



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESPOJO GALVÁNICO SEPARADO
DE HIERRO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

ABEL ESLAVA HERNÁNDEZ



MÉXICO, D. F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

m351554



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.

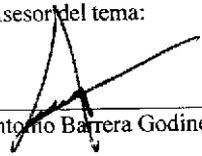
Jurado asignado:

Presidente: **Prof. J. Antonio Barrera Godínez.**
Vocal: **Prof. Ignacio Beltrán Piña.**
Secretario: **Prof. Carlos González Rivera.**
1er suplente: **Prof. Faustino Juárez Sánchez.**
2do suplente: **Prof. Héctor Javier Vergara Hernández.**

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 212, Metalurgia Extractiva, del Departamento de Ingeniería Metalúrgica del edificio D, de la Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria.

Asesor del tema:



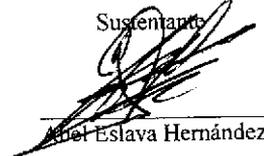
Dr. J. Antonio Barrera Godínez

Supervisor Técnico



M. en I. Luis Soto Castro.

Sustentante

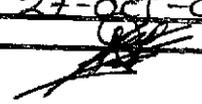


Abel Eslava Hernández

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e Impreso el contenido de mi trabajo excepcional.

NOMBRE: Eslava Hernández Abel

FECHA: 27-OCT-05

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO.

Por darme la oportunidad de estudiar una carrera profesional, ya que sin ella muy difícilmente lo hubiera podido lograr.

FACULTAD DE QUÍMICA.

Por ser la escuela que me formo profesionalmente.

Al Dr. J. A. Barrera Godínez, por el apoyo, confianza y orientación que me brindo durante la realización de este trabajo.

A mis **sinodales**, quienes pusieron su más amplio esmero y dedicación en la revisión de este trabajo.

A la **Profa. Teresita Robert Nuñez**, por el apoyo y orientación a lo largo de mi formación académica.

Al **Prof. Sergio García Galán**, por las facilidades otorgadas en la toma de fotografías.

A la **M. en C. Guillermina González Mancera**, del laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Depto. de Ingeniería Metalúrgica, por las facilidades otorgadas en el análisis y toma de fotografías.

A **todos los profesores**, que de alguna u otra forma contribuyeron en mi formación académica.

Al señor **Ernesto Tapia Vargas**, por impulsarme a estudiar y brindarme un empleo que me permitió continuar mis estudios desde el nivel medio superior hasta el actual.

Al colegio de profesores y la sección 024 del AAPAUNAM por el apoyo brindado para la realización de este proyecto a través de la:

CATEDRA FERNANDO GONZÁLEZ VARGAS.

DEDICATORIAS.

A mis padres:

A mi madre Silvia E. H. Por el cariño y confianza que en todo momento me ha brindado ya que sin ello no lo hubiera logrado, a ella con amor y agradecimiento.

En memoria de mi padre. (†), Juan A. H. Por darme la vida.

En memoria a mi abuelita (†), Antonia A. H. Que siempre estuvo a mi lado procurándome.

A mis hermanos:

Manuel, por confiar siempre en mí y apoyarme en mis decisiones.

Alejandro por ser mi amigo y compañero en mis aventuras.

Cecilio por ser un buen hermano.

Rogelio, Ma. Dolores, Carlos, Virginia y Juan por compartir conmigo las experiencias vividas dentro y fuera de la familia.

A mi amigo Francisco Meraz por su amistad y apoyo en los momentos difíciles.

A mi novia Natalí Alcauter Solís por el cariño y apoyo brindado.

A los profesores: Edgar Onofre, Ventura Becerril, Héctor Vergara Hernández y Agustín R. Tamayo por la amistad que me brindaron.

Al señor Gabriel por las facilidades y orientación que me brindo en la construcción del dispositivo utilizado.

A mis compañeros de la carrera: Luciano Juárez García, Víctor López Lara, Sergio Contreras, Vicente García Roldán, Ernesto Juárez Gonzáles, Jorge Fragoso Salas, Sergio Galicia, Oscar Emilio, Oswaldo Cano, Mauro Cesar Molina, Daniel Moreno, Cristian Galván, Pablo Noguez, Jorge Ramírez, Bárbara M. Betancourt Acosta, Evangelina, Nadia, Claudia Zúñiga.

A mis amigos de la facultad: Salvador Villaseca Romero, Santiago Resendiz Rescndiz, Mario Candelario, Antonio Pérez Nava, Jaime Gabriel Ponce, Guillermo, José Antonio Eduardo, Azucena con quienes disfrute cada fin de semana.



INDICE

RESUMEN.	1
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO.	7

CAPITULO 1

1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
1.1 HIDROMETALURGIA.....	9
1.2 HIDROMETALURGIA DEL ZINC.....	9
1.3 TECNICAS DE ELIMINACIÓN DEL HIERRO.....	10
1.3.1 PROCESO DE LA JAROSITA.....	10
1.3.2 PROCESO DE LA GOETHITA.....	11
1.3.3 PRECIPITACIÓN DE LA HEMATITA.....	11
1.4 EXTRACCION POR SOLVENTES.....	12
1.4.1 ELIMINACION DEL HIERRO POR EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.....	12
1.5 DESPOJO GALVÁNICO.....	12
1.6 FOSFATO DE TERBUTILO (TBP).....	13
1.7 PASIVIDAD.....	14
1.7.1 MECANISMO DE LA PASIVACIÓN.....	14
1.8 LA FASE ELECTROLITO.....	15
1.9 EL DISOLVENTE.....	15
1.10 PROCESOS DE TRANSPORTE.....	16
1.10.1 LA IMPORTANCIA DEL FLUJO DE FLUIDOS.....	16
1.10.2 LA IMPORTANCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRONICA (CARGA) SIMPLE.....	17
1.10.3 LA IMPORTANCIA DEL TRANSPORTE DE MATERIA.....	17



1.11 REACTOR CONTINUO DE TANQUE AGITADO.....	19
--	----

CAPITULO 2

2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	21
2.1 REACTIVOS.....	21
2.2 DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO.....	23
2.2.1 DIAGRAMA DE FLUJO.....	23
2.3.1 ARMADO DE DISPOSITIVO.....	30
2.3.2 CALIBRACIÓN DEL DISPOSITIVO.....	31
2.3.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	33
2.3.4 METODOLOGÍA DEL EXPERIMENTO.....	33
2.3.5 PRUEBAS PREELIMINARES.....	34
2.3.6 PRUEBAS DEFINITIVAS.....	34

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
3.1 PRUEBAS PREELIMINARES.....	37
3.1.1 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE ACERO.....	37
3.1.2 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE HIERRO GRIS.....	39
3.1.3 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE ZINC.....	40
3.2 PRUEBAS DEFINITIVAS.....	41
3.2.1 RESULTADOS DE D2EHPA SIN TBP.....	41
3.2.2 RESULTADOS DE D2EHPA CON 0.05 M DE TBP.....	49
3.2.3 RESULTADOS DE D2EHPA CON 0.1 M DE TBP.....	56



CAPITULO 4

4 CONCLUSIONES..... 63

CAPITULO 5

5 BIBLIOGRAFIA..... 65

APÉNDICE..... 67

TABLAS DE DATOS..... 67

LISTA DE DIAGRAMAS..... 67

LISTA DE FOTOGRAFÍAS..... 67



RESUMEN.

Alrededor del 51% de la eliminación del hierro en la industria hidrometalúrgica del zinc se lleva a cabo a través de la precipitación de la jarosita. Este proceso a pesar de ser altamente eficiente produce residuos tóxicos. El despojo galvánico ha sido considerado como una alternativa viable para la separación de hierro en el proceso hidrometalúrgico de zinc. [2] Produciéndose una solución saturada de hierro en vez de un precipitado peligroso como la jarosita. [4] El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes. El problema de la extracción por solventes es que el despojo del Fe (III) de la fase orgánica, es posible solo con disoluciones con acidez muy elevada, alrededor de 6M para el caso del ácido clorhídrico. No obstante, la especie Fe (II) se despoja de la fase orgánica con mucha mayor facilidad siendo necesarias disoluciones con pH alrededor de 1.5. [4] Una vez que el hierro ha sido reducido, es posible despojarlo a una disolución diluida de ácido clorhídrico ya sea por separado o simultáneamente, una ventaja del despojo galvánico es que puede llevarse a cabo mediante un sistema de flujo continuo con recirculación de la fase orgánica y la disolución despojante, obteniendo una disolución de cloruro ferroso. [2]

En el presente trabajo se construyó un dispositivo de flujo continuo para el despojo galvánico separado de hierro con el fin demostrar que el despojo galvánico separado es un proceso viable que se puede utilizar para evitar el precipitado de la jarosita como producto de la hidrometalurgia del zinc. El hierro se elimina mediante el ácido di (2 etil hexil) fosfórico (DEHPA) adicionado con bajas concentraciones de fosfato de terbutilo (TBP). Una vez en el orgánico, el Fe (III) se reduce a Fe (II) utilizando discos metálicos de hierro gris acero 1018 y zinc. Con la adición de TBP se incrementa el consumo de zinc, mientras que los reductores de hierro gris y acero 1018 se ven afectados negativamente. No obstante al transcurrir el tiempo de proceso, la velocidad de consumo tiende a disminuir; con esto se prueba que es posible el despojo galvánico separado de hierro durante las primeras horas de proceso.



INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN.

EL HIERRO EN EL ELECTROLITO IMPURO DE ZINC.

El hierro es una impureza en los procesos hidrometalúrgicos de obtención de zinc, cobre, aluminio y otros metales, se encuentra disuelto en las menas, concentrados y en los residuos por lo que su presencia ha sido un problema a lo largo de la historia de estas industrias, puede encontrarse como elemento formador de minerales complejos como la calcopirita (CuFeS_2) en el caso del cobre, o la franklinita (ZnFe_2O_4) en el caso del zinc, se encuentra sustituyendo al zinc en la red cristalina de la esfalerita (ZnS), por lo tanto, solo hasta que la red cristalina se haya disuelto completamente, el hierro se podrá separar o eliminar. La disolución completa de la red cristalina (digestión) resulta ser intensiva en uso de energía y reactivos. Como resultado de lo anterior, los iones ferrosos y férricos ocurren como especies químicas típicamente existentes en las soluciones hidrometalúrgicas; y su presencia y eliminación es inevitable en la industria. Por lo que la eliminación de este contaminante, contenido en las soluciones de los metales adquiere una gran importancia económica. La eliminación de esta impureza es crítica también porque: (a) las condiciones a eliminar son considerables y (b) es una impureza realmente difícil de eliminar, debe ser retirado del electrolito dado que disminuye la eficiencia de corriente durante la electrólisis. [1]

Alrededor del 51% de la eliminación del hierro en la industria hidrometalúrgica del zinc se lleva a cabo a través de la precipitación de la jarosita. Este proceso a pesar de ser altamente eficiente produce residuos inertes los que los hace inviables para su comercialización y tienen que ser depositados en presas, se utiliza como material de relleno o simplemente se apila o en último de los casos es arrojado al mar. Además el almacenamiento de la jarosita puede provocar graves daños al ambiente ya que aunque se lave numerosas veces es un material inestable y siempre acarrea impurezas en cantidades significativas de metales pesados como arsénico, cadmio y plomo. Estos elementos tóxicos se disuelven con la lluvia y al paso del tiempo se incorporan a los mantos acuíferos y en general al medio ambiente.



Pues existen evidencias que las condiciones atmosféricas afectan la estabilidad de la jarosita. [2] Los concentrados de zinc alrededor del mundo contiene 53% de zinc en promedio y como un 7.3 a 9.2% de hierro. Aproximadamente 6 millones de toneladas de zinc por año (85% del total de la producción) son producidos en el mundo por procesos electrolíticos a partir de las menas, en consecuencia cerca de un millón de toneladas de hierro por año deben de eliminarse. [3] El electrolito impuro de zinc, contiene de 30 a 150 g /L de zinc y de 1 a 10 g /L de hierro, en medio ácido, con presencia de impurezas metálicas (Cu, Ni, As, etc.) y SO_4^{2-} y HSO_4^{2-} como aniones. [3] La jarosita es un material lixiviable, así que se requieren permisos especiales para el almacenaje y el manejo de estos residuos. En consecuencia el costo para la construcción de sitios de almacenamiento es muy alto. En otros países las presas de jarosita quieren prohibirlas lo antes posible. Por eso se ha investigado tratar los residuos de jarosita con plomo fundido, incrementando el costo de extracción del zinc. [5] Mediante el despojo galvánico es posible eliminar el hierro de las corrientes de los procesos hidrometalúrgicos de extracción de zinc produciéndose una solución saturada de este contaminante en vez de un precipitado peligroso como la jarosita. [4]

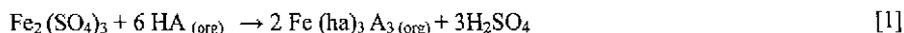
EL DESPOJO GALVÁNICO DE HIERRO.

El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes en la cual esta etapa de incluye, la transferencia de masa entre las fases orgánica y acuosa una reacción redox que favorece y comúnmente es quien la controla. Cuando la reacción redox ocurre simultáneamente con la despojo, se dice que es un despojo galvánico simultaneo ya que ambas se llevan a cabo en un mismo reactor. Por el contrario cuando la reacción redox y la de despojo se realizan en etapas o reactores distintos se denomina despojo galvánico separado. En este caso es importante mencionar que la reducción ocurre en la fase orgánica. [3] Este proceso implica el uso de un metal sólido que proporciona una fuerza impulsora electroquímica o galvánica para alterar el estado de oxidación o en general para modificar el equilibrio del sistema, permitiendo la reducción de los iones metálicos y facilitando su extracción. [1] El problema de la extracción por solventes es que el despojo del Fe (III) de la fase orgánica es



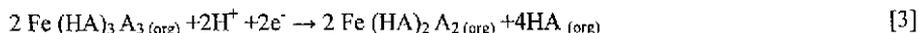
posible solo con disoluciones con acidez muy elevada, alrededor de 6M para el caso del ácido clorhídrico. No obstante, la especie Fe (II) se despoja de la fase orgánica con mucha mayor facilidad siendo necesarias disoluciones con pH alrededor de 1.5. Es así, que en caso de los electrolitos de zinc impuros es necesario reducir el Ion férrico a ferroso con el objeto de facilitar su extracción. Con el despojo galvánico es posible reducir el ión Fe (III) a Fe (II) en la fase orgánica, mediante un reductor metálico ya sea zinc o hierro. [2].

Durante el cargado o extracción, el hierro se transfiere del electrolito de zinc impuro al orgánico formándose el complejo Fe (HA)₃ A_{3 (org)}.

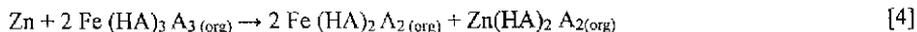


Donde HA representa al ácido orgánico extractante (D2EHPA).

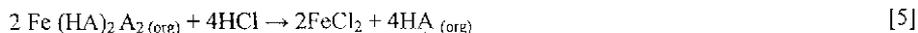
Para el despojo del hierro contenido en el orgánico, se requiere la reducción del hierro y luego su transferencia a la fase acuosa. La reacción electroquímica de la reducción del ión férrico se puede llevar a cabo con hierro (chatarra de acero) o con zinc (granalla) metálico. Se han postulado las semirreacciones anódica y catódica para la reducción, con zinc, como:



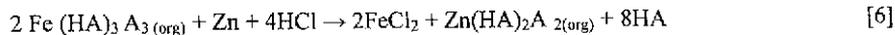
Así, la probable reacción electroquímica del despojo galvánico es:



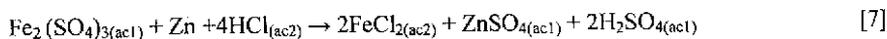
Incluye también una reacción de intercambio entre las fases. Siendo el ácido clorhídrico el ácido despojante, la reacción es:



Sumando las reacciones 4 y 5 se obtiene la reacción neta del despojo galvánico:



Durante el cargado de hierro, ocurre el despojo del zinc por medio de una reacción similar a la (1). Por lo que sumando esta reacción, la (1) y la (6) se tiene la reacción global del proceso de carga-despojo:



Como se aprecia en las reacciones los equilibrios son fuertemente dependientes del pH tal como ocurre en los procesos convencionales de extracción por solventes.[4]

Una vez que el hierro ha sido reducido, es posible despojarlo a una disolución diluida de ácido clorhídrico ya sea por separado o simultáneamente. Una ventaja del despojo galvánico es que puede llevarse a cabo mediante un sistema de flujo continuo con recirculación de la fase orgánica y la disolución despojante, obteniendo una disolución de cloruro ferroso. [2]

El proceso del despojo galvánico ha sido demostrado en una miniplanta piloto de laboratorio. [4] En este trabajo se utilizará con un extractante llamado fosfato de terbutilo adicionado al DEHPA en diferentes concentraciones. Este aditivo es utilizado en la extracción de uranio y plutonio. Por lo consiguiente el objetivo es:



OBJETIVO.

