:1 y se aforó en un matraz de 100 ml. con agua MQ..

6) la muestra es leída en el equipo de A.A Perkin Elmer 460.

4.1.3 Prueba con solvente inorgánico

Se realizan pruebas con el empleo de un solvente orgánico, el solvente inorgánico empleado es ácido sulfúrico concentrado, el fin de utilizar este solvente es para modificar y extraer los metales presentes en el petróleo, se considera este solvente por ser uno de los más utilizado en la extracción y concentración de iones metálicos. Para la preparación y acondicionamiento de la muestra se realizo el siguiente desarrollo experimental:

1. Se tomo una muestra representativa del petróleo, se deposita en un vaso de precipitado de 250 ml. con H_2SO_4 conc, teniendo una relación de 1:1

2. La muestra es sometida durante 30 min. ha agitación constante, hasta llegar a tener una mezcla homogénea de petróleo y H_2SO_4 . Posteriormente la muestra se mantiene en un lugar aislada, sin estar expuesta a la luz y calor o cambios de temperatura, las condiciones de temperatura a las que se procuro tener son de 15 a 20 °C y presión atmosférica.

3. El tiempo de exposición de la muestra es de 2 meses bajo las condiciones mencionadas, se procuro mantener constante el volumen de H_2SO_4 durante todo el periodo de exposición de la muestra.

4. Se realiza el acondicionamiento de la muestra con NaOH hasta obtener un medio básico, para posteriormente llevar acabo la flotación de la muestra. Los reactivos de flotación utilizados son los mismos que en la flotación con solvente orgánico.

5. La flotación realizado es la misma que se realizo con el solvente orgánico.

6. Los sólidos obtenidos de la flotación, así como los residuos, son preparados para su análisis por A.A.

7. La preparación del sólido recolectado de la flotación, residuos finales, son preparados de igual manera que los obtenidos en la flotación con el solvente orgánico. Hasta llegar a obtener la muestra final para su lectura en el equipo de A.A Perkin Elmer 460.

4.1.4 Prueba de asfalto con solvente inorgánico

Como etapa final se considero realizar pruebas con asfalto directo del craqueo, con el uso de H_2SO_4 como solvente. Con estas ultimas pruebas se pretenderá determinar el grado de recuperación existente con el empleo del H_2SO_4 , así como observar el grado de extracción al ser modificando el pH de la solución, considerando que el asfalto es un producto residual en la refinación del petróleo. Para esto se realiza el siguiente desarrollo experimental:

1. Como primer punto, se realizo muestreo representativo de la toma de muestra de asfalto. Esto se realizo en la fabrica de producción de asfalto, realizándola de la siguiente forma: Se partió en 4 partes el lote de asfalto se toman las dos esquinas opuestas entre si y las otras 2 se desechan. estas dos esquinas son partidas en cuatro, siendo eliminadas la otras dos esquinas opuesta a las consideradas en la primera partida, esto se realiza hasta obtener la cantidad requerida de muestra para realizar las pruebas.

2. Se peso una cantidad de asfalto, con un peso aproximado de 12 a 13 gr. por muestra. Esta es depositada en un recipiente de 100 ml. de capacidad.

3. Preparación de solución de H_2SO_4 1:1. Se tomaron 50 ml. de H_2SO_4 de esta solución y son adicionados a la muestra previamente pesada, hasta que la solución cubra el asfalto.

4. Las muestra con la solución son guardados en un lugar aislado, sin tener contacto con luz y calor, estas se encuentra a temperatura ambiente y presión atmosférica.

5. El tiempo de exposición de las muestra es de (8 y) 15 días, al transcurrir el tiempo de exposición del asfalto con el ácido sulfúrico; se realiza el cambio de medio ácido a básico, con solución de NaOH (200 gr. de NaOH por cada 1000 ml.), esto es con el fin de obtener el pH re querido para cada muestra.

