

20/1



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

RECUPERACION DE  $KMnO_4$  A PARTIR DE LODOS DE DESECHO  
PROVENIENTES DE LA FABRICACION DE CABLES DE ACERO  
AL ALTO CARBON.

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

SOFIA ABURTO NAVARRETE

DIRECTOR: RAFAEL GARCIA BARRERA



## **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 está 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.

## INDICE

	<i>pagina</i>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I SELECCION DE LOS METODOS EMPLEADOS</b>	
1.1 Métodos de Separación y Purificación de Sólidos Inorgánicos	3
1.2 Métodos de Oxidación de Mn II a Mn VII	4
1.3 Métodos de Oxidación de Mn IV a Mn VI	5
1.4 Métodos de oxidación de Mn VI	5
<b>CAPITULO II TECNICAS DE LABORATORIO</b>	
2.1 Ataque Acido a Metales	7
2.2 Marcha Bunsen	7
2.3 Espectrofotometría de Absorción (visible)	8
2.4 Permanganimetría	9
2.5 Absorción Atómica	11
2.6 Oxidación de $MnO_2$ a $MnO_4^-$	11
2.7 Oxidación Electroquímica del Manganato	12
2.8 Centrifugación	12
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Análisis Químico Cualitativo de los lodos de Desecho	14
3.2 Determinación Cuantitativa de las Hojuelas Metálicas	14

	<i>pagina</i>
3.3 Determinación Cuantitativa de Mn VII	16
3.4 Determinación Cuantitativa de Mn IV	16
3.5 Determinación Cuantitativa de Mn II	21
3.6 Determinación Cuantitativa de Fe II, Fe III, Ni II, Pb IV, Cu II y Bi III	21
3.7 Análisis Estadístico de la Composición de los Lodos de Desecho	21
3.8 Separación y Purificación de Mn II y Mn IV	24
3.9 Oxidación de Mn II y Mn IV a Mn VI	25
3.10 Oxidación de Mn VI con CO <sub>2</sub>	25
3.11 Oxidación Electroquímica del Manganato de Potasio	25
3.12 Cristalización	26
<b>CAPITULO IV RESULTADOS</b>	
4.1 Rendimiento y Pureza del KMnO <sub>4</sub> Obtenido mediante CO <sub>2</sub>	27
4.2 Rendimiento y Pureza del KMnO <sub>4</sub> Obtenido por Oxidación Electroquímica de K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	27
<b>OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES</b>	28
<b>RECOMENDACIONES</b>	29
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	30
<b>APENDICE</b>	

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

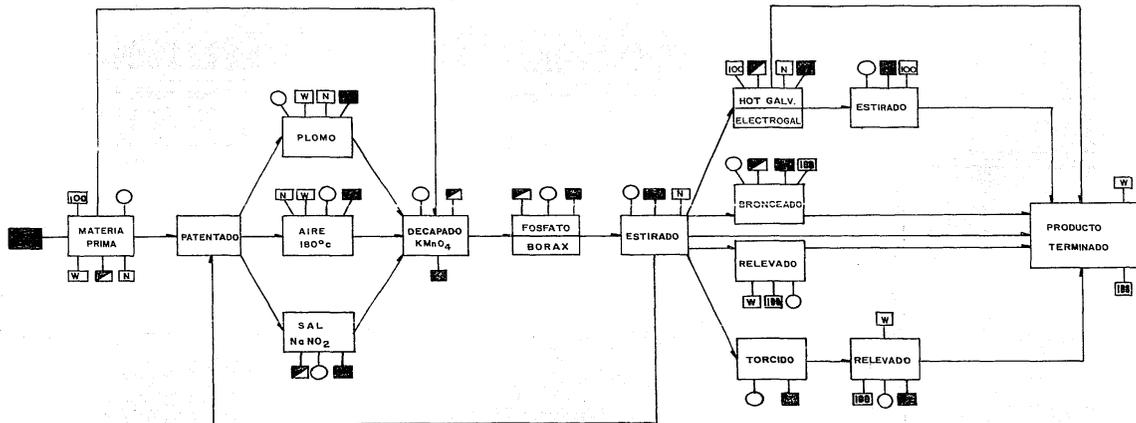
En la empresa "Cables y Aceros Mexicanos S. A.", ubicada en el Km 17.5 de la carretera a Cuautitlán donde se fabrican cables de acero al alto carbón, se generan mensualmente entre 4000 y 5000 Kg de lodos de desecho, los cuales están compuestos por manganeso en sus diferentes grados de oxidación (II, IV y VII) y otras impurezas.

Es deseable recuperar el  $KMnO_4$ , debido al costo del mismo y al efecto contaminante, ya que estos lodos son tirados al aire libre.

Durante el proceso de fabricación de los cables de acero al alto carbón (diagrama No. 1) se forman escamas de óxido de hierro II debidas a la corrosión del acero constituyente del cable; estas escamas interfieren en las propiedades físicas de los cables, tales como la conducción de la electricidad, conducción del calor, ductilidad y maleabilidad principalmente, por lo que es necesario eliminarlas. Esta eliminación se realiza sumergiendo los cables en una solución de permanganato de potasio 1M a una temperatura de  $200^{\circ}C$ , este proceso es llamado decapado.

La misión del permanganato de potasio en el proceso es oxidar el hierro II remanente en las escamas a Fe III haciendo éstas desprendibles del cable.

El manganeso se reduce químicamente de Mn VII a Mn II y



**DIAGRAMA No.1**  
 PROCESOS DE FABRICACION DE CABLES  
 DE ACERO AL ALTO CARBON

**Mn IV.**

El objetivo de este trabajo es reoxidar el Mn II y Mn IV para recuperar el  $KMnO_4$  inicial de acuerdo a la composición química de los lodos, para lo cual se utilizará el método más adecuado para separar y purificar todo el manganeso existente, se elegirá un método de oxidación de Mn II y Mn IV hasta Mn VI y se compararán dos métodos alternativos de oxidación de este último a Mn VII. El primer método consiste en una neutralización del medio generado en la obtención del Mn VI mediante  $CO_2$  para ocasionar una dismutación espontánea del Mn VI en Mn IV y Mn VII, y el segundo es una oxidación electroquímica del Mn VI. De acuerdo a los resultados se establecerá con que método se obtienen mejores condiciones de operación y resultados cuantitativos.