Probar el efecto que tiene el fosfato de terbutilo (TBP) sobre los reductores: hierro gris, acero 1018 y zinc, en el despojo galvánico separado de hierro.



CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS



1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

1.1 HIDROMETALURGIA.

La extracción hidrometalúrgica se define como la extracción y producción de metales a partir de reservas no renovables, utilizando reacciones asociadas con el medio acuoso. La hidrometalurgia consiste básicamente en la lixiviación de los minerales, desechos o concentrados seguida de un tratamiento de la solución resultante impregnada, por medios químicos o electroquímicos para obtener la separación, purificación y recuperación de los metales, este es un medio para elevar la ley de un concentrado, denominado "beneficio electrometalúrgico".

1.2 HIDROMETALURGIA DEL ZINC.

El zinc puede ser depositado electrolíticamente de soluciones acuosas y sales fundidas. En la industria solo se han utilizado electrolitos acuosos (soluciones de sulfato de zinc en ácido sulfúrico diluido) y ha sido desarrollada en las últimas décadas. Siendo aproximadamente el 80% de la producción mundial total obtenidos en la actualidad, sin embargo existe un gran número de problemas que se deben resolver, principalmente en la preparación de electrolitos puros de zinc. [3]

El hierro es una impureza común en los procesos hidrometalúrgicos de obtención de zinc, cobre, aluminio, uranio y otros metales, su presencia en los procesos extractivos de otros metales tiene tres fuentes: a) en las menas se encuentra como una especie mineral de hierro, como la pirita (FeS_2), magnetita (Fe_3O_4), hematina (Fe_2O_3), siderita (FeCO_3), pirrotita (FeS), etc. Estos minerales forman típicamente texturas muy complejas con las menas de los metales valiosos. Estas texturas limitan el potencial de los procesos de separación y concentración, como la flotación, para la eliminación de los minerales de hierro. En el caso de zinc el hierro se encuentra sustituyéndolo en la red cristalina de la esfalerita (ZnS). Por lo tanto solo hasta que la red cristalina haya sido completamente disuelta, el hierro se podrá separar o eliminar.



La disolución completa de la red cristalina (digestión) resulta así ser intensiva en uso de energía y reactivos. En las últimas décadas se han utilizado tres procesos para la eliminación del hierro de los circuitos de lixiviación de zinc; estos son los procesos de precipitación de hematita, goetita y jarosita.

1.3 TECNICAS DE ELIMINACIÓN DEL HIERRO.

Las técnicas mas comunes que se han investigado y aplicado para la eliminación del hierro comprenden los procesos de precipitación y mas recientemente los de extracción por solventes.

1.3.1 PROCESO DE LA JAROSITA.

El proceso de jarosita es el más utilizado en la industria hidrometalúrgica del zinc. Esto ocurre porque es un proceso económico y la precipitación de jarosita es el mejor método en términos de eliminación de hierro, sulfatos y otras impurezas alcalinas presentes en las soluciones de los procesos del zinc. Además se producen residuos de jarosita con buenas propiedades de asentamiento, filtración y lavado. [5]

La jarosita que se genera por vía húmeda a una tasa de 580 kg por tonelada de zinc electrolítico, el cual ocupa un volumen de 0.9 m³ de espacio de relleno en la tierra. Su coeficiente de permeabilidad es de 10⁻⁶ m/s por lo que los iones de metales pesados contenidos en estos residuos pueden difundir hacia el seno de la solución, lixivante al paso del tiempo incorporándose al medio ambiente.

El precipitado de la jarosita se encuentra compuesto de Fe (III), el cual se precipita como X[Fe(SO₄)₂(OH)₆] donde X pueden ser los siguientes cationes: H₃O⁺, Na⁺, K⁺, o NH⁺, añadiendo un metal alcalino o iones amonio. Los rangos de pH para llevar a cabo la precipitación de jarosita se encuentran entre 1 y 1.5 así como una temperatura por arriba de los 80° C y un contenido de ácido de 60-90g/L de H₂SO₄. Otra alternativa es utilizar una temperatura de 95° C con una concentración de ácido de 5-10g/L. [3] Los cationes necesarios para la precipitación son añadidos al licor en forma de sulfatos.



1.3.2 PROCESO DE LA GOETHITA.

En el proceso de la precipitación de la goethita, la solución que proviene de una primera lixiviación en caliente es mezclada con un concentrado de zinc. El zinc se disuelve reduciendo al hierro a su estado divalente y se precipita azufre elemental. Mediante la eliminación de oxígeno de forma controlada, con un pH de 2-3.5 y con intervalos de 70-90° C, se precipita la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). La ventaja de la precipitación de la goethita es que la cantidad de residuo que se produce es considerablemente menor a la obtenida por la precipitación de la jarosita. De cualquier manera la disolución de zinc es comparable al proceso de la jarosita. [3]

1.3.3 PRECIPITACIÓN DE LA HEMATITA.

En este proceso a diferencia del de la goethita, los residuos son sometidos a una lixiviación reductora. Después los sólidos insolubles obtenidos así como el licor, son colocados en autoclaves para su calentamiento a 200° C y una presión de oxígeno de 10-15 bar. El hierro precipita como hematita (Fe_2O_3), haciendo que el azufre se funda cubriendo al exceso de blenda de zinc formando pequeños pellets. Estos son enfriados, clasificados y alimentados al proceso de tostación donde se separa el residuo de plomo y plata de la disolución el cual se manda a la planta de fundición. El licor se neutraliza con calcinado y el precipitado resultante es reciclado a la etapa de lixiviación reductiva. El cobre precipita de la disolución de zinc y hierro por la adición de zinc (cementación). La disolución resultante se neutraliza con carbonato de calcio. El yeso precipitado es desecado y puede ser utilizado como material de construcción. Aunque el proceso de la hematita es el que ha alcanzado el status de tecnología libre de residuos "waste free technology", este proceso es el de mayor requerimiento energético de todos los de precipitación y por lo tanto es el más caro. La hematita hidrotermal no solo tiene un alto contenido de hierro sino también una alta pureza, por lo que podría lograr aceptabilidad para ser utilizada por otras industrias. [5]



1.4 EXTRACCION POR SOLVENTES.

El uso de la extracción por disolventes como una operación unitaria en la hidrometalurgia se ha extendido por una gran variedad de metales, considerando que cuando existen una amplia gama de materias primas incluyendo minerales de baja ley, escorias, residuos y disoluciones acuosas diluidas. Esta tecnología desarrollada en los años 40 para la extracción de uranio de sus minerales y posteriormente para la recuperación de uranio y plutonio de los residuos de los reactores nucleares sigue siendo una técnica importante en nuestros días.

1.4.1 ELIMINACION DEL HIERRO POR EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.

En las primeras investigaciones, usando un extractante ácido di-(etil hexil) fosfórico (DEHPA) o ácido versático se logró una alta concentración de Fe (III), pero una altísima concentración de HCl 6M, es requerida para el despojo en la fase orgánica. Las técnicas mencionadas en [6] adolecen de unas desventajas comunes: a) todos consumen un reactivo mas caro que el hierro o b) producen una solución demasiado ácida y diluida en hierro, lo cual no es muy aceptable en la industria y c) la regeneración del extractante siempre presenta un problema difícil de resolver. [7] El despojo galvánico se ha propuesto como una alternativa viable para eliminar el hierro contenido en las soluciones acuosas y orgánicas. Aunque evaluado solamente a nivel laboratorio los resultados anteriores han sido lo suficientemente interesantes como para justificar investigación adicional.

1.5 DESPOJO GALVÁNICO.

El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes, en la cual la etapa de despojo incluye, además de la transferencia de masa entre las fases orgánicas y acuosas, una reacción redox que favorece y comúnmente controla el despojo. [1] Recientemente se ha desarrollado que es esencialmente un proceso electroquímico para proveer una tecnología alternativa para el despojo de cationes de disolventes orgánicos convencionales. Investigaciones previas han demostrado que metales sólidos son agentes reductores eficientes a pesar de la relativamente pobre conductividad eléctrica de los disolventes orgánicos.



Así el presente proceso involucra la presencia de tres fases, una sólida y dos líquidas para el despojo galvánico simultáneo una fase orgánica y una sólida para el despojo galvánico separado. El hecho de que el hierro es un elemento muy abundante y difícil de separar brinda un gran campo de acción para este proceso. En este proceso, un metal sólido reductor, como el zinc o el hierro, es usado para reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} , siendo la disolución del reductor la reacción anódica. La reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es considerada como la reacción catódica. Se ha demostrado que el despojo galvánico simultáneo provee una eficiencia mayor para la remoción de hierro. De cualquier manera, las dificultades inherentes en el mezclado y la separación de las tres fases (orgánicas, acuosas y reductoras) en el proceso simultáneo, favorecen al diseño de despojo separado. Es importante mencionar que cuando se da el despojo galvánico separado, la reducción ocurre dentro de la fase orgánica. Este proceso implica el uso de un metal sólido que proporcione una fuerza impulsora electroquímica o galvánica para alterar el estado de oxidación o, en general, para modificar el equilibrio del sistema, permitiendo la reducción de iones metálicos y facilitando su despojo. El estudio termodinámico y cinético del proceso está desarrollándose por otros investigadores; sin embargo, una manera indirecta de conocer la termodinámica y la cinética del despojo galvánico es mediante la evaluación del proceso de eliminación de hierro (medido en base al porcentaje de eliminación de hierro y la estequiometría del proceso) e investigando el efecto de las variables de operación (tiempo, pH, y relación de volúmenes de acuoso y orgánico) sobre dicha remoción.

1.6 FOSFATO DE TERBUTILO (TBP).

Es un solvente orgánico, compuesto por fósforo, con la fórmula molecular $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$, es preparado por la reacción de oxiclورو del fosfato con alcohol butílico. El fosfato tributyl es corrosivo. Se utiliza como solvente extractante de los metales de tierras raras. Es utilizado en la extracción por solventes a veces llamado extracción líquido-líquido. Se usa como agente único o conjuntamente con otros productos químicos para la extracción del uranio y plutonio.



1.7 PASIVIDAD.

Es un tipo de polarización, entre los metales en los que se produce pasivación están: los del grupo del hierro, el zinc, el cadmio, etc. Se dice que si un metal del electrodo se encuentra en estado pasivado, se caracteriza porque se disuelve muy poco. Una posible causa de la pasivación es la formación de cuerpos insolubles que llegan a bloquear o cubrir completamente al ánodo. Inclusive la capa formada puede ser tan fina que es imperceptible a simple vista y que es creada por un aumento de la concentración en la proximidad de la superficie anódica y que actúa como barrera para el movimiento del ión del metal. [8]

1.7.1 MECANISMO DE LA PASIVACIÓN.

Las películas pasivas son lo suficientemente delgadas que, si bien sirven como una barrera iónica o menos efectiva entre el metal y el electrolito, permiten el paso de electrones por el efecto túnel (electrón tunnelling) y mantienen las reacciones catódicas tales como la reducción de oxígeno o la reducción de protones. En la práctica, las películas superficiales son heterogéneas. No solo tienen variaciones químicas en el metal subyacente como por ejemplo en los bordes de grano con separación y en el deterioro de la soldadura, sino que también hay raspaduras, inclusiones y bordes cortados los cuales probablemente introducen tensiones internas dentro de la película. Existen así un cierto número de puntos (poros) en los que la película es menos gruesa, menos resistente o más permeable que en el resto de la superficie. El metal entonces puede empezar a disolverse en estos puntos sensibles cuando la pieza se sumerge en un electrolito. Después de esto pueden ocurrir tres cosas: a) la película crece nuevamente en los poros, b) la corrosión localizada continúa en el metal desnudo; o c) la ruptura se extiende hacia los lados desde los poros hasta que la película desaparece. Esto es, la reparación de la película evita la corrosión posterior: a) o por el contrario, la ruptura de la capa ocasiona el picado, b) o el ataque general, [11]. Una vez formada una película superficial, su engrosamiento solo puede ocurrir por transporte de iones a través de la misma. A medida que aumenta el espesor de la película, si se mantiene el potencial constante, el campo eléctrico a través de la película disminuye. De esto se desprende que la velocidad de



engrosamiento de la película decrece en el tiempo y llega finalmente a un estado estacionario. En este estado estacionario, la velocidad de la formación de la película anódica es igual a la velocidad de disolución de la misma en el medio. [11] En el caso del hierro la pasivación se explica como un proceso de nucleación y crecimiento de un óxido que parece suficiente por la rapidez del proceso, se cree que en tales casos la pasivación aparece por la formación de una monocapa de óxido o hidróxido del metal en disolución. [9]

1.8 LA FASE ELECTROLITO.

El electrolito puede desempeñar muchos papeles: a) proporciona un medio para el transporte iónico a través de la migración, b) proporciona un medio de baja resistencia entre los electrodos, c) un exceso de electrolito (soporte) inerte ayuda a asegurar que los coeficientes de actividad para el reactivo y el producto sean aproximadamente iguales (y por o tanto tienden a cancelarse en la ecuación de Nernst), d) establece la estructura de la doble capa electrificada y su influencia sobre la cinética electrónica, e) proporciona una matriz adecuada y estable para las especies electroactivas, bien como un disolvente o como una dispersión, f) puede proporcionar estabilización de la temperatura, g) puede facilitar estabilidad de la composición y pH, h) el movimiento del electrolito se puede utilizar para aumentar el transporte de materia de especies hacia (o desde) el electrodo.

1.9 EL DISOLVENTE.

En los experimentos de laboratorio se encuentra un abanico diverso de disolventes, aunque factores como costo, riesgos, problemas de reciclado/vertido limitan en gran medida la elección para la tecnología electroquímica industrial. El disolvente tendría generalmente las siguientes propiedades: a) debe ser líquido a la temperatura de trabajo, b) debe de disolver el electrolito para proporcionar una disolución conductora, c) debe ser química/electroquímicamente estable y presentar pocos problemas de manipulación y almacenaje. Como regla general, los solutos son más solubles en disolventes que tienen una polaridad similar. Los reactivos orgánicos requieren un medio no-polar para una solubilidad alta. En tales casos es difícil encontrar sales que sean suficientemente solubles y conductoras.



A menudo es necesario un compromiso, de tal forma que es común el uso de disolventes apróticos dipolares, mezclas orgánico/acuosas o emulsiones y sales de tetraalquilamonio como reactivos de transferencia de fase. Es importante darse cuenta que los productos de reacción y su velocidad de formación pueden variar en gran medida si se cambia el disolvente.