6. Teniendo los pH de 9,10 y 11. Las muestras de asfalto son acondicionadas para realizar la flotación de las mismas, como paso inicial se les adiciona disulfuro de sodio (1 gr. de $\text{Na}_2\text{S} \times \text{H}_2\text{O}$ por cada 100 ml.). La flotación de las muestras se realizo de similarmente a las demás pruebas, se trabaja con los mismos reactivos de flotación, se consideró la cantidad de los reactivos requerida para cada una de las muestra.

8. El tiempo de acondicionamiento de la muestra con el xantato y el promotor es de 8 días, transcurrido el tiempo se adiciono el espumante y se realizo la flotación, con tiempo de la flotación de 15 min.

9. Son recolectados los sólidos de la flotación, se realiza la preparación de los mismo para su análisis por A.A.

10. La preparación de la muestras para el análisis por A.A. se realiza de la siguiente forma:

- a) Los sólidos son depositados en un vaso de teflón de 50 ml..
- b) Solución de HNO_3 1:1, a cada muestra se adicionaron 4 a 5 ml. de esta solución.
- c) Cuando los sólidos no son disueltos por la solución, se adiciono 1 ml. de HNO_3 conc., a cada muestra y posterior mente se calienta las muestras, con temperatura de 100 °C.
- d) Las muestra son llevadas ha sequedad total en la parrilla a 250 °C.
- e) Cuando la s muestras están secas se disuelven con H_2O MQ.. Llevando la muestras a un volumen de 10 ml..
- f) Las muestras están listas para su análisis por A.A.

4.1.5 Parámetros de operación para el análisis por Absorción Atómica de Ni y V en espectrofotómetro Perkin Elmer 460.

La determinación de Ni y V por A. A. se realizó empleando lámpara de cátodo hueco y espolier. Las condiciones de operación del equipo para este análisis son:

Elemento	long Ond (nm)	Sensibilidad	Lim de detección (mg/l)	Gas
Ni	232.0	0.14	0.009	Aire - acetileno
V	318.4	1.4	0.04	Oxido nitroso- acetileno
Ti	364.3	1.8	0.05	Oxido nitroso- acetileno

Con las condiciones de operación del equipo antes indicadas se obtienen las siguientes precisiones:

ELEMENTO	% COEFICIENTE DE VARIACIÓN DE PROMEDIO
Ni	0.29
v	0.23
Ti	0.25

Para las curvas de calibración de cada elemento se realizaron soluciones de concentración conocida a partir de una solución Stock de 1000 ppm., en cada uno de los casos se hizo primeramente una curva con estándares de 6 a 30 ppm.. Para el caso de Ni con el objeto de hacer un barrido en las muestras y encontrar el rango óptimo de concentración para leer en forma cuantitativa. Los resultados para la curva de calibración del Ni fueron los siguientes

CONCENTRACIÓN	ABSORBANCIA
6	0.161
12	0.291
18	0.457
24	0.523
30	0.621

Con los resultados obtenidos se realiza la gráfica Conc. Vs. Abs. (Gráfica 1), para posteriormente ser determinada la concentración de las muestras, se encontró que la concentración de las mismas estaba por de bajo del valor mínimo introducido para la curva de calibración. Encontrando esta variación se procedió a realizar una nueva curva de calibración con estándares de concentraciones más bajos y optimar la respuesta del equipo a fin de que la nueva curva de calibración responda a la ecuación de Lander - Beer de linealidad.

Optimizando el equipo con una solución estándar de 5 ppm., dando como respuesta 0.21 unidades de absorbancia y realizando la nueva curva de calibración con los siguientes estándares aplicando la regla de S_1 , $S_2 = S_1 \cdot 3$ y $S_3 = S_2 \cdot 2$

CONCENTRACIÓN ppm.	ABSORBANCIA
$S_1 = 2$	0.052
$S_2 = 6$	0.150
$S_3 = 12$	0.302

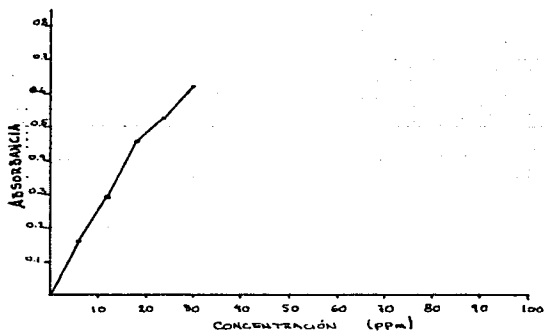
Estos resultados obtenidos permiten realizar la nueva gráfica de Conc. Vs. Abs. (Gráfica 2), después de graficar se determina la concentración de las muestras , los resultados de absorbancia son interpolados en la curva de calibración, lo cual permite obtener la concentración de Ni en cada muestra.