Para lograr el objetivo anterior a nivel laboratorio se seguirá la siguiente metodología:

- Análisis químico cualitativo y cuantitativo de los lodos de desecho.
  - Definición del método de separación de todo el manganeso del resto de los componentes de los lodos.
  - Selección de los métodos de oxidación de Mn II y IV a Mn VII que se evaluarán.
  - Pruebas de laboratorio y evaluación de los resultados.
- Por último, con base en todo lo anterior se obtendrán conclusiones y recomendaciones.

## C A P I T U L O I

### SELECCION DE LOS METODOS EMPLEADOS

Un esquema para la recuperación de permanganato de potasio a partir de los lodos de desecho provenientes de la fabricación de cables de acero al alto carbón es el siguiente: el primer paso es la separación y purificación del manganeso existente en los lodos. El segundo es la obtención del manganato por la acción de la potasa cáustica y un agente oxidante en caliente, que puede ser nitrato de potasio, clorato de potasio u oxígeno, (ya sea del aire o puro) sobre el Mn II y Mn IV. El tercer paso es la oxidación del manganato de potasio, que puede realizarse tratando la solución acuosa con cloro gaseoso, bióxido de carbono o con la alternativa de una oxidación electroquímica.

De acuerdo a este esquema se requiere seleccionar los métodos, para cada una de las etapas.

#### 1.1 Separación y Purificación de Sólidos Inorgánicos

La separación de los sólidos inorgánicos puede realizarse por medio de una transformación química de uno o todos los componentes de la mezcla, o por un proceso físico; aunque lo más frecuente es que se emplee la combinación de ambos.

De los métodos de separación existentes se eligió la precipitación de las impurezas, seguida de una decantación.

La separación por precipitación implica la formación de una sustancia sólida, sin que ésta sea un precipitado propiamente

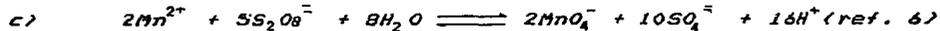
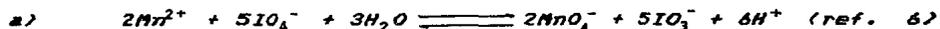
dicho.

La formación de precipitados inorgánicos se efectúa generalmente combinando el ión que se desea separar con un reactivo que produzca una sustancia insoluble, este reactivo puede ser orgánico o inorgánico.

La formación del precipitado y su solubilidad con frecuencia dependen del pH y la temperatura principalmente, y varían lo suficiente como para permitir que ocurra una precipitación fraccionada cuando se controla adecuadamente el pH y la temperatura de la solución, aunque generalmente también se necesitan enmascarantes.

### 1.2 Métodos de Oxidación de Mn II a Mn VII

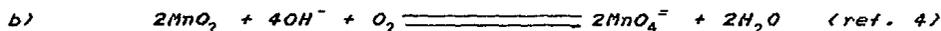
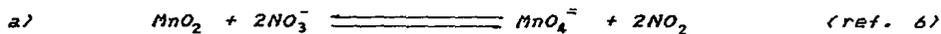
En general cualquier oxidante más fuerte que el permanganato de potasio puede llevar al Mn II hasta Mn VII, siendo los más comunes: periodato de potasio, bismutato de sodio y persulfato de sodio. Las reacciones de oxidación son:



A nivel Industrial no puede utilizarse ninguno de ellos, debido a que estos reactivos son de precio superior al producto que se desea obtener.

### 1.3 Métodos de Oxidación de Mn IV a Mn VI

Existen tres reactivos que pueden utilizarse como agentes oxidantes: nitrato de potasio, clorato de potasio y oxígeno del aire según las reacciones:



Para nuestro objetivo el primer método presenta la desventaja de que además de su costo, el producto de la reacción



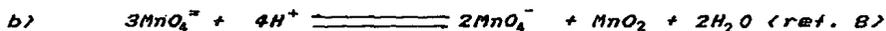
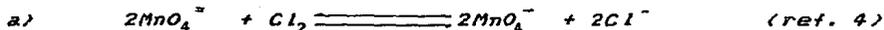
impide la oxidación por electrólisis del manganato formado.

En el segundo hay que calentar durante 24 horas continuas para completar la transformación, lo cual acarrea mayor costo de combustible y tiempo que en los otros dos métodos.

El tercero tiene el inconveniente del costo del clorato de potasio, pero oxida más rápidamente, necesitando poco combustible ya que sólo necesita unos minutos, por lo que se utilizó este último.

#### 1.4 Métodos de oxidación de Mn VI

En la industria se emplean básicamente tres métodos:



c) Oxidación electroquímica del manganato

el primer método no nos es de utilidad debido a que el

*consumo de cloro es caro, y del KCl formado es difícil regenerar la potasa.*

*Con el método b se obtiene un bajo rendimiento, pero a cambio de ello este reactivo es el de más bajo costo.*

*En el método c el costo de instalación es mayor que el de los otros dos, pero el costo de elaboración es bajo.*

## C A P I T U L O II

### TECNICAS DE LABORATORIO

#### 2.1 Ataque Acido a Metales

Para poder analizar sólidos metálicos insolubles en agua es necesario transformarlos a sales solubles, con el fin de facilitar las reacciones de identificación y la cuantificación de los mismos, esto se logra mediante un ataque ácido a la muestra, de la siguiente manera:

Se agrega la muestra sólida en un vaso de precipitados de 250 ml seguida de 10 a 30 ml (según la cantidad de la muestra) de ácido clorhídrico concentrado, una mezcla ácido sulfúrico concentrado - ácido nítrico concentrado 8:3, o bien, agua regia en caso de que no la ataque ninguno de los dos anteriores. Se tapa con un vidrio de reloj y se evapora a semisequedad en el primer caso, o a sequedad si se está trabajando con alguno de los otros dos, en estos últimos se agregan 2 porciones de 5 ml de HCl concentrado (para eliminar sulfatos y nitratos), con la primera porción se lleva la muestra a sequedad, y con la segunda, a semisequedad. Después de evaporar, se diluye con agua destilada para proceder al análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.