1.10 PROCESOS DE TRANSPORTE.

1.10.1 LA IMPORTANCIA DEL FLUJO DE FLUIDOS.

Las condiciones de flujo de fluido dentro de un electrolito son importantes en muchos aspectos de la ingeniería electroquímica. El flujo de fluidos no solo controla la magnitud y la uniformidad del transporte de materia sino que también es importante en áreas tales como: a) retirada de gas de los electrodos, con el objetivo de prevenir "apantallamiento de gas", es decir, la obstrucción de la superficie electódica por las burbujas de gas, b) el diseño correcto de los alimentadores para introducir electrolitos/reactivos y para retirar electrolitos/productos de un reactor de flujo continuo, c) el control de la estabilidad de temperatura y composición dentro de un reactor, d) el diseño del equipamiento adicional como bombas, válvulas, rotámetros e intercambiadores de calor, e) la caída de presión a lo largo del reactor, que determinará parcialmente los requerimientos de bombeo, f) la capacidad de separar producto, por ejemplo, recuperación de un metal en polvo vía fluidización y arrastre en el flujo de salida o sedimentación por gravedad en el caso de un producto denso, g) provisión de un patrón de contacto electrolítico/electrodo adecuado para promover un ambiente de reacción apropiado. La mayoría de los electrolitos son fluidos newtonianos, es decir, la tensión tangencial experimentada por un líquido es una fuerza de fricción proporcional a la superficie sobre la que actúa. Esta propiedad depende sólo del estado del fluido (es decir, su presión, temperatura y composición) y se puede considerar como una resistencia a las fuerzas de fricción. Las condiciones de un electrolito en una geometría de reactor dada normalmente están caracterizadas por un grupo adimensional conocido como número de Reynolds. Este número representa la relación de las fuerzas de inercia frente a las fuerzas viscosas en un líquido, (es decir, la relación de fuerzas que causan el flujo del electrolito frente a lo que lo retardan). A valores Re mayores (2000-3000), el flujo sufre una transición gradual y hay una tendencia a



los vórtices que mezclan las capas del fluido, dentro de este rango se encuentra el número de Reynolds crítico para el comienzo del flujo turbulento. Las turbulencias dentro de los reactores electroquímicos son normalmente ventajosas ya que los remolinos de flujo aumentan el transporte de materia de las especies reactivas hacia el electrodo y también promueven el intercambio de especies entre el seno de la disolución y las capas superficiales. Este último efecto tiende a minimizar el pH local y otros cambios de composición provocados por la reacción electódica.

1.10.2 LA IMPORTANCIA DE LA TRANSFERENCIA ELECTRONICA (CARGA) SIMPLE.

El electrolito en el compartimiento del electrodo de trabajo contiene un alto nivel de una especie conductora, inerte (el electrolito "fondo o soporte") y ha sido desoxigenado pasando por una corriente de gas inerte tal como nitrógeno (para retirar el oxígeno como posible reactivo) antes de usar. La reacción aparentemente directa $O + ne^- \rightarrow R$ es realmente un proceso multietapa complejo que implica etapas debido al transporte de material, adsorción y otras reacciones superficiales además de la transferencia electrónica. En una exposición simple, la versión de ida de la reacción, se puede considerar que tienen lugar en tres etapas:

- a) Transporte de materia de reactivo hacia el electrodo.
- b) Transferencia electrónica (o carga) en la superficie.
- c) Transporte de materia del producto desde el electrodo.

La velocidad del proceso global, estará determinada por la del paso más lento. En casos extremos, este puede ser o bien el aporte de reactivo controlado por el transporte de materia o bien la velocidad de la transferencia electrónica.

1.10.3 LA IMPORTANCIA DEL TRANSPORTE DE MATERIA.

El transporte de materia es importante tanto en técnicas de laboratorio de flujo controlado y en el campo del diseño del reactor electroquímico. En el laboratorio se puede utilizar una velocidad controlada del transporte de materia para determinar la concentración en el seno de una especie. De hecho, el control del régimen de transporte de materia es esencial en todos los



experimentos cuando el objetivo es obtener información cuantitativa. La velocidad de transporte de materia tiende a ser particularmente importante cuando la concentración de reactivo es baja y se requiere una conversión o velocidad de reacción razonables. En el caso general hay tres contribuciones al transporte de materia, a saber: difusión, convección y migración. Estos modos son motivados por un gradiente cerca de la superficie electródica, es decir, un cambio gradual con la distancia desde el electrodo de una propiedad que da lugar a "capas límites". Estas capas de electrolito cerca de la superficie electródica mantienen una concentración, velocidad o potencial diferentes de la superficie y del seno del electrolito. La difusión es el movimiento de una especie bajo un gradiente de concentración y tendrá lugar siempre que exista un cambio químico en la superficie del electrodo. La convección es el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas. En el caso de la "convección natural", pequeñas diferencias en la densidad de la disolución (causadas por cambios químicos en la superficie del electrodo, o por fluctuaciones de temperatura localizadas) son las responsables para el gradiente de velocidad. La "convección forzada" es a menudo un modo de transporte de materia dominante y se puede inducir por el movimiento del electrodo o el movimiento del electrolito. La migración es el movimiento de una especie cargada debido a un gradiente de potencial y es la responsable del paso de corriente iónica a través del electrolito. En muchas situaciones reales, algo de convección estará presente. Por ejemplo, el electrolito puede ser bombeado a través de una celda o agitado por aire, por gases electródicos o por agitación mecánica. Alternativamente, el electrodo se puede mover por técnicas tales como recíproca, vibración o rotación. Se ha destacado que hay muchas situaciones reales, tanto en el laboratorio como en la práctica industrial, donde el control por transporte de materia determina la productividad. Una alta y uniforme velocidad de transporte de materia del sustrato hacia o desde la superficie electródica es importante en varias áreas del comportamiento del reactor: a) una densidad de corriente da lugar a parámetros de funcionamiento mejorados tales como la fracción de conversión, coeficiente de transporte de materia, velocidad espacio y rendimiento espacio-tiempo, b) la densidad de corriente debería ser uniforme sobre la superficie del electrodo con el objetivo de minimizar las reacciones secundarias y por lo tanto mantener la eficiencia en corriente, rendimiento en materia y la selectividad a niveles altos. Esto es sólo posible si el régimen del transporte de materia es uniforme sobre toda la superficie del electrodo, c) en muchos casos, la



composición de la capa de reacción en la superficie del electrodo se mantendría a un valor cercano al del seno de la disolución para prevenir reacciones químicas indeseadas. Tales procesos pueden dificultar la cinética de la reacción deseada, ensuciar al electrodo o disminuir la pureza del producto, d) el transporte de materia se debe relacionar con las condiciones de velocidad de flujo y con el costo del movimiento del fluido con el objetivo de caracterizar el comportamiento del reactor en un rango de velocidades de flujo o velocidades de movimiento del electrodo.

1.11 REACTOR CONTINUO DE TANQUE AGITADO.

Los reactores electroquímicos son heterogéneos en el sentido de que la reacción frecuentemente ocurre en la intercara electrodo/electrolito. El reactor continuo de tanque agitado o reactor de retromezcla consiste en un flujo de electrolito continuo a través de un tanque con agitación perfecta. Debido a la mezcla perfecta en el reactor, la concentración de las especies en la salida es idéntica a la de dentro del reactor. Las condiciones de electrolito perfectamente agitado dentro de este reactor requieren un movimiento relativamente vigoroso entre el electrodo y el electrolito. En la práctica, esto se puede alcanzar bien por el movimiento del electrodo o por la agitación del electrolito con un agitador mecánico (propelas). [10]



CAPITULO 2

DISEÑO EXPERIMENTAL



2 DISEÑO EXPERIMENTAL.

2.1 REACTIVOS.

Para llevar a cabo la experimentación se utilizaron los siguientes reactivos:

- Electrolito impuro de zinc. Disolución de sulfato de zinc y hierro proveniente del proceso hidrometalúrgico de zinc. La concentración del electrolito es 10 a 30 g / l. de hierro, el cual aparece como ión férrico, impurezas metálicas (Cu, Ni, As, etc.) y SO_4^{2-} y HSO_4^- como aniones.
- Ácido clorhídrico al 36.8-38 %. Marca: Química Meyer. Lote: Y11C01. especificaciones: ensayo (HCl): 37%. Color: 10.0. Apariencia: pasa prueba. Gravedad específica a 60°/60° F: 1.189. residuos después de ignición: 3.0 ppm. Substancias orgánicas extraíbles: 3.0 ppm. Cloro libre: 1.0 ppm. Amonio (NH_4): 1.0 ppm. Fosfato (PO_4): <2.0 ppm. Sulfato (SO_4): <0.5 ppm. Sulfito (SO_3): 0.8ppm. Hierro (Fe): <0.1ppm. Metales pesados (como plomo): <0.1 ppm.
- Ácido di (2-etil hexil) fosfórico (DEHPA). Formula: $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2\text{OH}$. De Rhodia Inc. Pureza: 98%. De apariencia líquida, incolora, carente de olor, inflamable y explosiva, corrosivo de reactividad estable.
- Disolvente orgánico SX-11 de Mining Chemical Co. De apariencia líquida, inodora, incolora, inflamable y explosiva. Pureza: 100%.
- Fosfato de terbutilo. Formula: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$. De Rhodia Inc. De aspecto líquido, incolora e inodora, densidad: 0.89 g/cm³ inflamable: 1 y reactividad: 0 (estable) por debajo de 289° C, descomposición térmica en óxidos de carbono y fósforo. Pureza: 99%.
- Discos de zinc de alta pureza, hierro y acero 1018 (3.5 cm. de diámetro, 0.6 cm. de espesor y cuerda al centro de: 5/16 estándar). Los discos de hierro gris se fabricaron a partir de un árbol de levas. Para los de acero se maquinaron a partir de una barra de acero 1018 y para los de zinc se cortó un lingote el cual se maquinó. A todos los discos se les hizo cuerda al centro de 5/16 estándar.



- Disolución buffer de referencia pH 4. Numero de control: 209003 y Disolución buffer de referencia pH 7. Numero de control: 226500 De Micro Essential laboratory, Brooklin. Distribuido por Cole Palmer Instrument Co. Modo de preparación: en un matraz de 100ml se disuelve una cápsula de pH en agua destilada y se afora.
- Agua desionizada.
- Nitrógeno gaseoso. Marca: Praxair, Grado industrial.
- Alcohol desnaturalizado 70° G. L. Marca: Dulux. Lote: 5242.
- Acetona (CH₃)₂CO .PM : 58.08 Marca: J.T. Baker Lote : Y10C67.

Además se prepararon las siguientes disoluciones:

- Ácido clorhídrico (HCl) 8 M. 439 g/L. Modo de preparación: En un matraz de 250ml, se coloca 50ml agua destilada y 166.7ml. de HCl concentrado, y se aforó con agua destilada.
- Ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M. 439 g/L. Modo de preparación: En un matraz de 250ml, se colocó 50ml agua destilada y 2.08 ml. de HCl concentrado, y se aforó con agua destilada.
- DEHPA al 30% en volumen en disolvente orgánico.338.4 g/L. Modo de preparación: En un matraz aforado de 500ml, se colocó 100ml de diluyente SX-11, se agregó 174.2ml de DEHPA y se terminó de aforar con SX-11.
- DEHPA al 30% en volumen y 0.05M de fosfato de terbutilo (TBP). 338.4 g / l (DEHPA) y 6.68 g / l. (TBP). Modo de preparación: En un matraz aforado de 500ml, se colocó 100ml de diluyente SX-11, se agregó 174.2ml de DEHPA, se agregó 6.86ml de TBP y se terminó de aforar con SX-11.
- DEHPA al 30% en volumen y 0.05M de fosfato de terbutilo (TBP). 338.4g/L (DEHPA) y 13.36g/L. (TBP).). Modo de preparación: En un matraz aforado de 500ml, se colocó 100ml de diluyente SX-11, se agregó 174.2ml de DEHPA, se agregó 13.72ml de TBP y se terminó de aforar con SX-11.



2.2 DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO.

2.2.1 DIAGRAMA DE FLUJO.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del sistema experimental del despojo galvánico separado de hierro el cual se compone de dos etapas principalmente:

1ª. Etapa: Se denomina **extracción**, en ella el hierro de la disolución acuosa, A1, que contiene sulfato de zinc y sulfato férrico como impureza es cargado al orgánico (O2) que proviene del despojo galvánico. En esta etapa se obtiene una disolución acuosa, A3, con menor contenido de hierro y una disolución orgánica, O4, cargada del mismo.

2ª. Etapa: Se denomina **Despojo**, en esta etapa el orgánico (O4) es puesto en contacto con el disco metálico que reduce al hierro en la fase orgánica. Posteriormente, este orgánico (O6), se pone en contacto con la disolución acuosa de ácido clorhídrico para despojar al hierro de la fase orgánica. Los procesos se realizan por separado, cada uno en su reactor. En esta etapa se obtiene una disolución acuosa A10 que contiene cloruro ferroso, la cual se retroalimenta al despojo como corriente del acuoso (A9). Cuando es requerido, se alimenta la disolución acuosa de ácido clorhídrico (A11), y simultáneamente se retira (A12). Después de despojado de hierro la corriente (O2), se recircula nuevamente a la extracción para volver a cargarse de hierro. Debe notarse que los experimentos se realizaron a flujo continuo y a circuito cerrado de orgánico, según se muestra en Ilustración 1

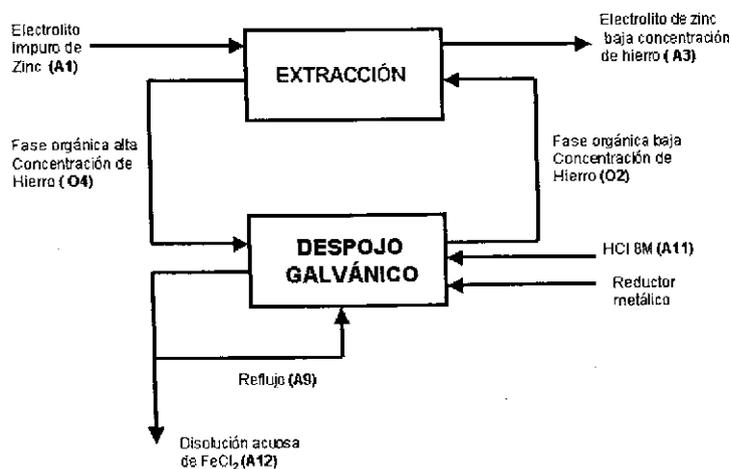


Ilustración 1 Diagrama de flujo del despojo galvánico separado de hierro.

El diagrama simplificado del dispositivo experimental se muestra en la Ilustración 2

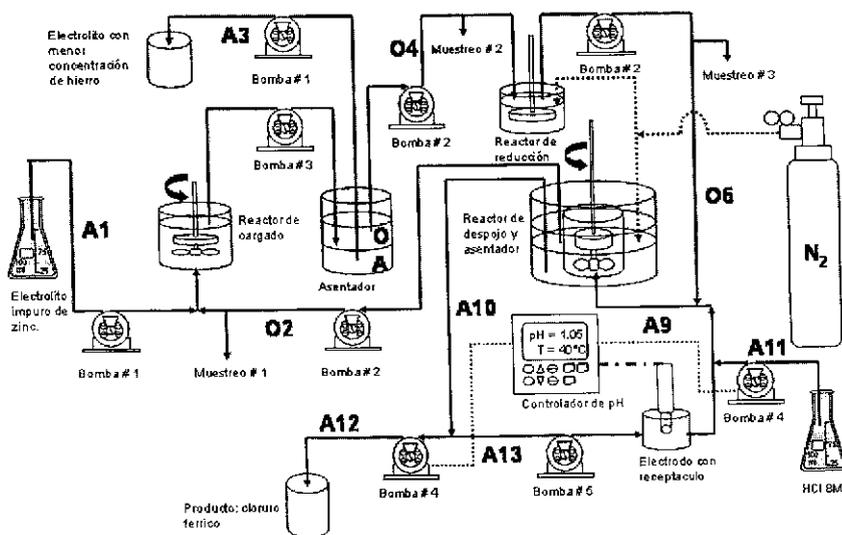
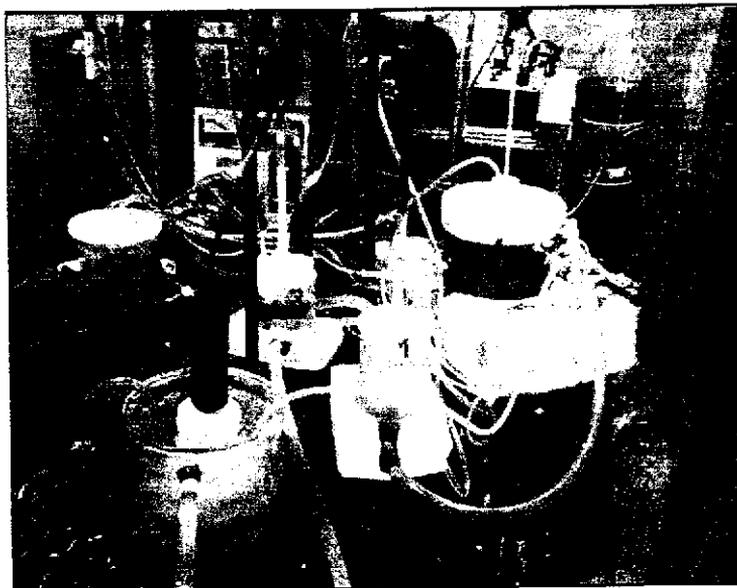


Ilustración 2 Diagrama simplificado del dispositivo experimental.