Se realizo el mismo procedimiento para la preparación de la curva de calibración de Vanadio, en este caso se partió de un estándar de 100 ppm., para optimizar la respuesta del equipo, obteniendo una lectura de absorbancia de 0.259.

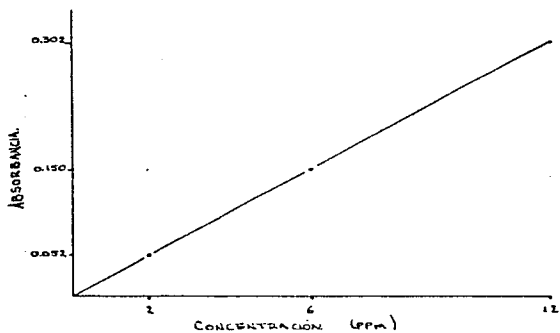
CONCENTRACIÓN ppm	ABSORBANCIA
2	0.042
6	0.090
12	0.136

Estos resultados obtenidos permiten realizar la gráfica de Conc. Vs. Abs. (Gráfica 3), par posteriormente determina la concentración de las muestras , los resultados de absorbancia son interpolados en la curva de calibración, lo cual permite obtener la concentración de V en cada muestra

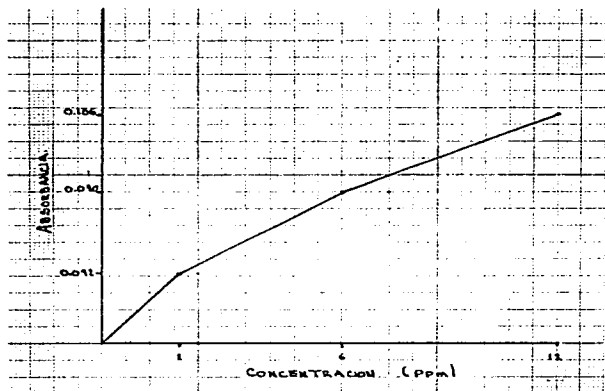
Los resultados de concentración obtenidos de la interpolación de los valores de absorbancia se presentan en el siguiente capítulo. Los resultados reportados presentaran el valor promedio de lectura y concentración así como la desviación estándar de cada muestra, debido que cada una de las muestra se realizo por triplicado y a cada una de ellas se le hicieron 5 determinaciones.



Gráfica No 1. Curva de calibración para la determinación de Ni



Gráfica No 2. curva de calibración para la determinación de Ni



Gráfica No 3. Curva de calibración para la determinación de V

CAPITULO V

5.1 RESULTADOS.

5.1.1 Prueba de acción bacteriana

5.1.2. Prueba con solvente orgánico

5.1.3 Prueba con solvente inorgánico

5.1.4 Prueba de asfalto con solvente inorgánico

Los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas son los siguientes.

5.1.1 PRUEBA DE ACCIÓN BACTERIA.

Análisis del precipitado.

MUESTRA	VANADIO (ppm.)	NIQUEL (ppm.)
1	0.03	0
2	0.001	0
3	0.01	0

Análisis del filtrado.

MUESTRA	VANADIO (ppm.)	NIQUEL (ppm.)
1	5.45	6.7
2	6.31	4.32
3	2.01	8.01
4	0.541	1.09

5.1.2 PRUEBA CON SOLVENTE ORGÁNICO.

FLOTACIÓN

Análisis del sólido.