#### 2.2 Marcha Bunsen

Dentro del análisis químico cualitativo, la marcha Bunsen

es una técnica de identificación de los constituyentes de un material por métodos sistemáticos en los cuales se detectan cationes y aniones presentes.

El método consiste en separar sistemáticamente en cinco grupos los iones metálicos, cuatro de ellos son precipitados, cada uno por un reactivo en particular, el quinto constituye un grupo soluble.

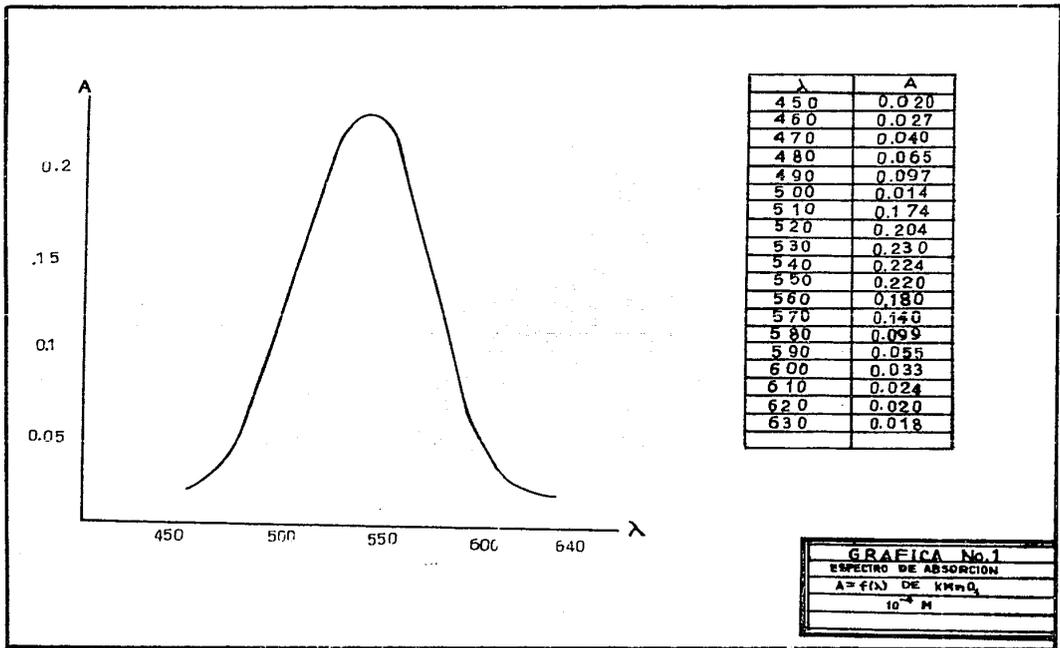
Después de la separación en grupos, se separan nuevamente a iones individuales y se hacen pruebas para la identificación de cada ión. (ref. 9)

### 2.3 Espectrofotometría de Absorción (Visible)

La espectrofotometría por absorción de luz visible es un método analítico que permite conocer la concentración de una sustancia que se encuentra en disolución.

El método consiste en medir la cantidad máxima de luz visible que puede absorber una sustancia colorida a diferentes longitudes de onda. En ésta se hace una comparación entre diferentes soluciones de concentración conocida y la que se desea conocer.

Se toma una solución de concentración conocida (que depende de un parámetro llamado coeficiente de absortividad molar) de la sustancia a analizar y se miden sus absorbancias, variando la longitud de onda desde 400 hasta 700 nm, se traza una curva  $A=f(\lambda)$  para esa concentración en particular (gráfica No.1), y se



**GRAFICA No.1**  
**ESPECTRO DE ABSORCIÓN**  
**A = f( $\lambda$ ) DE  $KMnO_4$**   
 **$10^{-4} M$**

determina a que longitud de onda existe la mayor absorbancia.

Generalmente se preparan 6 soluciones de la misma sustancia de concentración conocida con un intervalo de 10 unidades de diferencia entre la más diluida y la más concentrada. Se mide la absorbancia de todas ellas a la  $\lambda$  antes seleccionada y se traza una curva de calibración  $A=f(C)$ , (gráfica No. 2). Se mide la absorbancia de la solución de concentración desconocida y el dato se interpola en la curva de calibración.

Se puede encontrar mayor información sobre este tema en la referencia 22.

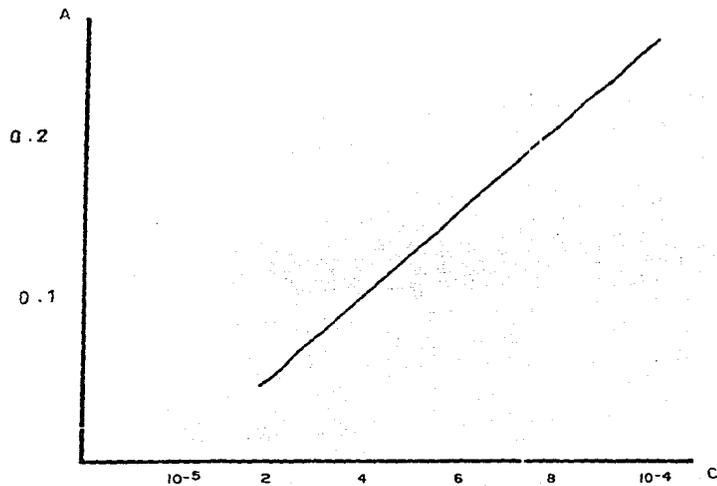
#### 2.4 Permanganimetría

La permanganimetría es un método volumétrico de valoración oxidimétrica que utiliza solución valorada de  $KMnO_4$ . Consiste en titulaciones cuyo punto final se detecta colorimétricamente o mediante la variación del potencial de la solución.

Debido a su coloración violeta intensa que puede detectarse a simple vista aún en concentraciones muy diluidas ( $2 \times 10^{-6} M$ ), el permanganato de potasio actúa como un autoindicador colorimétrico. (ref. 21)

##### 2.4.1 Cuantificación de $KMnO$

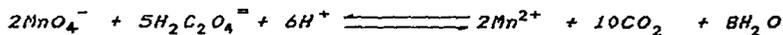
El  $KMnO_4$  se valora por medio de una titulación colorimétrica, para lo cual se utiliza una solución de concentración conocida de oxalato de sodio acidificada con ácido sulfúrico concentrado.