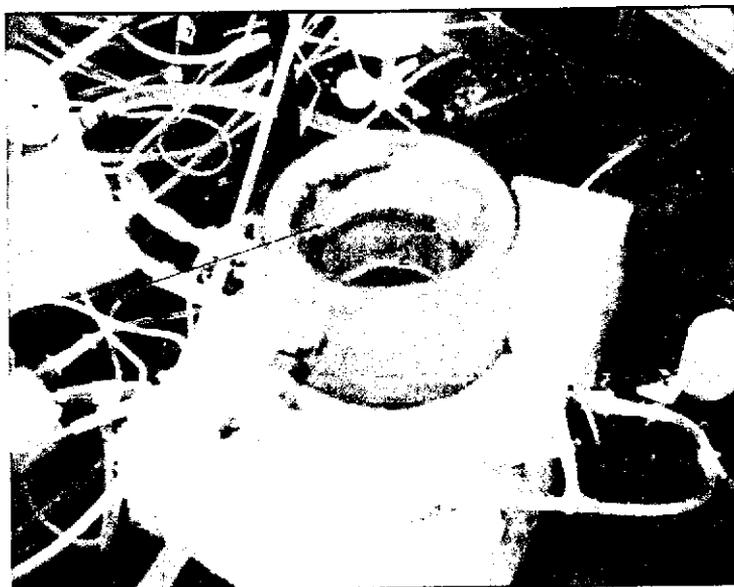
REACTORES Y ASENTADORES.

El dispositivo consta de cuatro reactores: dos en la etapa de extracción y dos en la etapa de despojo, según se muestra en la Fotografía 1. En la extracción se tiene un reactor para el cargado de hierro donde se mezclan las dos disoluciones A1 con O2 por medio de un disco de plástico y una propela, para esta etapa también se cuenta con un asentador el cual tiene la función de separador de fases orgánica y acuosa. En el despojo se tiene un reactor de reducción en donde se pone en contacto la corriente O4 con el disco reductor el cual gira por medio de un vástago de plástico, en donde ocurre la reacción de reducción del ión Fe^{3+} al ión Fe^{2+} .



Fotografía 1 Muestra los reactores utilizados para el despojo galvánico separado de hierro. En donde (1) reactor de cargado, (2) asentador de cargado, (3) reactor de reducción, (4) reactor de despojo.

En el otro reactor ocurre el despojo químico y el cual tiene en la parte central un vaso según se muestra en Fotografía 2, donde ocurre dicho despojo de hierro de la fase orgánica al acuoso. El proceso se lleva a cabo mediante agitación que produce una propela y un disco de plástico, la parte que rodea al recinto central del mismo reactor tiene la función de asentador, en donde se separan las fases orgánica y acuosa.

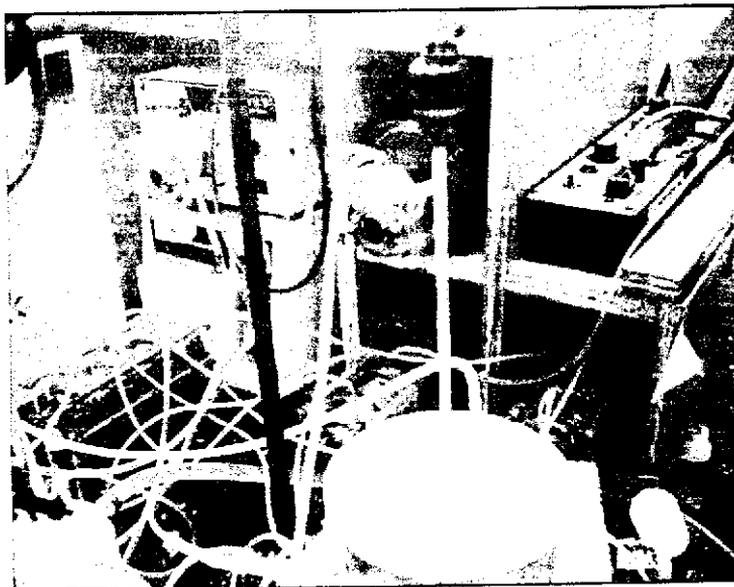


Fotografía 2 Detalle del reactor de despojo galvánico en el que (1) es el asentador y (2) es el reactor agitado.

CONTROL DE FLUJO.

Las disoluciones se bombean por 5 bombas peristálticas marca: Cole-Parmer (ver la Fotografía 3) **Bomba # 1**, modelo 7553-20 de 6 a 600 rpm que mueve a los acuosos: alimenta A1 al reactor de cargado y retira A3 del asentador. **Bomba # 2**, modelo 7520-50 de 1 a 100 rpm que mueve a los orgánicos: alimenta O2 del reactor de cargado, alimenta O4 del asentador al reactor de reducción y retira del mismo O6 y lo inyecta al reactor de despojo. **Bombas # 3 y 4**, modelo WZIR057 de 1 a 3200 rpm, la bomba #3 mueve la solución orgánica y acuosa del reactor de cargado al asentador, la bomba # 4, alimenta A11 al reactor de despojo y retira A12 del mismo.

Bomba # 5, modelo 7554-80 que recircula disolución acuosa A9 del despojo galvánico.



Fotografía 3 Bombas peristálticas.

Tabla 1 muestra el número de cabezas por cada bomba (marca Masterflex) así como el modelo de las mismas.

Tabla 1 Número de cabezas por bomba.

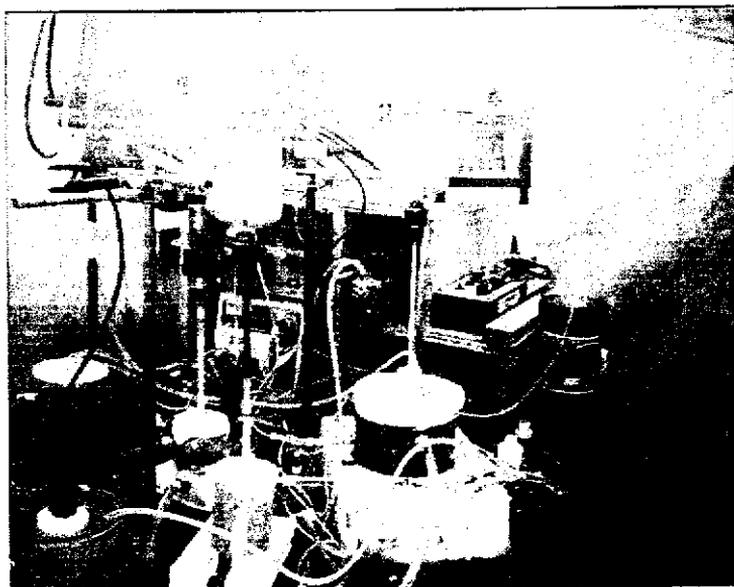
bomba	cabezas	modelo
1	2	7013
2	3	7013
3	1	7016
4	2	7013
5	1	7016

Para las cabezas modelo 7013 se utilizó manguera Masterflex L/S modelo 6402 con diámetro interior de 0.8 mm, para las cabezas modelo 7016 se utilizó manguera L/S 16 con diámetro interior de 3.1 mm. Esta manguera es de plástico reforzado de marca Masterflex y que resiste a la solución orgánica y acuosa utilizada en este experimento.



CONTROL DE AGITACIÓN.

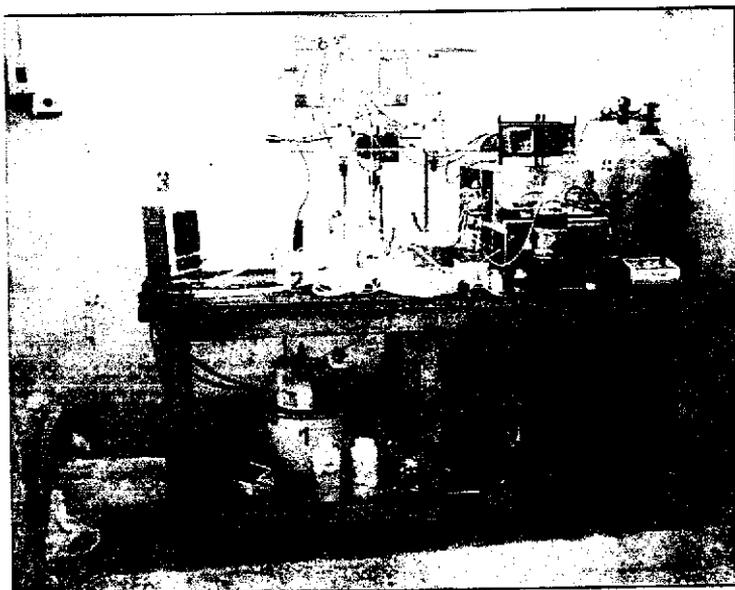
Las fases acuosa y orgánica son mezcladas por dos agitadores mecánicos Heindolph modelo Caframo, ver Fotografía 4. El agitador número (1) mezcla las corrientes A1 y O2 en el reactor de cargado. El número (2) mezcla orgánico del reactor de reducción, la corriente A10 de reflujo del despojo y el ácido clorhídrico necesario para mantener el pH controlado, mientras el reductor es girado por un agitador mecánico modelo Omite 8A.



Fotografía 4 Agitadores (1,2 y 3), controlador de pH (4), electrodo (5) y receptáculo.

CONTROL DE pH.

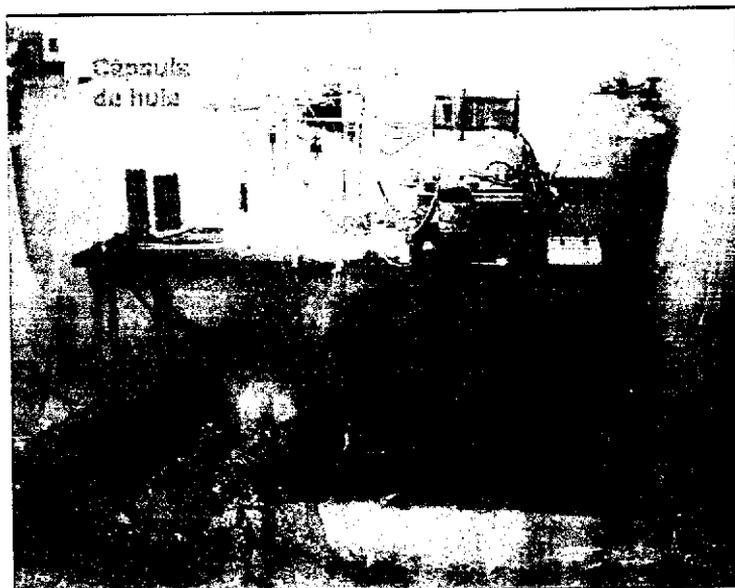
La bomba numero 4 es accionada por un controlador modelo OAKTON serie 1000, la cual tiene la función de inyectar A11 y retirar A12 simultáneamente, cuando esta bomba detecta que el pH aumenta, este pH es medido por un electrodo modelo Cole-Parmer serie 800-323-4340, el cual es registrado directamente de la corriente A13. El electrodo se encuentra dentro de un receptáculo de polietileno. Este receptáculo se mantiene en un reactor con agua según se aprecia en la Fotografía 5 para mantenerlo a la temperatura del sistema.



Fotografía 5 Dispositivo completo en donde muestra el baño termostático (1), el vaso enchaquetado (2), en el que se encuentra el receptáculo con el electrodo y el calentador (3), el tanque de nitrógeno gaseoso (4) mantiene la reducción en los reactores.

CONTROL DE TEMPERATURA.

La temperatura de todo el sistema se controla por un baño termostático, el cual hace recircular agua a 42° C a través de los vasos enchaquetados (reactores), el electrodo que registra el pH está introducido en un reactor con agua caliente, de esa manera se mantiene un mejor control del pH, la cual es directamente registrada de la corriente A13. Para contribuir al control térmico del sistema, el aire que lo rodea se mantiene a temperatura constante por un calentador tal como se aprecia en la Fotografía 5, el cual tiene la función de mantener caliente a todo el sistema y evitar que las mangueras se enfríen, y así evitar que el orgánico en proceso se cristalice. Además de que el sistema está protegido por cortinas de hule manteniendo de esa manera aislado todo el dispositivo ver Fotografía 6.



Fotografía 6 Dispositivo con la cápsula de hule en completo funcionamiento.

CONTROL DE LA REDUCCIÓN.

Las condiciones reductoras dentro del reactor de reducción y el despojo químico se protegen del aire mediante la inyección de nitrógeno gaseoso ver Fotografía 5. Esta inyección se hace a través de las tapas de los reactores de reducción y despojo para evitar la entrada de aire que pudiera oxidar el disco metálico, y el acuoso y limitar la reducción del ión Fe^{3+} al ión Fe^{2+} .

2.3.1 ARMADO DE DISPOSITIVO.

Para la realización del experimento originalmente se contaba con los cuatro reactores: cargado, reducción asentador y despojo, las bombas peristálticas, los agitadores, los soportes y las propelas. Faltaban algunas tapas de los reactores, el receptáculo que contendría al electrodo, la base donde se colocarían las bombas además de proteger al controlador de pH el ruido electrónico. Por lo que se procedió a fabricar las tapas y el receptáculo con material de polietileno ajustado a las medidas requeridas por los diámetros de los reactores y la cuerda



que el electrodo requería para su adaptación. La base de las bombas fue construida de madera, así como la protección del controlador recubierta adicionalmente de malla de alambre de hierro. Se mandó a fabricar un vaso enchaquetado en donde se colocaría el receptáculo con el electrodo. Una vez teniendo el equipo completo, se procedió a montar el dispositivo que simularía una microplanta considerando la organización y distribución de los reactores y bombas para determinar su localización. Una vez colocados los reactores, bombas y el controlador del pH se conectaron al baño termostático, después se colocaron las mangueras correspondientes a cada equipo. Todo el dispositivo fue armado en una mesa con ruedas para su fácil desplazamiento y así ocupar un espacio menor en el laboratorio.

2.3.2 CALIBRACIÓN DEL DISPOSITIVO.

Ya teniendo el dispositivo totalmente armado y conectado se procedió a calibrar las bombas que trasladarían las disoluciones orgánicas y acuosas para obtener los flujos requeridos así como a los agitadores y el controlador de pH.

Para la calibración de las bombas se utilizó una probeta de 5ml. y un cronometro, con los cuales se fueron midiendo los flujos requeridos en este experimento. La Tabla 2 muestra la calibración de las bombas de los flujos acuosos (1) y orgánicos (2).

Tabla 2 Calibración de las bombas de acuosos y orgánicos.

Bomba de orgánicos		Bomba de acuosos	
ml/min	rpm	ml/min	rpm
1	19	1	19
2	37	2	39
4	76	4	80

La Tabla 3 muestra la calibración de la bomba de extracción. Para la calibración de la bomba de recirculación solamente se hizo para 2ml / min. a 2rpm.

Tabla 3 Calibración de la bomba de extracción.

Bomba de extracción	
ml/min	rpm
3	66
3,5	95



Los agitadores se calibraron con un con un tacómetro el cual registraba la velocidad de rotación en rpm según se muestra Tabla 4

Tabla 4 Calibración de los agitadores de cargado y despojo químico.

Motor cargado		Motor despojo	
marca	rpm	marca	rpm
1	289	1	405
2	497	2	663
3	738	3	920
4	990	4	1146
5	1224	5	1376
6	1458	6	1560
7	1656	7	1780
8	1861	8	1993
9	2119	9	2199
10	2223	10	2412

El agitador de reducción muestra los valores de calibración en la Tabla 5

Tabla 5 Calibración del agitador de reducción.