MUESTRA	PESO (gr.)	BENZOL (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	42.53	48	0	1.05
2	41.30	48	0	1.04
3	42.15	48	0	1.01

Análisis del residuo sólido.

MUESTRA	PESO (gr.)	BENZOL (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	42.53	48	0	2.46
2	41.30	48	0	2.51
3	42.15	48	0	2.39

Análisis del residuo líquido.

MUESTRA	PESO (gr.)	BENZOL (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	42.53	48	0.80	0
2	41.30	48	0.78	0
3	42.15	48	0.81	0

Análisis del residuo sólido precipitado

MUESTRA	PESO (gr.)	BENZOL (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	42.53	48	1.188	0
2	41.30	48	1.188	0
3	42.15	48	1.190	0

5.1.3 PRUEBA CON SOLVENTE INORGÁNICO

FLOTACIÓN

Análisis del sólido.

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	11.39	6.50	0	0.04
2	7.87	4.50	0	0.03
3	42.40	23.00	0	0.15

Análisis del residuo sólido.

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	11.39	6.50	0	0.350
2	7.87	4.50	0	0.381
3	42.40	23.00	0	0.350

Análisis del residuo líquido.

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	11.39	6.50	1.09	1.90
2	7.87	4.50	1.80	1.40
3	42.40	23.00	9.20	7.20

Análisis del residuo líquido y sólido.

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	NIQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	11.39	6.50	9.56	16.68
2	7.87	4.50	22.87	17.78
3	42.40	23.00	21.74	17.02

5.1.4 PRUEBA DE ASFALTO CON SOLVENTE INORGÁNICO

Flotación

Análisis de asfalto directo del craqueo.

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	pH	NÍQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	12.40	50	9	n.d	1.05
2	13.60	50	10	n.d	1.07
3	12.10	50	11	n.d	1.08

Análisis de asfalto expuesto a la intemperie

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	pH	NÍQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	23.65	100	9	.001	.038
2	23.75	100	10	.002	.032
3	23.20	100	11	n.d	.025

Asfalto directo del craqueo

MUESTRA	PESO (gr.)	H ₂ SO ₄ 1:1 (ml..)	pH	NÍQUEL (ppm.)	VANADIO (ppm.)
1	13.40	50	9	2.626	4.190
2	13.40	50	9	2.270	3.830
3	13.40	50	9	2.510	4.180
4	13.00	50	9	2.150	3.862
5	13.10	50	9	2.390	4.148
6	13.10	50	9	2.637	3.820
7	13.10	50	9	2.746	4.498
8	13.10	50	9	2.286	4.540

Nota : las lecturas de Ni presentan una desviación estándar de 0.0116 para la lecturas de V la desviación estándar es de +- 0.0162

CAPITULO VI

6.1 Análisis de resultados

6.2 Conclusiones

6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Es necesario indicar que el análisis por absorción atómica a que fueron sometidas las muestras de lodo del petróleo y asfalto presentaron concentraciones de Ni y V considerables si las comparamos con la cantidad de muestra sometida al tratamiento.

Por lo que en términos de cantidades encontramos que es factible la recuperación y justificable el estudio realizado. En todos los resultados obtenidos se determinaron variaciones en la concentración de los metales de interés en cada una de las diferentes muestras. Esto tal vez nos llegue a indicar la cinética de reacción que se involucro con cada una de los solventes empleados para la disolución de los metales.

Es importante indicar que el tratamiento en cada una de las muestras se efectuó solamente a 3 muestras, realizando a su vez cada una por triplicado, esto se determino ya que el análisis de todo el material se encontró que la composición de los metales de interés no variaba con respecto a el análisis reportado por el IMP (Tabla 2.1)

De esta manera al realizar la cuantificación se encontraron las siguientes concentraciones:

Lodo del petróleo con acción bacteriana

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ppm.
Ni	5.03
V	4.79

Lodo del petróleo con solvente orgánico

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ppm.
Ni	0.80
V	2.45

Lodo el petróleo con solvente inorgánico

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ppm.
Ni	0
V	0.73

Asfalto procesado expuesto a la intemperie

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ppm.
Ni	0.015
V	0.031

Asfalto directo del craqueo con solvente inorgánico

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ppm.
Ni	2.626
V	4.190

Ajustando adecuadamente la relación masa - volumen, pH, la cantidad requerida de reactivos de flotación para la cantidad de masa empleada, se encontró que las condiciones óptimas de recuperación son:

1. Solvente : H_2SO_4 .
2. Concentración del disolvente : 50 %
3. Reactivos de flotación
 - a) Xantato amilico de potasio, 82% : 0.00725 gr.
 - b) Sulfuro de sodio (NaS) : 2.7 gr. por cada 100 ml. de solución total.
 - c) Aerofloat, Ácido crislico, 15 % : 0.086 ml.
 - d) Espumante, CC-1033 (Hercomin A-030) : 1 gota.

Realizando un análisis de la concentración de los solventes es importante mencionar que se invirtió demasiado tiempo en ella, puesto que se tuvieron que realizar demasiadas pruebas para poder encontrar la concentración adecuada para favorecer la recuperación de los metales de interés. Observando que a concentraciones altas se llegó a favorecer la disolución de otros elementos los cuales interferían en la concentración del Ni y V.

El diámetro de las partículas es de suma importancia a considerar, debido que a menor diámetro de la partícula tendrá mayor área de exposición con el disolvente empleado permitiendo tener una mejor concentración. Esto es asumido con los resultados obtenidos con la muestra de asfalto directo del craqueo, la cual presento partículas de diámetro aproximado a 5 mm, dando como resultado un alto valor de concentración de los metales de interés, mientras que la muestra de asfalto procesado y expuesto a la intemperie presentaron partículas de diámetro aproximado de 20 a 30 mm, presentando una baja recuperación de los metales de interés.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Con la concentración del solvente al 50%, encontramos que los porcentajes de recuperación son bajos para los todos del petróleo con el uso de los dos solventes, mientras que en con el uso de asfalto directo del craqueo la recuperación es buena, sin embargo es importante indicar que la recuperación puede llegar a incrementarse se profundiza más se estudio.

Como en la recuperación de los metales de interés se utilizo el proceso de flotación, el cual se realiza con solución acuosa, debe de tenerse en cuenta que se requiere de equipo para la disolución, precipitación y concentración. Tomando en cuenta estos parámetros mencionados se llega a la conclusión. Que la factibilidad para implementar el proceso a nivel industrial está en función de las aplicaciones que se le puedan dar.

Finalmente dando el enfoque de la utilización del proceso para eliminar los metales contaminantes en productos derivados del petróleo y asfaltos, el cual es un objetivo de este trabajo, encontramos que su implementación podría llegar a generar buenos rendimientos por la situación en la que se encuentra el material

Si consideramos que los asfaltos son la materia prima para la pavimentación, estos al estar en contacto con soluciones ácidas tienden a disolver los metales, los cuales al estar en solución acuosa tendrán la libertad de filtrarse a través de las capas de la corteza terrestre hasta alcanzar los mantos acuíferos y contaminarlos.

En los resultados obtenidos en las pruebas de acción bacteriana, se pudo observar una mayor concentración de V y Ni en la solución filtrada para separar los hongos y residuos sólidos del medio y el petróleo. Este primer paso de concentración de metales es eficiente ya que en los residuos la presencia de metales es casi nula.

La prueba con solvente orgánico mostró que sirve para disminuir la viscosidad del petróleo, sin embargo, la mayor concentración de metales se obtiene en el residuo flotado mientras que en el derrame esta cantidad es mínima.

Los resultados con el solvente inorgánico, muestran variaciones en la concentración de metales, lo que es debido al proceso de separación que se llevó a cabo. El proceso de flotación en estas muestras tratadas con solvente inorgánico resulto ser un buen proceso de concentración en el residuo, un poco contrario a lo esperado ya que se pretendía que esta concentración fuera del 100 % de recuperación respecto a los valores reportados por IMP, sin embargo se tiene únicamente una recuperación cercana al 50 %.