A	C
$2 \cdot 10^{-5}$	0.059
$4 \cdot 10^{-5}$	0.110
$6 \cdot 10^{-5}$	0.169
$8 \cdot 10^{-5}$	0.220
$10^{-4}$	0.275

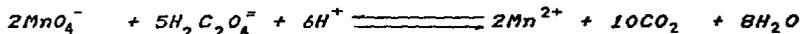
<b>GRAFICA No. 2</b>
<b>CURVA DE CALIBRACION</b>
<b>PARA <math>KMnO_4</math> A 530 nm</b>
<b><math>A = f(C)</math></b>

La sal oxalato de sodio se seca en la estufa a una temperatura de 230 - 250°C, se prepara una solución de concentración conocida, a la que se agregan 7 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 25 ml de agua. Por último, se titula ésta en caliente (75 - 80°C) con la solución del KMnO<sub>4</sub> de concentración desconocida. El punto final se detecta por la coloración rosa persistente.



#### 2.4.2 Cuantificación de MnO

El MnO<sub>2</sub> se disuelve en 50 ml de ácido oxálico de concentración conocida y en exceso, al que se adicionan 7 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 75 ml de agua. La mezcla se evapora suavemente hasta llegar a 50 ml y se titula el exceso de ácido oxálico con permanganato de potasio valorado a 60°C. La reacción que se lleva a cabo es:

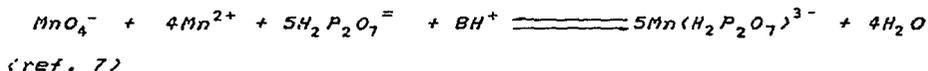


(ref. 21)

#### 2.4.3 Cuantificación de Mn II

La muestra se disuelve en 50 ml de solución acuosa de HCl 1:1 y se evapora a semisequedad, se agrega una solución de pirofosfato de sodio 1M hasta obtener un pH=7. La mezcla se valora con KMnO<sub>4</sub> de concentración conocida por método potenciométrico con ayuda de un electrodo de calomel como

referencia y uno de platino como indicador. El potencial de punto de equivalencia es 0.47 mv, siendo la reacción :



## 2.5 Absorción Atómica

De los métodos utilizados para la cuantificación de metales, la absorción atómica es el más preciso, ya que permite detectar a un elemento específico a nivel trazas, aún en presencia de altas concentraciones de otros elementos.

Se preparan tres o cuatro soluciones de diferentes concentraciones de una sal del catión a buscar, se alinea la lámpara de ese metal al valor de  $\lambda$  que absorbe ese catión : Fe (248.3 nm), Ni (232.2 nm), Pb (217 nm), Cu (324.8 nm) y Bi ( 223.1 nm). Se toman las lecturas de las sales de concentración conocida y se traza una curva patrón  $A = f(C)$ .

Se prepara una solución diluida de la muestra, se toma su lectura de absorbancia y el dato se interpola en la curva patrón antes mencionada.

Se puede encontrar mayor información sobre este método en la referencia 22.

## 2.6 Oxidación de $\text{MnO}_2$ a $\text{K}_2\text{MnO}_4$

La oxidación del Mn IV a Mn VI con  $\text{KClO}_3$  y  $\text{KOH}$  se efectúa de la siguiente manera:

Se mezcla el  $MnO_2$  con el  $KClO_3$  y  $KOH$  en cantidad estequiométrica (más un ligero exceso de  $KClO_3$ ) en una cápsula de hierro, con la suficiente agua para hacer una pasta. Se calienta suavemente hasta sequedad agitando continuamente para que al secarse la masa quede reducida a polvo y también para facilitar la acción oxidante del  $KClO_3$ . Después se calienta en la mufla durante una hora a una temperatura entre 400 y 500 °C para descomponer el  $KClO_3$  que no reaccionó y para completar la oxidación. Se pulveriza la masa y se hierve en abundante cantidad de agua (aproximadamente 600 ml) para disolver el manganato formado. La solución se filtra sobre fibra de vidrio en un gooch de vidrio para eliminar los residuos de la reacción. (ref. 14).

## 2.7 Oxidación Electroquímica del Manganato de Potasio

Segun Craighton y Küeler (ref. 18), la operación se efectúa en celdas sin diafragma, y para retardar la reducción del  $KMnO_4$  en el cátodo se usa una alta densidad de corriente catódica, la cual se obtiene haciendo la superficie del cátodo pequeña comparada con la del ánodo.

Las celdas consisten en varillas de hierro como ánodos y planchas (también de hierro), como cátodos. Las áreas de los electrodos son tales, que deben dar una alta densidad de corriente de 9 y 90 amperios por decímetro cuadrado en el ánodo y cátodo respectivamente. Las celdas son operadas a 3 voltios y la eficiencia de la corriente es de alrededor del 70%, que

corresponde a 0.32 Kw.hr por libra de  $KMnO_4$  formado. El tiempo óptimo de operación es 40 minutos.

## 2.8 Centrifugación

Para recristalizar elementos inorgánicos con alto grado de solubilidad en agua, se emplea comúnmente la centrifugación, previa evaporación del agua hasta llegar a la sobresaturación de la solución.

La solución sobresaturada se pasa a un tubo de centrifuga, y se lleva a cabo la centrifugación (no existen especificaciones en cuanto a tiempo y velocidad), el líquido sobrenadante se retira cuidadosamente con una pipeta gotero. Los cristales obtenidos se lavan agregando agua helada (de 1 a 3 ml) directamente al precipitado en el tubo de centrifuga. Se agita perfectamente con una espátula cromo-níquel, se centrifuga nuevamente, y se vuelve a separar los cristales como se señala en los párrafos anteriores. Se debe lavar el precipitado por lo menos dos veces.

## C A P I T U L O    I I I

## D E S A R R O L L O    E X P E R I M E N T A L

**3.1    Análisis Químico Cualitativo de los lodos de desecho**

Los lodos de desecho están compuestos de dos partes sólidas; una de ellas son hojuelas metálicas de forma irregular y con un tamaño aproximado de 5 a 10 mm, y un polvo granular, por lo que se separaron mediante una malla No. 80 y se analizaron por separado, pero usando para cada una la metodología siguiente:

Primero se atacó la muestra con una mezcla  $H_2SO_4/HNO_3$  según la técnica 2.1, seguida de una marcha Bunsen para determinar los cationes presentes tanto en el polvo como en las hojuelas.