Motor reductor	
marca	rpm
1	336
2	563
3	704
4	817

En cuanto al controlador de pH, el electrodo fue sumergido en la solución buffer de pH, 7, cuando el controlador se estabilizaba automáticamente pedía el pH, 4, se limpiaba al electrodo y ponía en contacto con el pH adecuado, y por último se presionaba el control de medición. El mismo controlador se encontraba calibrado a pH = 1 M, al estar en contacto con la solución acuosa en el receptáculo registraba el pH de la solución y controlaba automáticamente a la bomba numero 5.



2.3.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN.

La Tabla 6 muestra las condiciones de operación además de los volúmenes para cada reactor:

Tabla 6 Condiciones de operación.

	reactor de despojo	reactor de cargado	asentador de despojo	asentador de cargado
volumen total (ml)	132	130	210	220
volumen de acuoso (ml)	88	65	140	110
volumen de orgánico (ml)	44	65	70	110
A / O	2	2	1	1
rpm	1376	1224	no aplica	no aplica

2.3.4 METODOLOGÍA DEL EXPERIMENTO.

Para cada corrida experimental se siguieron los siguientes pasos:

1. Colocar la mesa dentro de la "cápsula" con cortinas de hule.
2. Conectar el baño termostático a 40° C.
3. Conectar el controlador de pH.
4. Calibrar el controlador de pH con los buffer de referencia 4 y 7.
5. Colocar la disolución orgánica-acuosa en un matraz de separación.
6. Medir los volúmenes como lo indica Tabla 6, para cada reactor.
7. Colocar dichos volúmenes en los respectivos reactores.
8. Abrir la válvula del nitrógeno.
9. Introducir el disco metálico en el reactor de reducción.
10. Sellar los reactores de reducción y despojo con cinta adhesiva, para evitar algún posible derrame de la disolución.
11. Colocar el electrodo en el receptáculo.
12. Llenar la manguera de reflujo A9.
13. Conectar en la toma corriente, el multicontacto general.
14. Encender el multicontacto de los agitadores, y se calibra según la Tabla 6 .



15. Encender las bombas con los flujos de operación.
16. Encender el calentador.
17. Cerrar las cortinas de hule de la "cápsula".
18. Registro en la bitácora de las condiciones experimentales anotado todas las observaciones.
19. Monitorear a intervalos de tiempo cortos el funcionamiento del sistema.

2.3.5 PRUEBAS PREELIMINARES.

Se realizaron pruebas preeliminares con las disoluciones acuosas (electrolito de zinc contaminado de hierro), y orgánicas (disolución 1M DEHPA sin TBP) y dos discos metálicos (hierro y acero bajo carbono), a fin de medir los volúmenes de los reactores y asentadores una vez alcanzando el equilibrio dinámico; es decir, observando que los niveles no variaban. También se comprobó la eficiencia de mezclado y la separación de fases en los reactores de cargado y despojo, verificando que no existieran fugas en el sistema. Se programó el controlador con la modalidad de "Control Proporcional" con tiempo de 3 segundos y pH de 1.0, es decir el controlador mide el pH cada ciclo de 3 segundos y de acuerdo con la diferencia con el pH programado enciende la bomba dosificadora de ácido con una fracción de tiempo determinado por el controlador. El nitrógeno se inyectó a una presión de 150 kPa en los reactores de reducción y despojo. Cabe mencionar que se cuenta con tres multicontactos uno para los agitadores, otro para las bombas y uno general que será el que suministre la corriente eléctrica a los mencionados, el controlador de pH esta conectado directamente a la toma corriente en donde será también es conectado el multicontacto general.

2.3.6 PRUEBAS DEFINITIVAS.

Para obtener las pruebas definitivas se fabricaron discos de zinc, hierro y acero 1018, además de preparar las disoluciones de DEHPA al 30% de volumen agregándole las concentraciones de TBP (0.05 y 0.1M). Se llenaron los reactores de acuerdo con las condiciones de la Tabla 6. Las concentraciones de TBP, para los experimentos fueron realizadas primero con DEHPA sin TBP, DEHPA con 0.05M de TBP y DEHPA con 0.1M de TBP. Cabe hacer mención que



cada vez que el proceso era detenido, para volverlo a arrancar se tenía que calibrar el electrodo con los buffer de referencia pH 7 y 4. Para contabilizar el consumo del reductor se registraron los pesos de los discos a las 1, 3, 5, 7, 10 y 13 hrs. De proceso para cada disco. Para todos los discos en proceso se registró el peso y se fotografió con una cámara digital marca: Panasonic, Lumix, modelo: DMC-FZ1, 35mm a la superficie de los discos, algunos discos se observaron en el microscopio metalográfico. Una vez cubiertas las horas de proceso para cada disco (13 hrs.), se cortaron por la mitad, se limpiaron y se llevaron al microscopio electrónico de barrido marca: JEOL modelo: JSM-5900LV para un análisis superficial más minucioso. Se hicieron determinaciones de composición química superficial y metalográficas.



CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

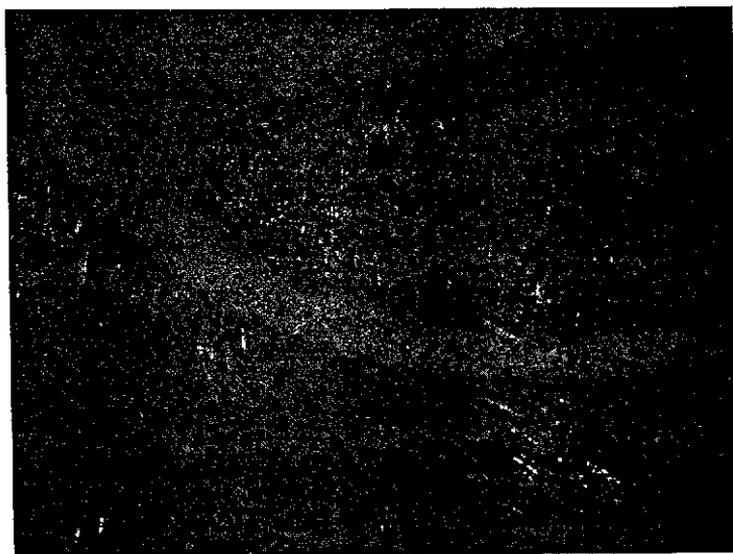
En esta capítulo se presentan los resultados obtenidos durante las pruebas preliminares y definitivas; y se discuten estos resultados a la luz del conocimiento actual.

3.1 PRUEBAS PRELIMINARES.

Para la realización de estas pruebas preliminares se utilizaron los tres diferentes reductores (hierro gris, acero 1018 y zinc), siguiendo la metodología del experimento descrita en la página 13.

3.1.1 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE ACERO.

El efecto del uso de un orgánico sin TBP (30% de D2EHPA en SX-11) en el despojo galvánico separado a $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 1$, y $AI = 2 \text{ ml/min}$. $pH = 1.0$, a 40° C , sobre un disco de acero 1010, se encuentra al cabo de trece horas en la Fotografía 7

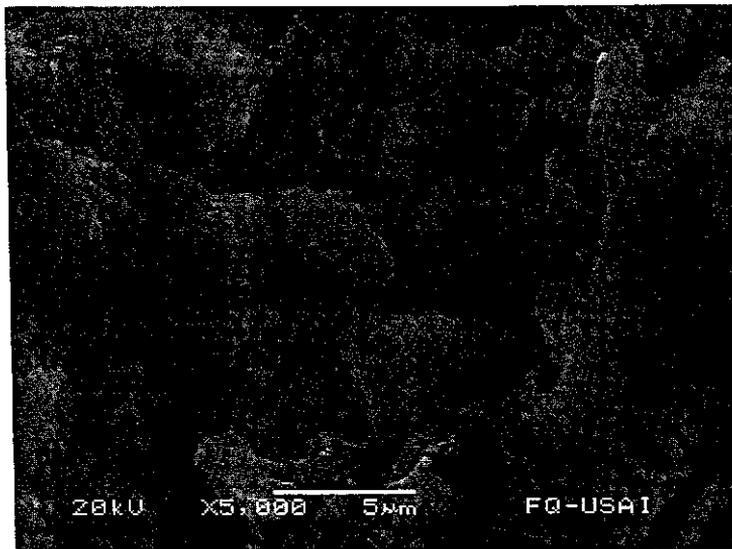


Fotografía 7 A 10X mostrando el efecto del D2EHPA sobre el acero 1018, disco utilizado en el despojo galvánico separado como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, (A/O) en cargado = 1, (A/O) en despojo = 2, $pH = 1.0$, $AI = 2 \text{ ml/min}$. y $T = 40^\circ \text{ C}$.



La Fotografía 7 muestra una de las líneas de desgaste que se formaron en la superficie del disco, este desgaste puede ser debido a la dinámica de fluidos, ya que el disco no se encontraba perfectamente alineado con el vástago que lo hacía girar. Además el vástago tampoco estaba alineado con la vertical de tal manera que estas líneas representan en donde el disco era golpeado con mayor intensidad en la superficie con la solución orgánica de una manera periódica, debido a los pocos aumentos en los cuales se tomó esta fotografía solamente se alcanza a apreciar estas líneas y algunos puntos brillantes debidos a la fricción que se tuvo con el disco en el manejo al colocarlo en el microscopio. En la fotografía también se observa que casi la totalidad de la superficie del disco esta recubierta, al mismo tiempo que desgastada, es decir el disco estaba parcialmente protegido las líneas mas oscuras en la parte superior derecho son debidas al maquinado y no al desgaste del orgánico.

La Fotografía 8 vista al microscopio electrónico de barrido a 5000X, en la cual se aprecia la capa protectora en la superficie del disco de acero 1018.



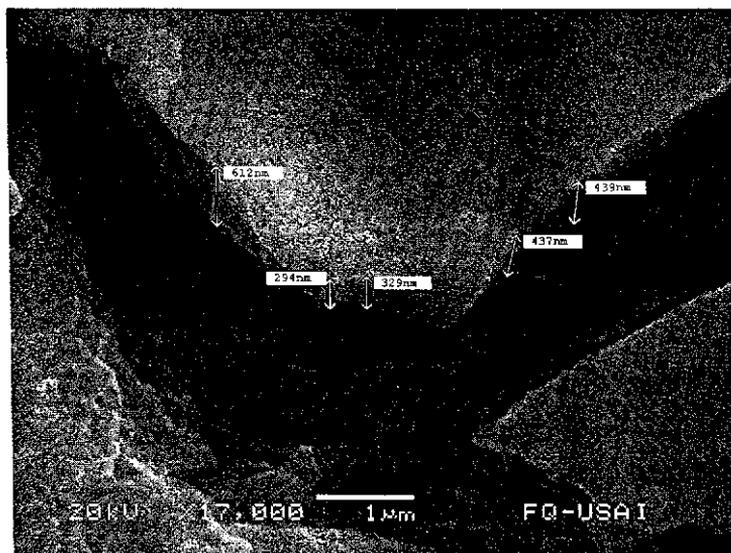
Fotografía 8 Solera sin TBP. La figura muestra la capa de orgánico que cubre al superficie del disco en la cual no se observa al metal vista al microscopio electrónico de barrido a 5000X.



La Fotografía 8 es representativa de la superficie que parcialmente cubría al disco expuesto al orgánico mencionado anteriormente, la cual confirma que el disco de acero se atacaba parcialmente.

3.1.2 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE HIERRO GRIS.

El efecto del uso de un orgánico sin TBP (30% de D2EHPA en SX-11) en el despojo galvánico separado a $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 2$, y $A1 = 2\text{ml/min}$. $\text{pH} = 1.0$, a 40°C , sobre un disco de hierro gris, vista al microscopio electrónico de barrido a $17,000\times$ al cabo de trece horas de proceso, se observa en la Fotografía 9.



Fotografía 9 A $17000\times$ mostrando el efecto del D2EHPA sobre el hierro gris. disco utilizado en el despojo galvánico como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 2$, $\text{pH} = 1.0$ y $T = 40^\circ\text{C}$.

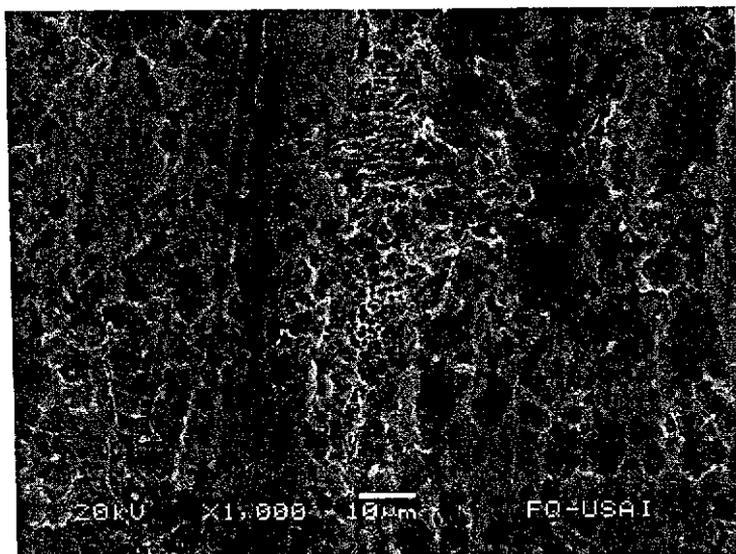
La Fotografía 9 muestra la capa de orgánico que cubre la superficie del disco de hierro gris, en la cual fue expuesto por trece horas de proceso. Esta capa se muestra fracturada, además de que en la esquina inferior izquierda, se tiene una forma irregular, sin bordes bien definidos de



esta capa de orgánico. La parte inferior de la capa que recubre se logra apreciar otra capa al parecer de orgánico más delgada en comparación con la que tiene dimensiones especificadas en la fotografía. La capa al presentar diferentes espesores y en algunas zonas de manera irregular demuestra que la formación de la capa no era uniforme en toda la superficie del disco. El rompimiento de la capa, así como su regeneración y su fractura, que no fue totalmente cubierta por el orgánico, confirma que el desgaste del disco, era poco pero que si se estaba llevando a cabo.

3.1.3 DISOLUCIÓN DEL DISCO DE ZINC.

La Fotografía 10 muestra el efecto del uso de un orgánico sin TBP (30% de D2EHPA en SX-11) en el despojo galvánico separado a $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 2$, y $AI = 2\text{ml/min}$. $\text{pH} = 1.0$, a 40°C , sobre un disco zinc, visto al microscopio electrónico de barrido a 1000X al cabo de trece horas de proceso.



Fotografía 10 A 1000X mostrando el efecto del D2HPA sobre el zinc. disco utilizado en el despojo galvánico como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 2$, $\text{pH} = 1.0$ y $T = 40^\circ\text{C}$.



La Fotografía 10 muestra un desgaste en la superficie del disco mucho mayor que en el disco de hierro y acero (solera). Las partes oscuras de la fotografía son las desgastadas por el orgánico DEHPA al 30% en volumen en disolución de SX-11 sin TBP, en el cual fue expuesto el disco de zinc. Las partes más claras muestran la capa del orgánico en donde existe una protección del disco por parte de este orgánico. Se pueden apreciar algunas manchas blancas en la superficie del disco, las cuales dan la idea de como el orgánico que no fue retirado en su totalidad, a pesar de la limpieza a la que se sometió el disco antes de ser visto en el microscopio electrónico de barrido. Esta Fotografía 10 muestra el desgaste de la superficie, en donde se puede apreciar las cavidades que el orgánico provocó en este material. Este desgaste se muestra de una manera irregular. En la parte central de la Fotografía 10 encontramos una colonia de huecos en donde penetra el orgánico desgastándolo, también muestra aún la capa de orgánico que no se llegó a remover en su totalidad, lo cual significa que esta capa seguía protegiendo al disco y no permitía un desgaste uniforme en la superficie del mismo.

3.2 PRUEBAS DEFINITIVAS.

Para la realización de estas pruebas definitivas se utilizaron los tres diferentes reductores, 2 discos de hierro gris, 3 de acero 1018 y 3 de zinc, siguiendo la metodología descrita en el procedimiento experimental de la página 13. Los resultados descritos en esta sección son obtenidos a partir de las condiciones de operación mencionadas en la Tabla 6, llevando a cabo lo mencionado en las páginas 14 y 15.