De los resultados obtenidos anteriormente se procedió a cuantificar la reproducibilidad de los resultados, para lo cual se procesaron 8 muestras de asfalto y se procedió a tratarlas de igual forma que las muestras antes analizadas.

Los resultados mostraron una variación importante respecto a la prueba inicial, en donde se presentan valores de níquel del orden de 2.5 ppm. en promedio que es el equivalente al 50 % de los valores reportados por IMP. Respecto al valor promedio obtenido en la recuperación de vanadio es de 4.5 ppm. que es el 30 % de los datos de IMP.

La eficiencia de recuperación en función de los datos de IMP puede considerarse de alrededor de 30 % en promedio, sin embargo con los análisis hechos al asfalto tomado de la Planta de Asfalto del D.D.F ubicada en la Delegación Coyoacán y llevados a cabo en este trabajo las eficiencias de recuperación son excelentes, aprox. 90 %.

Las variaciones encontradas respecto a los datos de Níquel y Vanadio reportados por IMP y los encontrados podrían deberse a un proceso de lixiviación causada por la lluvia ácida que se produce en la Ciudad de México, lo que implicaría un grave problema de contaminación para los acuíferos someros ya que se contaminarían severamente (sino es que ya lo están) y por consecuencia se volvería un problema de salud ya que la mayor parte del agua de consumo humano proviene de pozos.

6.2 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base al análisis y discusión de resultados se llega a las siguientes conclusiones.

1. Los objetivos planteados en su mayoría fueron cumplidos.
2. El principal objetivo de este trabajo se cumplió satisfactoriamente, ya que se mostró la posibilidad de recuperar metales que pueden tener un valor comercial a partir de desechos públicos, como lo serían los asfaltos levantados en las repavimentaciones de calles y carreteras.
3. Diámetros menores de partículas realizan una mejor concentración en la recuperación de los metales.
4. A valores de pH altos, el grado de concentración y recuperación de los metales disminuye.
5. La flotación permite realizar la recuperación de metales que pueden tener un valor comercial a partir de desechos públicos como en los asfaltos levantados en la repavimentación de calles y carreteras.
6. Los parámetros óptimos para la concentración y recuperación son:
Solvente : H_2SO_4
Concentración del solvente : 50%
Xantato : 0.072 gr.
NaS : 2 gr. /100 ml...
pH de flotación : 9
7. Las mejores concentraciones de Ni y V fueron obtenidas con el uso de hongo y asfalto directo del craqueo.
8. Las concentraciones de Ni y V fueron 2.746 y 4.190

PRUEBA	Ni (ppm.)	V (ppm.)
Acción bacteriana	5.03	4.79
Asfalto directo del craqueo	2.626	4.190

9. Los porcentajes de recuperación fueron los siguientes en relación a la cantidad de muestra utilizada.

% Ni : 20

% V : 40

10. La posibilidad de recuperar los metales (que prácticamente pisamos), es alta, por lo que es recomendable continuar con mayores estudios a fin de hacer el proceso más eficiente respecto a los valores reportados por IMP. Para esto se proponen los siguientes puntos:

a) Establecer un control de calidad respecto al tipo de crudo empleado en la elaboración del asfalto

b) Desarrollar un proceso combinado de lixiviación que involucre la actividad bacteriana

c) Realizar un estudio más afondo con microorganismos ya que en este trabajo se mostró esta posibilidad e incluso sin necesidad de una instalación compleja y el uso de hongos comunes.

11. La implementación del proceso puede ser rentable si se enfoca a la eliminación de metales presentes en la fase del craqueo del petróleo , desechos de asfaltos de pavimentación así como en la eliminación de elementos contaminantes de los mantos acuíferos.

12. Este estudio llega a ofrecer alternativas de realizar estudios similares para recuperación de metales de baja concentraciones.

13. Pueden generarse además de los beneficios ecológicos, beneficios económicos si a los metales recuperados se les da una aplicación .