Una vez hecho esto se encontró que el polvo granular contiene Mn VII, Mn IV, Mn II, Fe II, Fe III, Ni II, Pb IV, Cu II y Bi III, mientras que las hojuelas metálicas solo tienen Fe II y Fe III. El siguiente paso fué el análisis cuantitativo de las muestras.

**3.2    Determinación Cuantitativa de Hojuelas Metálicas**

Se separó la muestra por tamaño de partícula mediante una malla No. 80. Los resultados de la separación se presentan en la tabla No. 1 y están expresados en % en peso de hojuelas metálicas en la muestra seca.

Debido a que las hojuelas no contienen manganeso, y por lo tanto, no son de utilidad para nuestro objetivo, se entenderá de

TABLA No. 1

## % DE HIERRO

<i>Tratamiento</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	41.26	48.40	45.99
	60.00	59.97	59.06
	56.60	67.00	56.72
	48.28	49.03	52.00
	70.22	71.16	58.50
	65.93	64.35	63.21
	49.04	50.95	55.12
	46.47	50.02	48.45
	49.21	60.51	56.40
	50.00	48.32	47.36
	57.29	68.05	55.30
	68.00	69.92	71.76
	53.46	58.03	57.24
	50.00	49.80	53.70
	64.00	54.28	59.85
	51.80	52.00	51.77
	54.90	53.29	51.08
	55.20	57.80	52.58
	57.52	57.00	58.39
	49.46	49.16	58.82
	65.49	63.16	58.29
	63.22	63.14	62.00
<i>Totales</i>	1227.35	1265.34	1233.59

aquí en adelante, que antes de efectuar cada análisis en el lodo se pasó éste a través de una malla No. 80 para eliminar las hojuelas metálicas.

### 3.3 Determinación Cuantitativa de Mn VII

De acuerdo con la técnica U.V. descrita en 2.3 se utilizó una solución  $10^{-4} M$  de  $KMnO_4$ , la cual se usó como referencia en el trazo de la curva  $A=f(\lambda)$  para esta disolución, desde 400 hasta 700 nm (Gráfica No. 1) se observó un máximo de absorbancia en 530 nm.

A partir de soluciones de concentración  $10^{-5}$  a  $10^{-4} M$  se trazó la curva de calibración  $A=f(C)$  a 530 nm (Gráfica No.2).

Se preparó una solución agregando 1g de muestra seca del polvo granular de los lodos de desecho en 50 ml de agua. Después de agitar durante un minuto, se filtró sobre fibra de vidrio en un gooch de vidrio. Se tomó la lectura de la absorbancia en un espectrofotómetro U.V.-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda I. El dato se interpoló en la gráfica No.2.

Los resultados de las mediciones se presentan en la tabla 2 y están referidos al % en peso de Mn VII de la muestra seca.

### 3.4 Determinación Cuantitativa de Mn IV

0.5g de la muestra seca se trataron según la técnica 2.4.2. Los resultados se presentan en la tabla No. 3 y están referidos en % en peso de Mn IV en la muestra seca de los lodos de desecho.

TABLA No. 2

% de Mn VII

<i>Tratamiento</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	0.26	0.25	0.19
	0.26	0.27	0.23
	0.18	0.18	0.24
	0.22	0.18	0.23
	0.16	0.18	0.24
	0.29	0.26	0.29
	0.22	0.18	0.19
	0.25	0.22	0.23
	0.25	0.22	0.23
	0.23	0.25	0.22
	0.22	0.22	0.19
	0.23	0.21	0.19
	0.26	0.29	0.25
	0.28	0.30	0.32
	0.26	0.26	0.22
	0.23	0.25	0.22
	0.25	0.22	0.25
	0.26	0.22	0.25
	0.23	0.19	0.17
	0.23	0.23	0.25
	0.28	0.29	0.32
	0.23	0.23	0.22
<i>totales</i>	<i>5.28</i>	<i>5.10</i>	<i>5.14</i>

TABLA No. 3

% de Mn IV

Tratamiento	A	B	C
	11.87	11.28	10.02
	11.36	11.28	11.28
	10.96	10.76	10.96
	13.56	10.96	11.45
	10.02	9.63	10.02
	11.28	10.62	11.28
	11.55	11.45	10.62
	14.59	13.56	14.57
	14.57	13.56	13.56
	12.68	12.73	12.73
	11.55	11.28	10.74
	6.30	8.41	8.71
	8.78	9.28	8.96
	8.41	7.51	9.39
	11.63	10.82	11.51
	12.77	11.31	10.49
	14.03	13.04	13.46
	13.67	14.35	12.99
	12.14	14.26	15.59
	8.78	9.28	8.96
	10.57	11.30	9.61
	12.05	12.73	11.05
Totales	253.02	249.40	247.95

TABLA No. 4

% de Mn II

<i>Tratamiento</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	5.37	5.89	5.35
	4.19	4.16	5.51
	4.34	4.98	4.49
	3.81	4.49	3.81
	3.71	4.16	4.34
	3.81	4.65	4.65
	4.34	4.29	3.81
	3.37	3.40	3.88
	5.37	5.65	5.54
	5.51	6.01	6.29
	6.29	6.01	5.89
	4.98	6.02	5.54
	5.35	5.51	4.98
	4.38	3.88	3.71
	3.71	3.81	4.40
	3.81	3.81	3.40
	4.65	3.88	4.29
	5.54	5.65	5.51
	6.02	6.29	6.01
	5.54	5.30	3.88
	5.89	5.35	4.44
	4.49	4.34	4.65
<i>Totales</i>	102.47	107.53	104.37