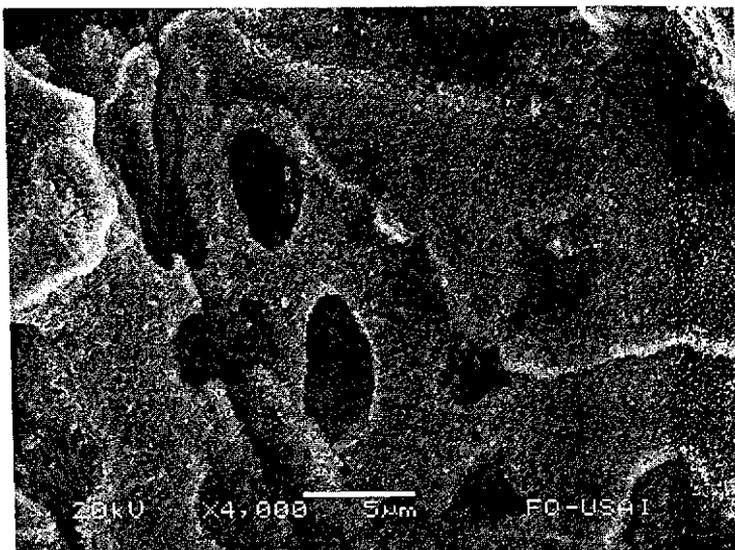
3.2.1 RESULTADOS DE D2EHPA SIN TBP.

En la realización de este experimento sólo se utilizó 1 disco de cada uno de los diferentes reductores (hierro gris, acero 1018 y zinc), orgánico sin TBP (30% volumen en SX-11) en el despojo galvánico separado a $(A/O)_{\text{cargado}} = 1$, $(A/O)_{\text{despojo}} = 2$, y $A1 = 2 \text{ ml/min}$. $\text{pH} = 1.0 \text{ M}$, con una atmósfera reductora en el reactor de reducción controlado por la inyección de nitrógeno, y una agitación mecánica de 817 rpm a 40° C y un reflujo de agua de 42° C en un proceso de trece horas para cada reductor. Las condiciones de operación mencionadas se aplicaron de igual manera para cada uno de los reductores.



HIERRO GRIS

La siguiente Fotografía 11 fue tomada a 4000X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI.

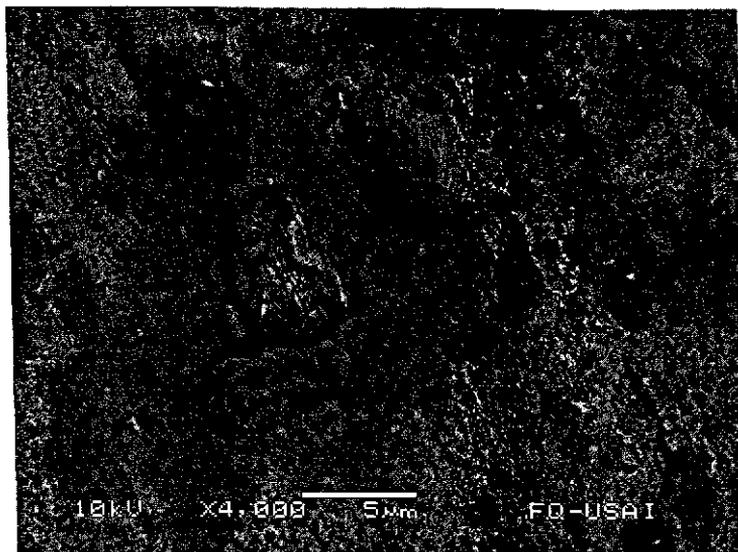


Fotografía 11 Hierro gris a 4000X en señal SEI.

La Fotografía 11 anterior muestra algunos poros en la superficie del disco de hierro, lo cual demuestra el ataque provocado por el orgánico sin TBP. También, se aprecian algunos puntos blancos los cuales se pueden considerar como partículas de orgánico, que no se alcanzó a remover en su totalidad, como lo demuestra la parte superior derecha de la fotografía, en donde se aprecia con mayor claridad la capa de orgánico que protegía al disco. Los poros más grandes mostrados en la imagen alcanzan una longitud promedio de $4\mu\text{m}$ de ancho y $5.5\mu\text{m}$.

**ACERO 1018.**

La Fotografía 12 fue tomada a 4000X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI.

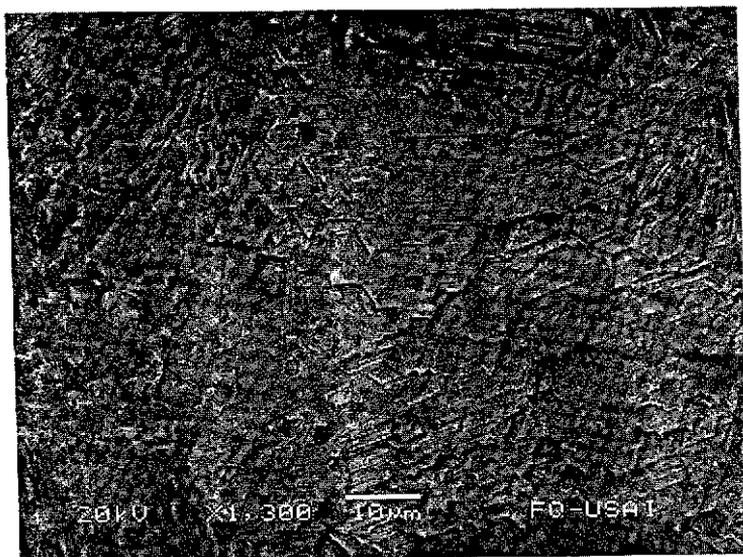


Fotografía 12 Acero 1018 a 4000X en señal SEI.

La Fotografía 12 revela zonas en donde el orgánico provocó ataque de la superficie del disco. Esta fotografía muestra una de los huecos más grandes provocados por el orgánico al que fue expuesto. En la parte central de la figura, se aprecia un hueco grande en relación con los otros, la parte que rodea al hueco es al parecer orgánico que no se retiró por completo. Además, esta capa de orgánico es considerablemente gruesa y se muestra fracturada o agrietada, en comparación con la parte superior derecha en donde también hay orgánico pero allí el recubrimiento es disperso y no se aprecia agrietado. La manera de cómo se presenta la capa de orgánico se ve en la parte que rodea al hueco central en forma laminar, ya que aparecen encimadas y dan la apariencia de una capa gruesa y agrietada. En las zonas de las esquinas (inferior derecha y superior izquierda) se aprecia un ataque a manera de picaduras.

**ZINC.**

La Fotografía 13 fue tomada a 1300X en el microscopio electrónico de barrido en señal BEC



Fotografía 13 Zinc a 1300X en señal BEC.

La Fotografía 13 revela el desgaste que se presenta debido al orgánico al cual fue expuesto, dejando al descubierto algunos poros, con geometría definida (hexagonal) en la parte central de la imagen, se aprecia una zona con picaduras de una geometría no uniforme en la parte superior izquierda. En la mayor parte de la imagen se aprecia unas líneas de forma casi definida es decir las líneas tienen ángulos definidos y decir por algunos huecos de geometría definida se muestran como capas laminares. Estas formas que las líneas presentan pareciera que la superficie del disco fue atacado de una manera irregular como si el orgánico al que fue sometido tuviera preferencia por algunas partes. También revela algunas partículas de orgánico de manera indicando que la partícula adherida al disco no se retiró totalmente durante la limpieza antes de ser llevado al microscopio.

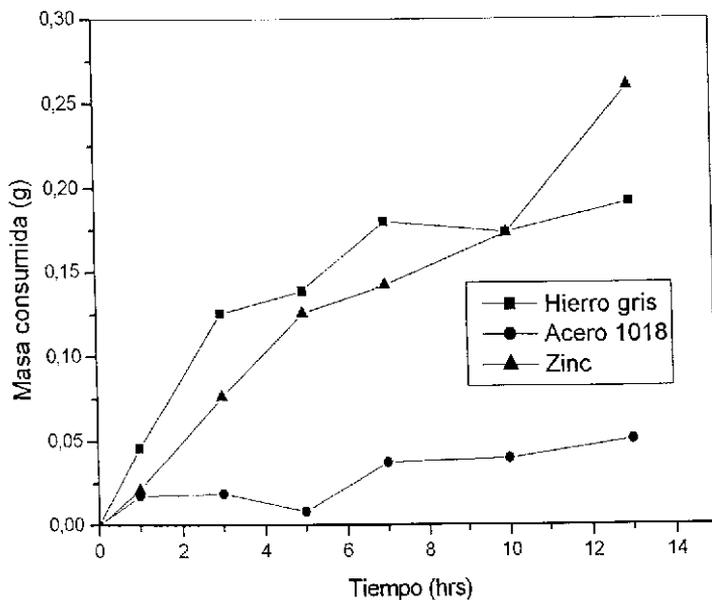
La tabla 7 contiene los resultados de pérdida de peso de los reductores (hierro gris, acero 1018 y zinc), estos resultados fueron obtenidos según el monitoreo que se realizó a los tiempos establecidos en la página 15.



Tabla 7 Resultados de pérdida de peso de los reductores expuestos a los tiempos de proceso sin TBP.

1 M DEHPA Sin TBP			
Tiempo (Hrs)	Hierro 1	1018-1	Zinc 4
0	38,6551	42,9399	40,4795
1	38,605	42,9221	40,2852
3	38,5253	42,9209	40,1953
5	38,5124	42,9317	40,1899
7	38,4712	42,9026	40,1867
10	38,4776	42,9003	40,1484
13	38,4595	42,889	40,1339

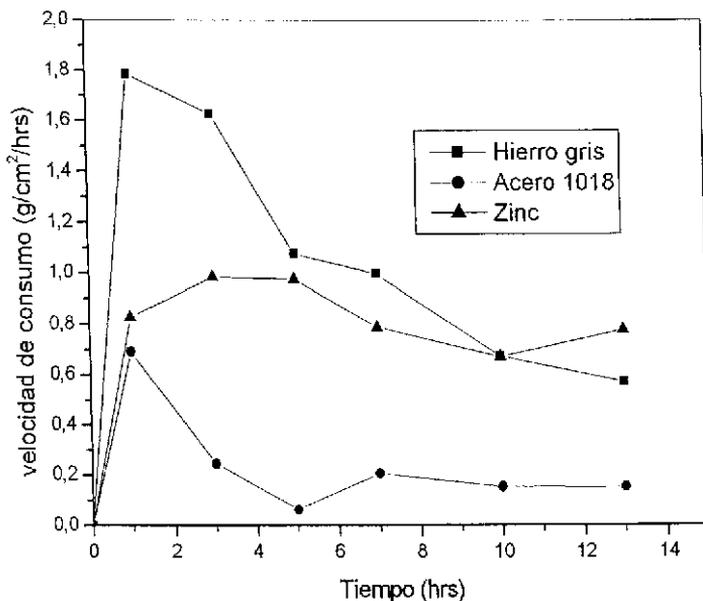
La Gráfica 1 muestra los valores graficados obtenidos en la tabla anterior.



Gráfica 1 Gráfica de masa consumida en el proceso los reductores.



En Gráfica 1 se aprecia el mayor consumo del hierro gris, sobre los otros dos reductores (acero 1018 y zinc), hasta las 10 horas de proceso ya que en ese punto coincide con el zinc, según se aprecia en la grafica. El caso el caso del zinc después de las 10 horas de proceso resulta ser mas elevado el consumo en comparación con el del hierro gris que comienza a caer. Para el acero 1018 los valores de pérdida de peso son muy bajos en comparación con los casos del hierro gris y el zinc. La curva del hierro gris así como la acero 1018 presentan a las 5 horas de proceso una caída de la curva. Posteriormente se recupera a las 7 horas y cae de nuevo a las 10 horas ligeramente. Mientras que en el caso del zinc se mantienen siempre una tendencia a aumentar. Los cambios de pendiente en las curvas quizá se deben a que la capa protectora se rompía y se volvía a formar. En este proceso además se vió que la masa consumida era poca o nula cuando la superficie del disco estaba cubierta por el orgánico. En el caso del acero 1018, la curva indica lo que la superficie del disco se encuentra recubierta en la mayor parte de orgánico como se evidencia a partir de la observación de la fotografía 12, en la cual se aprecia que solo la parte central del mismo fue atacada. La Gráfica 2 muestra la influencia del orgánico DEHPA sin TBP en las velocidades de consumo de los reductores (hierro gris, acero1018 y zinc) obtenidos, a partir de la tabla 7.



Gráfica 2 Velocidad de consumo de los reductores en el proceso.

La Gráfica 2 muestra las velocidades de consumo de los reductores expuestos en la solución orgánica de DEHPA sin TBP, en la cual se aprecia que el consumo para el reductor de hierro al inicio es elevado en comparación con el acero 1018 y el zinc. En el caso del hierro, se observa que este tiende a disminuir su velocidad de consumo a las 5 horas de proceso; la caída de la curva es suave parece no perder gran masa, ya que en ese rango de tiempo la pendiente no es muy grande. Cuando llega a las 7 horas de proceso su pendiente vuelve a ser mas pronunciada, a las 10 horas la pendiente del hierro coincide con la zinc, y sigue descendiendo. La curva para el zinc se manifiesta de una manera creciente hasta las 5 horas de proceso que es donde comienza a descender hasta las 10 horas de proceso y vuelve a comenzar a crecer. En el caso del acero 1018 la pendiente al inicio (1 hora) su velocidad de consumo casi es la misma que la del zinc pero a diferencia de este la pendiente cae en vez de crecer, hasta las 5



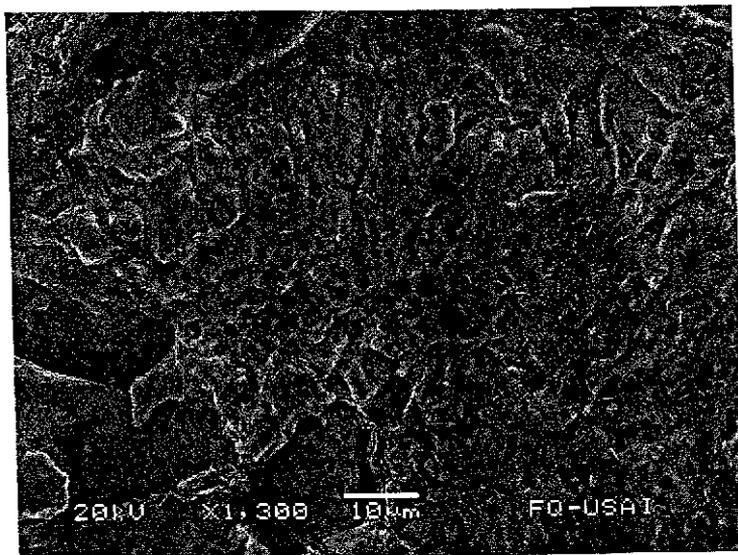
horas la pérdida de peso es relativamente baja de 5 a 7 horas de proceso y de ahí hasta las trece horas su pendiente es relativamente constante. La caída de las pendientes se puede atribuir a la formación de la capa de orgánico que cubre la superficie del disco de los tres reductores. En el caso del hierro gris, comenzó con un alto consumo y a medida que el tiempo transcurría su velocidad de consumo disminuía, posiblemente debido a esta capa que a impedía el desgaste del disco y a su vez lo protegía. En el caso del zinc y de acuerdo a los valores mostrados en la grafica 2, es un material de mediana velocidad de consumo con respecto al hierro pero tiene una tendencia mucho mejor que el acero 1018. En comparación con el hierro gris, este tiende a disminuir su pendiente sugiriendo que al paso del tiempo su velocidad de consumo en vez de incrementarse, disminuye. No obstante debe señalarse que el acero 1018, en la primera hora pierde casi lo mismo que el zinc pero que después, se mantiene casi constante, es decir, no pierde masa por lo que su velocidad de disolución se puede considerar nula. Por lo cual el material que presenta la tendencia media es el zinc.



3.2.2 RESULTADOS DE D2EHPA CON 0.05 M DE TBP.

HIERRO GRIS.

La siguiente Fotografía 14 fue tomada a 4000X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI, a T = 40° C.