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- A. Moreno T., Evaluación de Aceites Crudos Cretácico de Exportación Base Para la Preparación de Aceites Básicos, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. XII, No 2 Abril, p. 83, 1980.
- 2.- A. K. Biswas., W. G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper, Ed. Pergamon Press, p. , 1976.
- 3.- Butterlin, J. y Bonet f., Mapas Geológicos de la Península de Yucatán, Ingeniería Hidráulica en México, 1963.
- 4.- B.A. Wills, Tecnología de Procesamiento de minerales, Ed. Limusa, p. 345 - 364, 1987.
- 5.- Barrson y Ray, "Precipitate Flotation", en la Obra de Wadsworth y Davis (Eds). Unit Processes in Hidrometallurgy, p. 656, Gordon y Breach, New York, 1963.
- 6.- Bonifaz, Micología, p. 9 -13, 1990.
- 7.-, Crozier R. D., Frother Fuction in Sulphide Flotation, Min. Mag 26 (Enero 1980)
- 8.- Castro J. Shlaedfer, C.J., Martínez, E., Estratigrafía y Microfacies del Mesozoico de la Sierra Madre Sur, Chiapas, Bol. Asoc. Mèx. de Geólogos Petrolero, V 27, No 1 -3, p. 1-103.
- 9.- David. Holmes and A. Debus, Oportunities For Biológica Metal Recovery, Mineral Bioprocessing, Ed. TMS, p. 57 - 78, 1991.
- 10.- Dognon y Dummomt, Competes Renoos, 135, 885, 1941.
- 11.- Dorman y Lemlich, Nature, 207, 145, 1965.
- 12.- Davies y Ridean, Interfacial Phenomena, 2ª Ed. Academic, New York, 1963.
- 13.- Du Rietz, C., Chimisortion of Minerals, Min. Mag (Abril 1970), Proc, 11 Th Int. Min. Proc Cong., Cagliari, 375,1970
- 14.- Dante J. Moreno Zenteno, Geología de la república Mexicana, Ed. UNAM Facultad de ingeniería, p. 77 - 84, 1985.

- 15.- Elbid., "Foam and Emulsion Fractionation" en la Obra de Kube y Mcketta (Eds), Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Vol. 7, p. 66. Interscience, New York, 1963.
- 16.- G. Ornelas, Artículo de Hidrometalurgia, UNAM, p. 1 - 20, 1994.
- 17.- Georges Dreyfus Cortis. El Mundo de los Microbios, Ed fondo de cultura Económica, 1987.
- 18.- Gaudin, Flottion, 2ª Ed., McGraw Hill, New York, 1957.
- 19.- Gutiérrez R., Bosquejo Geológico del Estado de Chiapas, XX Congreso Geológico Internacional., México, Excursión C-15 (Geología del Mesozoico y Estratigrafía Pérmica del Estado de Chiapas), 1956.
- 20.- GlemBotski, V. A, Klassen, V. I., y Plaksin, I.N., Flotation, Primary Sources, New York, 1972.
- 21.- Gibbs, Collected Works, Lonmans Green, New York, 1928.
- 22.- Gruse, Petroleum and Its Products, Ed. , p. 2 - 7, 47 - 49, 307 - 321, 1990.
- 23.- Henry L. Ehrlich, Microbes For Biodyrometallurgy, Mineral Bioprocessing, Ed. TMS, p. 27 - 34, 1991.
- 24.- J. H. Gary, G. E. Handwerk, Refino del Petróleo, Ed. Reverte, p. 1.- 50, 1980.
- 25.- J. Rogers Martín, Pavimentos Asfálticos, Ed. Aguilar, p. 3 - 47, 1962.
- 26.- Karger y De Vivo, Separation SCI., 3, 393, (1968)., Jorne y Rubin Sep SCI., 4, 313, (1969)., Kato y Nakamuri, J. Chem. Eng. Japan, 9, 378, 1976.
- 27.- Kalichesky, Petroleum Refining With Chemicals, Ed. , p. 70 -76, 165 - 167, 257 - 262, 529 - 530, 1990
- 28.- Karger, Grieyes, Lemlich, Rubin y Sebba, Separation SC., 2, 401, 1967.
- 29.- Lemlich, Chem. Eng., 73 (21), 7, 1966.
- 30.- Lemlich, " Adsortive Bubble Separation Methods", Ind. Eng. Chem., 60 (10), 16, 1968.
- 31.- Lemlich, Loc Cit, Strain, J. Phys. Chem., 57, 638, 1953.