TABLA No. 5

% de Fe II, Fe III, Pb IV, Cu II, Bi III y Ni II

Tratamiento	A	B	C
	30.00	30.73	30.37
	28.73	28.37	28.56
	28.13	27.03	27.31
	27.09	28.82	29.91
	28.90	30.50	29.19
	30.31	30.81	28.42
	32.31	31.18	32.19
	28.85	28.90	27.03
	32.31	30.57	32.13
	29.02	28.73	28.90
	23.39	22.31	24.84
	31.27	30.03	30.08
	31.28	33.92	31.01
	30.20	31.08	31.10
	26.43	23.57	23.42
	32.43	31.17	29.91
	28.96	29.13	28.48
	26.31	24.95	28.73
	28.39	28.92	31.13
	29.91	29.53	31.20
	34.48	35.00	36.43
	35.19	34.16	33.72
<b>Totales</b>	<b>653.89</b>	<b>649.41</b>	<b>654.06</b>

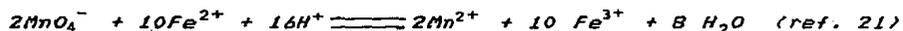
### 3.5 Determinación Cuantitativa de Mn II

0.5g de muestra seca de los lodos de desecho se analizaron siguiendo la técnica 2.4.3. Los resultados se presentan en la tabla No. 4, y están expresados en % en peso de Mn II.

### 3.6 Determinación Cuantitativa de Fe II, Fe III, Bi III, Cu II, Pb IV y Ni II

10 ml de la solución obtenida en 3.1 se aforaron a 100 ml con agua destilada y se cuantificó cada catión en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 2370. Los resultados de la cuantificación se presentan en la tabla No. 5, y están expresados como la suma de % en peso de Fe II, Fe III, Bi III, Cu II, Pb IV y Ni II en la muestra seca.

\* Para cuantificar Fe II y Fe III, se titula el primero en medio ácido según la reacción:



La cantidad de Fe III se cuantifica por la diferencia entre el hierro total medido por absorción atómica y el Fe II medido por titulación colorimétrica.

### 3.7 Análisis Estadístico de la composición de los Lodos de Desecho

Con la finalidad de evaluar la homogeneidad de la muestra se aplicó a los resultados un tratamiento ANOVA (análisis de variancia), tomando una F de 1 y 5% para ver si las muestras son

significativamente diferentes. Los resultados del análisis estadístico se presentan en las tablas siguientes:

TABLA ANOVA PARA HOJUELAS METALICAS

	S.C.	G.L.	C.M.	F	F 1%	F 5%
Trat.	584.50	2	292.251	7.036	4.82	3.05
Error	2616.62	63	41.533			
Total	3201.12	65				

TABLA ANOVA PARA Mn VII

	S.C.	G.L.	C.M.	F	F 1%	F 5%
Trat.	0.05844	2	0.02922	81.166	4.82	3.05
Error	0.02299	63	0.00036			
Total	0.08144	65				

TABLA ANOVA PARA Mn IV

	S.C.	G.L.	C.M.	F	F 1%	F 5%
Trat.	209.548	2	104.774	243.10	4.82	3.05
Error	27.1267	63	0.431			
Total	236.6754	65				

TABLA ANOVA PARA Mn II

	S.C.	G.L.	C.M.	F	F 1%	F 5%
Trat.	40.5515	2	20.2757	164.44	4.82	3.05
Error	7.7734	63	0.1233			
Total	48.3248	65				

TABLA ANOVA PARA Fe II, Fe III, Ni II, Bi III, Pb IV y Cu II

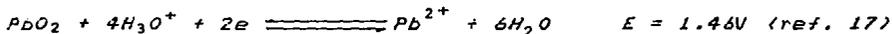
	S.C.	G.L.	C.M.	F	F 1%	F 5%
Trat.	473.2517	2	236.6258	298.73	4.82	3.05
Error	49.9051	63	0.7921			
Total	523.1569	65				

De la comparación entre la F calculada y las Fs de 1 y 5%, se puede inferir que la muestra es heterogénea en su composición química, por lo cual se debe homogeneizar antes de separar el manganeso existente en los lodos de desecho.

### 3.8 Separación y Purificación de Mn II y Mn IV

Para separar todo el manganeso de los lodos de desecho se utilizó un método de transformación química de las impurezas (Fe II, Fe III, Cu II, Bi III, Pb IV y Ni III) convirtiéndolas en complejos fácilmente separables por un proceso físico del Mn II y Mn IV, que son los reactivos de los que se partió para la síntesis del  $KMnO_4$ .

El ácido tartárico compleja al cobre, hierro (II y III) bismuto y plomo formando:  $CuL$ ,  $CuL_2$ ,  $CuL_3$ ,  $CuL_4$ ,  $FeL$ ,  $Fe_2L_3$ ,  $Bi_2L_3$  y  $PbL$ , previa transformación de Pb IV a Pb II.



Donde  $H L = H_2C_4H_4O_6 =$  ácido tartárico

y cuyos  $pK_c$  son: 3.2, 5.1, 4.8, 6.5, 6.6, 7.49, 8.43 y 3.8 respectivamente (ref.17 y 20).

Por otra parte, la mezcla dimetilglioxima - dioxano 50:50 en medio alcalino ( $pH=8$ ) compleja al Ni II, Pb II y Fe II y Cu II para formar:  $NiG_2$ ,  $PbG_2$ ,  $FeG_2$  y  $CuG_2$ , cuyos  $pK_c$  son: 11.6, 7.3, 7.25 y 33.44 respectivamente (ref.17 y 20).

donde  $H G =$  dimetilglioxima =  $C_4H_8N_2O_2$ .

Este es un sólido blanco insoluble en agua, pero de baja densidad, por lo que queda sobre la solución acuosa, los demás complejos son muy solubles en el medio, así que se separaron por decantación.

Al final de la separación se obtiene un precipitado color

negro que se analiza según las técnicas 2.4.2 y 2.4.3.

El resultado de la separación fué una mezcla  $MnO_2 / MnO$  70:30 aproximadamente con una pureza del 98.6%.

### 3.9 OXIDACION DE Mn II y Mn IV A Mn VI

El precipitado negro obtenido en 3.8 se trabajó con la metodología descrita en 2.6, sustituyendo la cápsula de hierro por una de cromo-níquel y utilizando la potasa en una solución de 468.2g/l.