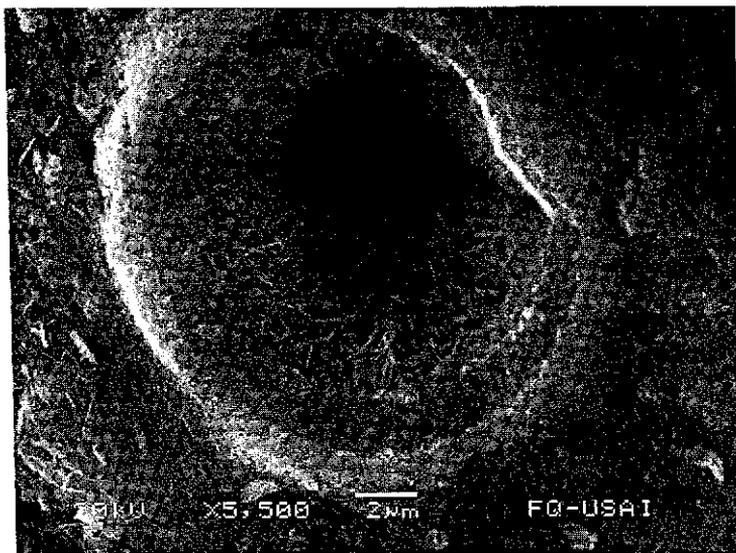


Fotografía 14 Hierro gris a 1300X en señal SEI. a 40° C.

La Fotografía 14 muestra una colonia de poros en mayor parte de la fotografía salvo en la esquina inferior izquierda, que presenta una fase, orgánica que no se retiró completamente de la superficie del disco. En la parte central de la fotografía, se aprecia una colonia de poros de geometría definida, mientras que en la mayoría de los otros poros tienen forma irregular. Se aprecia la superficie del disco mucho más limpia de orgánico, con relación a la Fotografía 11 del mismo hierro gris. El efecto que provocó el TBP al parecer es positivo ya que el número de poros presentados es mayor y esto es un indicativo de la disolución del material causada por la solución orgánica sin TBP. Un efecto considerable de la concentración adicional del TBP es que en la superficie del disco aparece una capa orgánica más delgada que quizá permite un mayor desgaste del disco reductor.

**ACERO 1018.**

La Fotografía 15 fue tomada a 4000X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI.

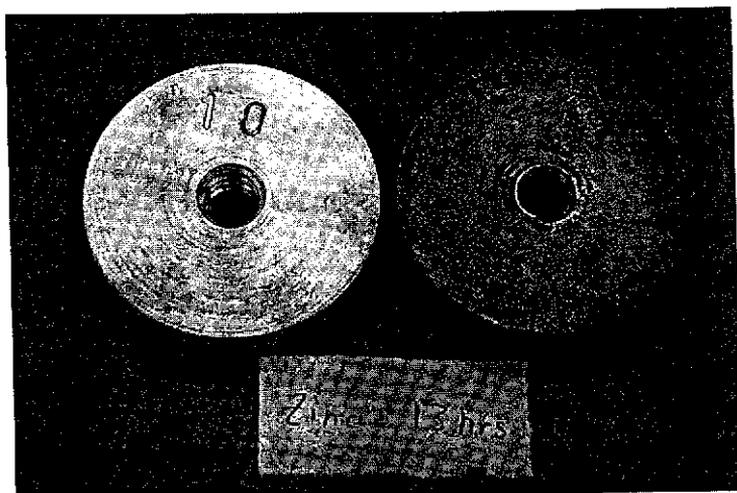


Fotografía 15 Acero 1018 a 5500X en señal SEI.

La Fotografía 15 muestra una de los huecos formados por el ataque de la disolución orgánica. Además de que se puede apreciar pequeñas manchas blancas al parecer de orgánico. Dentro de este hueco se aprecia una especie fibrosa de color blanca, como alfileres. En el perímetro del hueco se aprecia un anillo blanco que lo rodea. Por la apariencia de este anillo con respecto a las partículas pequeñas de la misma apariencia se puede pensar que este es de naturaleza orgánica y que protegía al disco y que esa cavidad, al ir creciendo con el tiempo, impidió que se formara la capa de orgánico y por tal motivo se fue incrementando el desgaste del material en esa cavidad. Dentro del hueco en la zona más oscura, se aprecia un relleno, este material al parecer orgánico con TBP siendo este último el que provocó el crecimiento de la cavidad dejando quizá como subproducto una fibra en forma de alfileres, al parecer de, compuestos con carbono. Ya que es lo único que estuvo en contacto con el disco de acero 1018 dentro del reactor de reducción

**ZINC.**

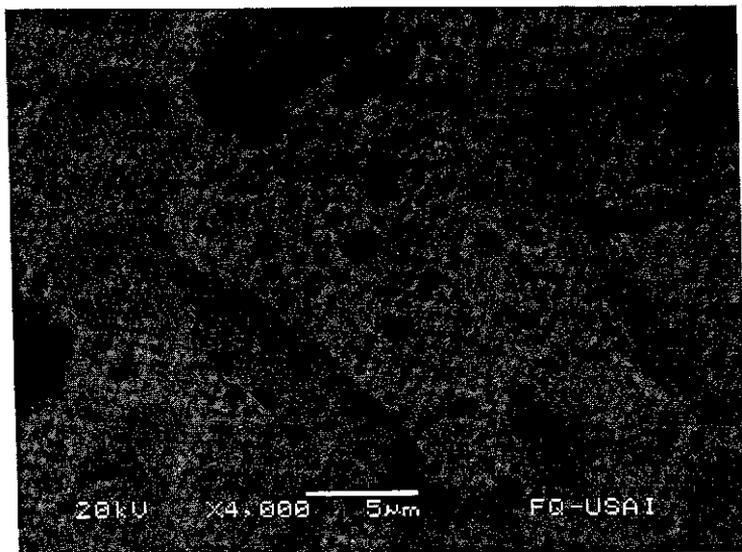
La Fotografía 16 muestra la superficie de los discos de zinc. El disco de la izquierda es el disco de referencia. El disco de la derecha es el de proceso (trece horas), las condiciones de operación son las mismas con las que se trabajó para los discos reductores anteriores.



Fotografía 16 Discos de zinc de referencia (derecha) y de proceso (izquierda) expuesto al orgánico.

El disco de la derecha muestra la superficie del disco de zinc recubierto de una capa (blanca) de orgánico, la cual se presentó, aún después de ser lavado en un baño ultrasónico. La fotografía anterior muestra una capa blanca en el disco de proceso (derecha), esta capa cubre casi en su totalidad al disco, solo algunas partes como en la orilla se muestran al descubierto; es decir, sin esa capa. La parte que no se encuentra cubierta por esta capa en apariencia también esta cubierta ya que el disco de la izquierda muestra el color natural del metal, sin ataque, la variación del brillo con respecto metal no varia mucho, sería de color gris opaco pero no de color oscuro como se puede apreciar en la figura mostrada. Para corroborar si la superficie del disco estaba cubierta de alguna especie de orgánico como en este caso se menciona, se observó también en el microscopio electrónico de barrido.

La Fotografía 17 fue tomada a 4000X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI. Al igual que en la Fotografía 16 (disco de la derecha), se observa de manera microscópica, con las mismas condiciones de operación, ya que es el mismo disco de zinc.



Fotografía 17 Zinc a 4000X en señal SEL.

En la Fotografía 17 se observa el desgaste de la superficie del disco reductor de zinc, en ella se aprecia el considerable ataque provocado por la solución orgánica de DEHPA con 0.05 M de TBP. Las partes desgastadas o corroídas son de forma irregular, es decir no presentan una geometría definida. En la parte central de la figura se aprecia una colonia de poros de dimensiones pequeñas, con respecto a la grieta bien definida un poco mas abajo, ya que la mencionada colonia de poros pareciera que se encuentra en una meseta. Estos mismos poros se encuentran en la parte baja de la grieta. Los poros de la parte superior al parecer se encuentran rellenos de orgánico. En el costado izquierdo de la imagen y en la parte superior se aprecian unas manchas oscuras del color gris mas intenso. Esta coloración permite observar que los poros se encuentran cubiertos de la misma sustancia que los poros pequeños. La imagen da la apariencia de un ataque de la superficie de una manera irregular. El efecto que provocó el TBP fue de una manera positiva ya que el desgaste fue mucho mayor como lo refleja la Fotografía 17 en comparación con la Fotografía 13 utilizando el orgánico DEHPA sin TBP.

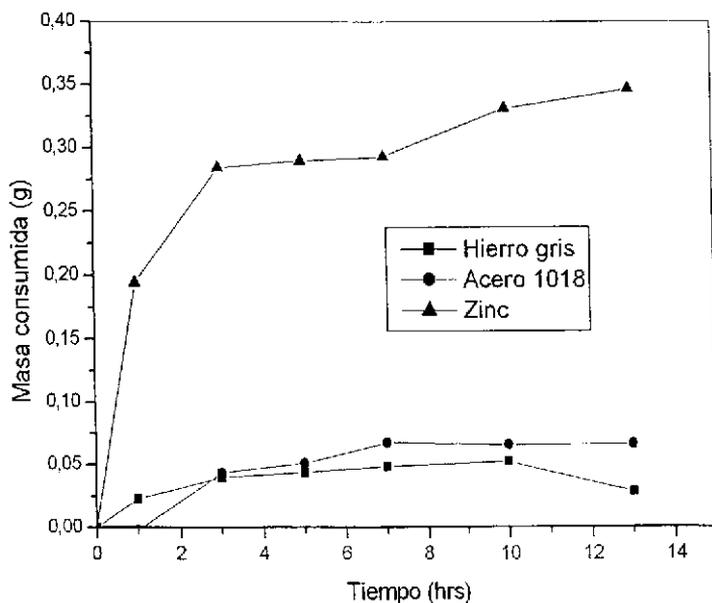
La Tabla 8 contiene los resultados de pérdida de peso de los reductores (hierro gris, acero 1018 y zinc) expuestos en la disolución orgánica.



Tabla 8 Peso de los discos de los reductores expuestos a los tiempos de proceso en el orgánico con 0.05 M TBP.

1 M DEHPA 0,05 M TBP			
Tiempo (Hrs)	Hierro 2	1018-2	Zinc 4
0	38,4734	42,8422	40,4795
1	38,4506	42,8443	40,2852
3	38,4336	42,7985	40,1953
5	38,4296	42,7913	40,1899
7	38,4249	42,7747	40,1867
10	38,421	42,7764	40,1484
13	38,445	42,7762	40,1339

La Gráfica 3 muestra las pérdidas de peso calculadas a partir de la tabla anterior.

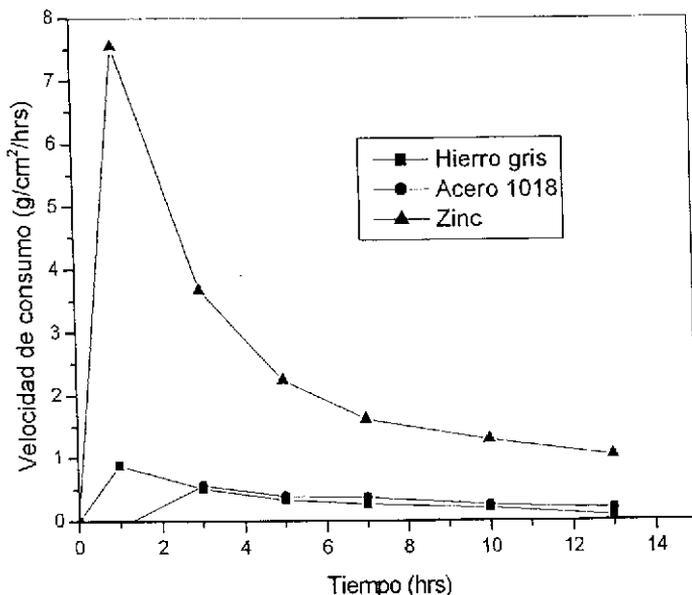


Gráfica 3 Gráfica de masa consumida en el proceso los reductores expuestos en el organico con 0.05 M TBP.



En la Fotografía 16, se observa el consumo de los reductores debido al ataque de la disolución orgánica con 0.05 M de TBP. En la gráfica se aprecia que el zinc fue que mayor masa perdió, en comparación con los otros dos reductores (hierro gris y acero 1018). El comportamiento de los reductores de hierro gris y acero 1018 es muy similar. Al parecer el efecto que tuvo el TBP en estos reductores fue negativo puesto que les afectó en vez de favorecerlos, ya que se ve que solo el zinc fue favorecido ya que la masa consumida de este reductor, en este medio de disolución, disminuyó. El crecimiento de la curva hasta las 3 horas en la curva del zinc se aprecia con un crecimiento elevado, de las tres a las 7 horas el disco no pierde masa, ya que este disco al parecer se había recubierto por una capa de orgánico que impedía su desgaste. Posteriormente de las 7 a las 13 horas de proceso el disco vuelve a perder peso no con la misma velocidad que al principio de 0 a 3 horas, pero si se aprecia una pérdida de peso en el reductor. Por lo que a los otros dos reductores (hierro gris y acero 1018) la pérdida de masa es casi nula, además de que el comportamiento mostrado por la tendencia de las curvas se manifiesta como constante salvo para el hierro gris a las 10 horas de proceso en la cual se aprecia un cambio de pendiente, muy mínimo, pero tomando en cuenta los puntos de la trayectoria hasta las 10 horas de proceso, es insignificante.

La Gráfica 4 muestra la influencia del orgánico DEHPA con 0.05 M de TBP en las velocidades de consumo de los reductores (hierro gris, acero 1018 y zinc) obtenidos, a partir de la Tabla 8.



Gráfica 4 Velocidad de consumo de los reductores en el proceso en el orgánico con 0.05 M TBP..

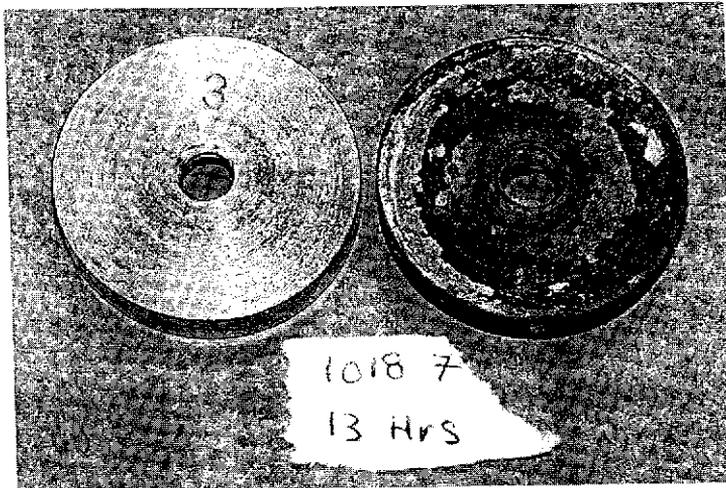
En la Gráfica 4 se aprecian las velocidades de consumo muy parejas para los reductores de hierro gris y acero 1018. También como ya se mencionó la masa consumida de estos reductores fue casi nula, mientras que para el zinc fue más elevada. A la primera hora la velocidad de consumo para el zinc es mucho mayor si lo comparamos con los otros reductores, esta tendencia de la curva no se mantiene ya que esta se precipita, es decir viene descendiendo. Cuando se compara con la Gráfica 2 se aprecia que la tendencia de la curva del zinc es todo lo contrario, ya que esta crece en vez de descender.



3.2.3 RESULTADOS DE D2EHPA CON 0.1 M DE TBP.

ACERO 1018.