- 32.- Lemlich, "Principles of Foam Fractionation", en la Obra de Perry (Edt), *Progress in Separation and Purification*, Vol. 1 Interscience, New York, 1968.
- 33.- Lemlich, (Edt), *Adsorbite Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972.
- 34.- Lemlich, " Adsorbite Methods" En Li (Edt)) *Recent Developments in Separation*, Science Vol. 1, Crc Press, Cleveland, p. 113 - 127, 1972.
- 35.- Lemlich y Lavi, *Science*, 134, 191, 1961.
- 36.- López Ramos, E. *Geología de México*, 2ª Eds Escolar tomo II, 1969
- 37.- Lekki J., Y Laskowski, J., *A New Concept of Frothing in Flotation Systems and General Clasification of Flotation Frothers*. Proc. 11 Th Int. Min. Proc Cong, Cagliari, 427, 1975.
- 38.- Mahge y Pinfeld, *J Appl Chem.*, 18,52, 1968.
- 39.- Mulierried F. K. G., *la Geología de Chiapas*, Publicación del Gobierno del Estado de Chiapas, 1957.
- 40.- Manuel Velázquez, *Manual del asfalto*, Ed. Urmo, p. 21 - 31, 1997.
- 41.- Nelson, *Petroleum Refiniry Engineering*, Ed. McGraw Hill, p. 4 - 5, 22 - 27, 320 - 321, 400 - 4103, 1990.
- 42.- Robert H. Perry, *Manual del Ingeniero Químico* Edt McGraw Hill p.p 15-3 - 15-5, 17-66 - 17-72, 1995.
- 43.- R. Hernandez P., *Principales Características de los Aceites Crudos de la Plataforma Marina de Campeche*, Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. XII, No 2, Abril, p. 80 - 82, 1980.
- 44.- Ross W., Smith and Manuranja Misra, *Mineal Bioprocessing*, Ed. TMS., 1991.
- 45.- Robert S., Schechter, *Oil Well Stimulation*, De Printece Hall, 10 Ed., p. 1 -17 1992
- 46.- Rubin y Jorne, *Ind. Eng. Chem, Fundam*, 8. 474, 1969.

47.- Raaney M. W. (Edt)., Flotation Agents and Processes Technology and Applications, Noves Data Corp, New Jersey, 1980.

49.- Sebba, Nature, 184, 1062, 1959.

50.- Schnepf Gaden, Microczniki y Schonfelid, Chem. Eng. Progr., 55 (5), 42 , 1959.

51.- Sumasundaran, p., Interfacial Chemistry of Particulate Flotation, A. Y. Ch. E. Symposium, Series No 150, 71, 1, 1975.

52.- Vienegra F., El gran Banco Calcáreo Yucateco, Revista Ingeniería No 1, 1981, p. 20 - 44, 1981.

53.- V. N. Erinj, M. G. Rasina, M. C. Rudin, Química y Tecnología del petróleo y del Gas, De Mir Moscú, p. 48 - 51, 1997

54.- William L. Russel, Petroleum Geology, Ed. Mg Gran Hill, p. 22 - 33, 1951

55.- Wrobel S. A., Economic Flotation of Mineral, Min. Mag. 122, 281 (Abril 19709, 1970.

56.- William A. Grose, Tecnología Química del petróleo, Ed. Omega, p. 623 - 646, 1997.

57.- I.M.P, Selección de Corrientes de Aceites Crudos Para la Obtención de Aceites Lubricantes, Instituto Mexicano del Petróleo, Vol. No, Abril, 1990.

58.- Emulsiones Asfálticas, Ed. Omega, p. 1 - 7, 1997.