### 3.10 Oxidación de Mn VI A Mn VII con $CO_2$ .

A la solución obtenida en 3.9 se burbujó  $CO_2$  a 1.5 atmosferas de presión durante 30 minutos (de acuerdo al diagrama 2) con el fin de neutralizar la solución para que se lleve a cabo la dismutación espontánea del Mn VI a Mn VII y Mn II. La solución resultante se filtró sobre fibra de vidrio en un gooch de vidrio para eliminar el  $MnO_2$ .

### 3.11 Oxidación Electroquímica del Permanganato de Potasio

Para esta prueba se dispuso de una solución de 0.9% de manganato de potasio y 0.44% de hidroxido de sodio (que es la concentración resultante de 3.9), además de un generador de corriente marca General Electric modelo 7 que da una corriente de 5 voltios y 8 amperios.

De acuerdo a lo discutido en 2.7 y para obtener la corriente deseada se trabajó con dos celdas en paralelo, para

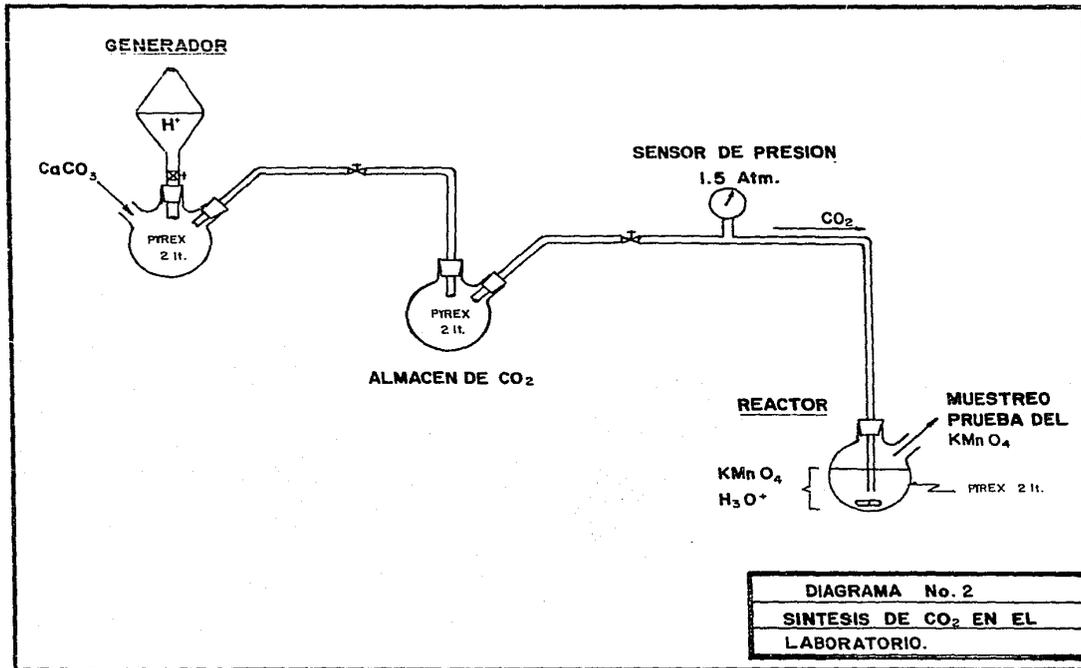


DIAGRAMA No. 2
SINTESIS DE CO <sub>2</sub> EN EL
LABORATORIO.

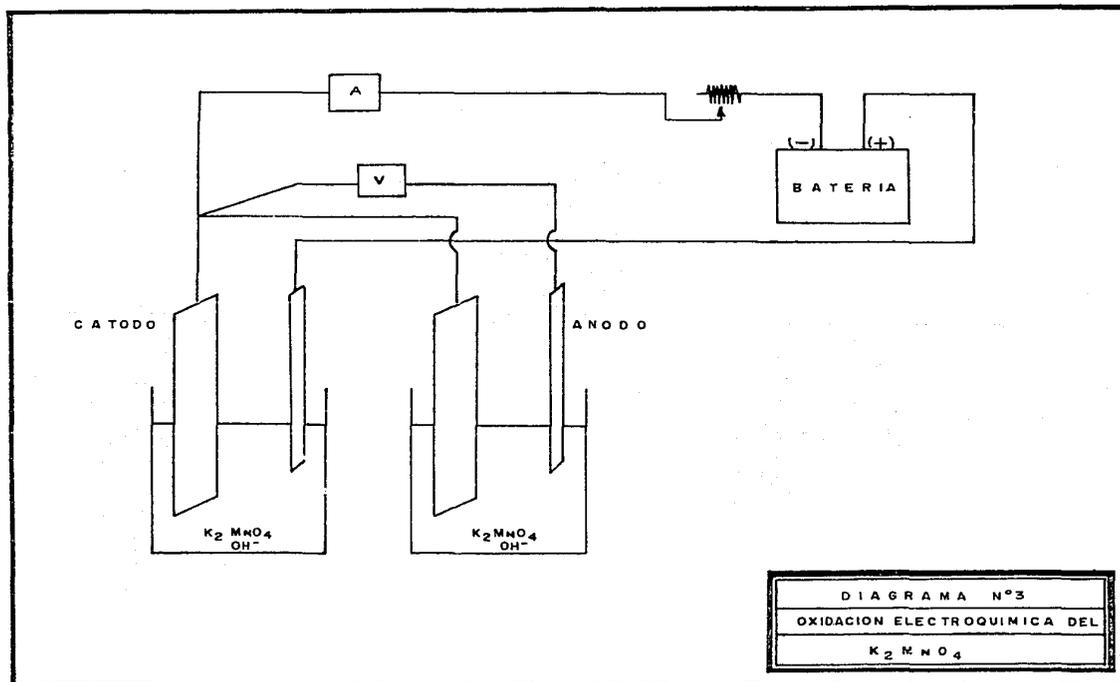


DIAGRAMA N°3
OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL
$K_2MnO_4$

obtener los 3 voltios y se calcularon las áreas de los electrodos como sigue:

$$\text{para los ánodos} \quad 8/9 = 0.888 \text{ dm}^2$$

$$\text{para los cátodos} \quad 9/90 = 0.088 \text{ dm}^2$$

Se agregó a cada celda 300 g de la solución, llevando la temperatura a  $60^{\circ}\text{C}$  y se puso a trabajar el generador durante 10 minutos. La solución resultante se neutralizó con  $\text{CO}_2$ .