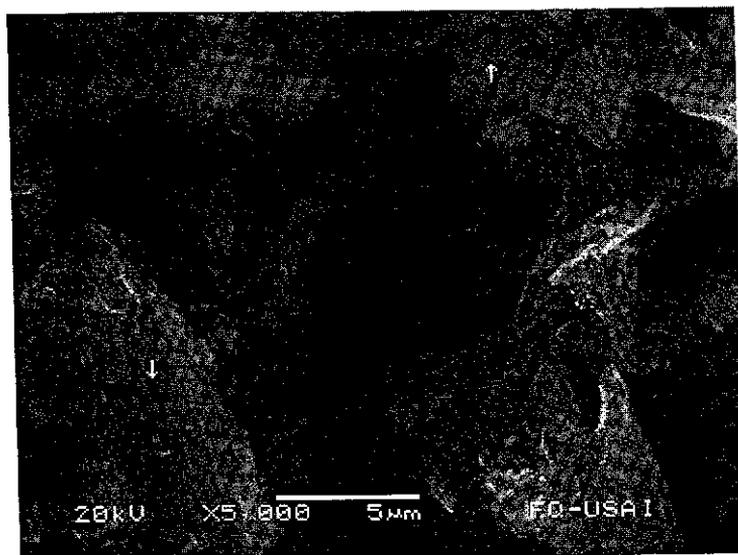
La Fotografía 18 muestra el disco de acero 1018 expuesto a trece horas de proceso, al lado del disco de referencia el cual no tiene ningún tratamiento con el orgánico de proceso.



Fotografía 18 Discos de zinc de referencia (derecha) y de proceso (izquierda) expuesto al orgánico con 0.05 M TBP.

En la figura se observa en el disco de proceso dos diferentes capas que protegen parcialmente la superficie del mismo. Además el disco se observa recubierto es decir, se encuentra protegido. Después de que el disco fue lavado y enjuagado con alcohol, la capa se desprendió parcialmente del disco ya que la adherencia con al que se fijó era considerable. La orilla izquierda del disco de proceso se descubrió al parecer las capas que lo protegían no eran uniformes ya que esta zona se quedó al descubierto.

La Fotografía 19 muestra al disco de acero 1018 observado al microscopio electrónico de barrido en las condiciones mencionadas, ya que es el mismo que se observa en la figura anterior.

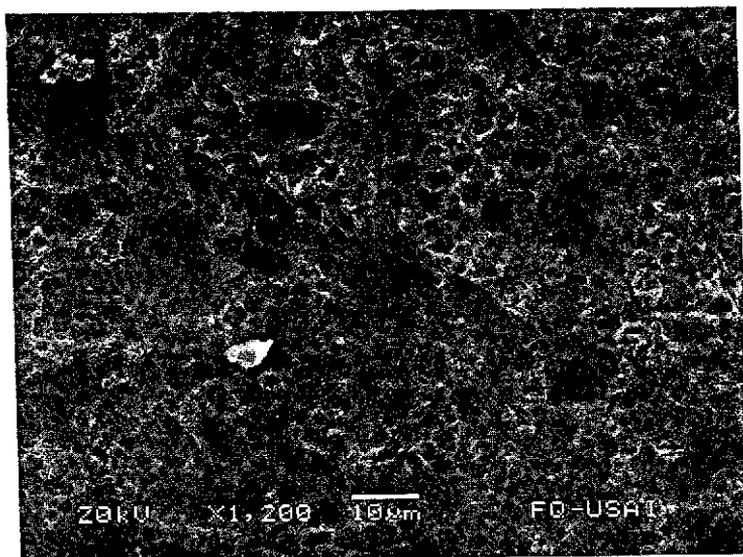


Fotografía 19 Acero 1018 a 5000X en señal SEI.

En la fotografía anterior se observa la capa de orgánico que recubre parcialmente a la superficie del disco de acero 1018. En el centro de la capa se observa una cavidad rellena de orgánico que impide que el metal se pueda apreciar. La capa de orgánico se presenta de manera muy densa. En algunas zonas la capa de orgánico se manifiesta de manera no definida es decir la capa aparece borrosa, esto puede ser debido a que en la parte superior de la capa era delgada. La figura anterior corrobora lo observado en la Fotografía 18, en donde se aprecia las diferentes capas que protegen a la superficie además de que se encuentra pasivado.

**ZINC.**

La Fotografía 20 fue tomada a 1200X en el microscopio electrónico de barrido en señal SEI.



Fotografía 20 Zinc a 1200X en señal SEI.

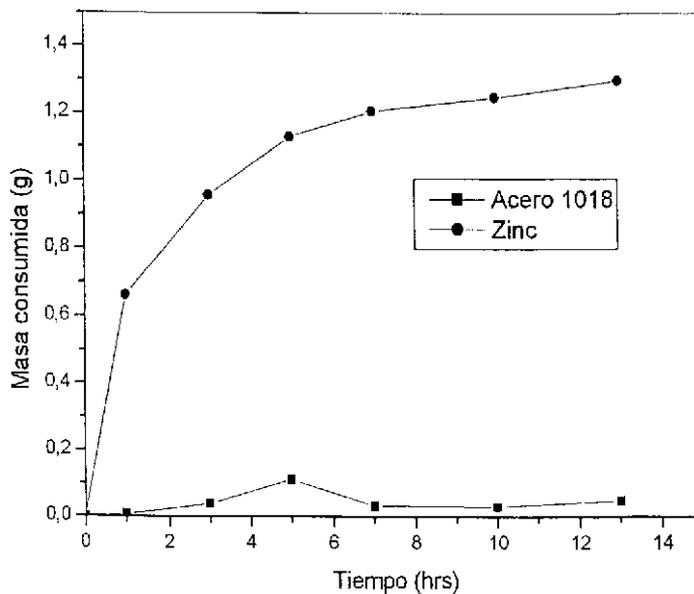
La fotografía anterior muestra el desgaste provocado por el orgánico al cual fue expuesto el disco de zinc durante trece horas de proceso, se aprecia las picaduras en toda la superficie del disco, algunas mas grandes que otras. Así mismo también se puede apreciar algunas partículas de orgánico de color blanco que no se logro remover en su totalidad, ya que este orgánico se presenta en algunas zonas de manera muy delgada, da la apariencia como si la fotografía estuviera fuera de foco. En la tabla 9 se tienen los resultados de pérdida de peso de los reductores (acero 1018 y zinc) expuestos en la disolución orgánica con 0.1 M de TBP.



Tabla 9 Resultados de pérdida de peso de los reductores expuestos a los tiempos de proceso en el orgánico con 0.1 M TBP.

1 M DEHPA 0,1M TBP		
Tiempo (Hrs)	1018-7	Zinc 5
0	42,682	40,448
1	42,674	39,785
3	42,642	39,49
5	42,569	39,318
7	42,649	39,241
10	42,652	39,2
13	42,633	39,149

La Gráfica 5 muestra la masa consumida de los reductores calculada a partir de los valores de la tabla anterior.

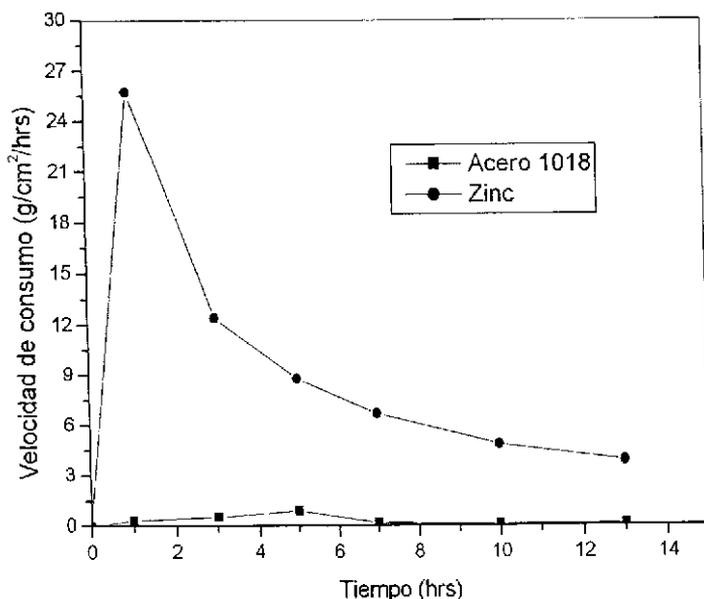


Gráfica 5 Gráfica de masa consumida en el proceso los reductores expuestos en el orgánico con 0.1 M TBP.



En la figura anterior se observa que la masa perdida por el zinc es sumamente alta en comparación al acero 1018, el cual prácticamente no perdió peso. La tendencia que manifiesta la curva del zinc es elevada a la primera hora de proceso. La curva mantiene la tendencia a crecer disminuyendo su consumo pero no manifiesta una tendencia hacia abajo, sino hasta alas 7 horas, cuando la pendiente comienza a disminuir considerablemente con respecto a las primeras 5 horas de proceso. En el caso de acero 1018, no presenta masa consumida considerable, corroborando lo mostrado en las figuras 4.26 y 4.27.

La Gráfica 6 muestra la influencia del orgánico DEHPA con 0.1 M de TBP en las velocidades de consumo de los reductores (hierro gris, acero1018 y zinc) obtenidos, a partir de la tabla 9.



Gráfica 6 Velocidad de consumo de los reductores en el proceso en el orgánico con 0.1 M TBP.

En la figura anterior se observa la tendencia de la rapidez de consumo de los reductores expuestos en el orgánico de DEHPA en SX-11 con 0.1 M de TBP. La velocidad de consumo del reductor de zinc tiende a descender como se mostró con la grafica anterior en relación al consumo de la masa consumida, ya que en las primeras horas de proceso el consumo es alto y



Comienza a disminuir conforme pasa el tiempo de proceso. En cuanto al acero 1018, su curva no sugiere una rapidez de consumo considerable ya que como se mencionó, en la grafica anterior, al no perder masa el disco no puede tener una rapidez de consumo elevada, el pequeño salto que presenta de la primera hora hasta las 5 horas de proceso es relativamente nulo.



CAPITULO 4

CONCLUSIONES



4 CONCLUSIONES.

Con la adición de fosfato de terbutilo (TBP), en la disolución orgánica de DEHPA con SX-11 el reductor de zinc, aumenta su consumo, mientras que los reductores de hierro gris y el acero 1018 se ven afectados considerablemente ya que se protegen (pasivan).

El reductor de zinc en las primeras horas de proceso, hace posible que el despojo galvánico separado de hierro se lleve a cabo.

La velocidad de consumo de los reductores incluido el zinc tiende a disminuir conforme transcurre el tiempo de proceso.



CAPITULO 5

BIBLIOGRAFÍA



5 BIBLIOGRAFIA.

1. Piret N.L. and Melin A.E. Hydrometallurgy, *Fundamentals, Tecnology and Inovations*, chapter 31, Impact of enviromental issues on iron removal processevolución in electrolytic zinc production.
2. Luis Soto Castro, José Antonio Barrera Godínez, Arturo Ortega Rodríguez, Alberto Ingalls Cruz y Fidel Reyes Carmona. *Obtención de Hematita Siderúrgica a partir de Electrolito de Zinc como una Alternativa a la Jarosita*. Depto. de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. UNAM. México.
3. J. Antonio Barrera Godínez, A. Ortega Rodríguez, B. Hernández Morales y A. Ingalls Cruz. *Despojo Galvánico de Fierro para la Hidrometalúrgia del Zinc*. Depto. de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. UNAM. México.
4. J. Antonio Barrera Godínez, Luis Soto Castro, Arturo Ortega Rodríguez, Bernardo Hernández Morales y Alberto Ingalls Cruz. *Producción de Hematita Siderúrgica mediante Despojo Galvánico y Piroconversión*. Depto. de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Química. UNAM. México.
5. Iron control and disponsal, edited by J.E. Dutrizac and G.B. Harris, *Proceedings of the Second Internacional Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy*, CIM, Otawa Canada.oct 1996.
6. Preeliminary *Desing of Solvent Extracción Process for the Galvanic Stripping of Iron From D2EHPA*. Haiyang Gu, C-M. Chang, J. A. Barrera Godínez and T.J. O' Keefe. *Minerals and Metallurgical Processing Journal*. 17 (1) pp 16-22, 2000.



7. Chia-Aquije, L.M. *Galvanic Stripping of Fe⁺³ and Pb⁺² ions and dissolution of metallic Fe, Zn, Pb and Cd using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid*. Ph. A. Dissertación. University of Missoouri-Rolla, Missouri, USA. 1993.
8. Abelardo Rovira Pereira, *Metalurgia General*, 2ª edición. Editorial Dossat, S. A. 1969.
9. José R. Galvele, *Corrosión*. Depto. de Materiales, Comisión de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico Washington D.C. 1979.
10. Frank Walsh. Traductores: José Gonzales García y Vicente Montiel Leguey. *Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica*. Editorial R. B. Universitario, 2000.
11. John M. West, M. A Ph. A., M.I.M.C. Eng. F.I Com. T. *Fundamentos de Corrosión y Oxidación*. Departamento de Metalurgia, Universidad de Sheffield. Editorial Limusa 1986.



APÉNDICE

TABLAS DE DATOS.

Tabla 1 Número de cabezas por bomba.....	27
Tabla 2 Calibración de las bombas de acuosos y orgánicos.	31
Tabla 3 Calibración de la bomba de extracción.	31
Tabla 4 Calibración de los agitadores de cargado y despojo químico.....	32
Tabla 5 Calibración del agitador de reducción.....	32
Tabla 6 Condiciones de operación.....	33
Tabla 7 Resultados de pérdida de peso de los reductores expuestos a los tiempos de proceso sin TBP.....	45
Tabla 8 Peso de los discos de los reductores expuestos a los tiempos de proceso en el orgánico con 0.05 M TBP.....	53
Tabla 9 Resultados de pérdida de peso de los reductores expuestos a los tiempos de proceso en el orgánico con 0.1 M TBP.....	59

LISTA DE DIAGRAMAS.

Ilustración 1 Diagrama de flujo del despojo galvánico separado de hierro.....	24
Ilustración 2 Diagrama simplificado del dispositivo experimental.....	24

LISTA DE FOTOGRAFÍAS.

Fotografía 1 Muestra los reactores utilizados para el despojo galvánico separado de hierro. En donde (1) reactor de cargado, (2) asentador de cargado, (3) reactor de reducción, (4) reactor de despojo.....	25
Fotografía 2 Detalle del reactor de despojo galvánico en el que (1) es el asentador y (2) es el reactor agitado.....	26
Fotografía 3 Bombas peristálticas.....	27
Fotografía 4 Agitadores (1,2 y 3), controlador de pH (4), electrodo (5) y receptáculo.....	28



Fotografía 5 Dispositivo completo en donde muestra el baño termostático (1), el vaso enchaquetado (2), en el que se encuentra el receptáculo con el electrodo y el calentador (3), el tanque de nitrógeno gaseoso (4) mantiene la reducción en los reactores.	29
Fotografía 6 Dispositivo con la cápsula de hule en completo funcionamiento.....	30
Fotografía 7 A 10X mostrando el efecto del D2EHPA sobre el acero 1018, disco utilizado en el despojo galvánico separado como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, (A/O) en cargado = 1, (A/O) en despojo = 2, pH = 1.0, A1 0 = 2 ml/min. y T = 40° C.....	37
Fotografía 8 Solera sin TBP. La figura muestra la capa de orgánico que cubre al superficie del disco en la cual no se observa al metal vista al microscopio electrónico de barrido a 5000X.....	38
Fotografía 9 A 17000X mostrando el efecto del D2HPA sobre el hierro gris. disco utilizado en el despojo galvánico como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, (A/O) cargado = 1, (A/O) despojo = 2, pH = 1.0 y T = 40° C.....	39
Fotografía 10 A 1000X mostrando el efecto del D2HPA sobre el zinc. disco utilizado en el despojo galvánico como reductor, orgánico de SX-11 con 30% en volumen de D2EHPA, (A/O) cargado = 1, (A/O) despojo = 2, pH = 1.0 y T = 40° C.....	40
Fotografía 11 Hierro gris a 4000X en señal SEI.....	42
Fotografía 12 Acero 1018 a 4000X en señal SEI.....	43
Fotografía 13 Zinc a 1300X en señal BEC.....	44
Fotografía 14 Hierro gris a 1300X en señal SEI. a 40° C.....	49
Fotografía 15 Acero 1018 a 5500X en señal SEI.....	50
Fotografía 16 Discos de zinc de referencia (derecha) y de proceso (izquierda) expuesto al organico.....	51
Fotografía 17 Zinc a 4000X en señal SEI.....	52
Fotografía 18 Discos de zinc de referencia (derecha) y de proceso (izquierda) expuesto al organico con 0.05 M TBP.....	56
Fotografía 19 Acero 1018 a 5000X en señal SEI.....	57
Fotografía 20 Zinc a 1200X en señal SEI.....	58