### 3.12 CRISTALIZACION

Las soluciones acuosas de  $\text{KMnO}_4$  obtenidas en 3.10 y 3.11 se destilaron al vacío para eliminar agua (hasta quedar en 20 ml aproximadamente), la cantidad resultante se centrifugó a 2500 rpm durante 15 minutos. La solución sobrenadante se pasó cuidadosamente a un recipiente más pequeño y se destiló el agua nuevamente al vacío hasta llegar a 10 ml, se enfrió la solución hasta  $15^{\circ}\text{C}$ , se centrifugó nuevamente durante 15 min a 2500 rpm, la solución sobrenadante se retiró cuidadosamente y los cristales obtenidos se lavaron 3 veces con 1 ml de agua helada en cada ocasión.

## C A P I T U L O IV

## R E S U L T A D O S

4.1 Rendimiento y Pureza del  $KMnO_4$  obtenida mediante  $CO_2$ 

Con este método se obtuvo un rendimiento del 68.98% con respecto a las reacciones: c del punto 1.3 y b del 1.4 de la mezcla  $MnO_2/MnO$  obtenida en 3.8, (de 1.96 g de esta última se adquirieron 1.6369g de  $KMnO_4$ , de los 2.373 que se esperaba obtener). Considerando que todo el manganeso existente en los lodos de desecho representa el 16.4% y que éste se separó con un 98.6% de pureza, se concluye que con esta técnica se puede recuperar el 41.26% del  $KMnO_4$  agregado en el proceso de fabricación de los cables de acero al alto carbón. La pureza del producto es del 95.98%.

4.2 Rendimiento y Pureza del  $KMnO_4$  Obtenido por Oxidación Electroquímica del  $K_2MnO_4$ 

Este método dió como resultado un rendimiento del 71.07% de acuerdo a las reacciones 1.3b y 1.4c ocurridas a la mezcla ( $MnO_2/MnO$ ) obtenida en 3.8, (a partir de 1.96 g de la mezcla obtenida en 3.8 se obtuvieron 2.5297, de  $KMnO_4$  de los 3.5595 g que se esperaba obtener), lo que representa el 63.84% del total de  $KMnO_4$  inicial, con una pureza del 96.26%.

### OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

*Químicamente es posible la recuperación del permanganato de potasio con un grado de pureza aceptable por ambos métodos.*

*El mejor método analítico es la oxidación electroquímica del manganato, debido a que se obtiene mucho mejor rendimiento que en la neutralización con  $\text{CO}_2$ .*

*El estudio de la factibilidad económica para la recuperación de este reactivo a nivel industrial se deja abierto para otro trabajo. Sin embargo, en forma general, se puede apreciar que ambos métodos tienen un costo de operación similar, ya que en la oxidación electroquímica, además del uso de la corriente eléctrica es necesario neutralizar el medio alcalino con  $\text{CO}_2$  y el rendimiento es del 63.84%, en cambio, con el otro método solo se necesita el  $\text{CO}_2$ , pero el rendimiento es del 41.26%. Por otra parte, el  $\text{MnO}_2$  que se obtiene como producto de reacción puede reciclarse al proceso.*

*En conclusión, se recomienda utilizar el método de dismutación espontánea para este caso en particular, porque, dada la cantidad de lodo generada mensualmente, no vale la pena el gasto de instalación del equipo para oxidación electroquímica, el cual, como ya se mencionó con anterioridad, es de precio bastante elevado, ya que la instalación de cualquier equipo a nivel industrial es cara, dadas las dimensiones del mismo.*

### RECOMENDACIONES

Es importante que la temperatura al destilar el agua, en el punto 3.11, no sea superior de 50 - 60°C, porque, de lo contrario el KMnO reacciona con el agua y se reduce nuevamente a MnO según la reacción:



El volumen óptimo para la primera centrifugación es de 20 ml para este caso específico, ya que a 19.6 ml comienza a precipitar el KMnO, lo que ocasionaría pérdida de parte del producto. Por otra parte, a más de 25 ml, no precipita todo el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con lo que se reduce el grado de pureza.

Para la segunda centrifugación el volumen más conveniente es menor a 10 ml, sin llegar a la eliminación total del agua, a una temperatura de 15°C

Del precipitado obtenido en 3.12 se puede recuperar la KOH (reactivo utilizado en la síntesis del KMnO<sub>4</sub>) según la reacción:



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

1. BLAEDEL W. J. & V. W. MELOCHE "Elementary Quantitative Analysis" 2a. ed. HARPER & ROW. London 1970.
2. FEIHL FRITZ & VINZENZ ANGER "Spot Test in Inorganic Analysis" 6a. ed. ELSEVIER. London 1972.
3. COTTON F. ALBERT & WILKINSON GEOFFREY "Advanced Inorganic Chemistry" 3a. ed. INTERSCIENCE PUBLISHERS. New York 1970.
4. CANNON SNEED M. & J. LEWIS MAYNARD "General Inorganic Chemistry" 5a. ed. VAN NOSTRAND COMPANY. Philadelphia 1945.
5. MOORE T. E., MARYLINN ELLIS & P. W. SELWOOD "Solid Oxides and Hydroxides of Manganese" J.A.C.S. 72, 856 (1950).
6. LUNA RANGEL RAYMUNDO "Fundamentos de Química Analítica Vol. I 1a. ed. LIMUSA México 1978.
7. JANDER GERHART & FRIEDICH JAHR KARL "Análisis Volumétrico 1a. ed. en español UTREA. México 1961.
8. BARGALLO MODESTO "Tratado de Química Inorgánica" 2a. ed. PORRUA. México 1972.

9. VOGEL ARTHUR I. "Química Analítica Cualitativa" 2a. ed. KAPELUSZ. Buenos Aires 1969.
10. SCHLESSINGER GERT G. "Preparación de Compuestos Inorgánicos en el Laboratorio" 1a. ed. en español CONTINENTAL. México 1965.
11. LIPTROT G. P. "Química Inorgánica Moderna" 4a. ed. CONTINENTAL. México 1983.
12. HURLEY D., A. AGUILAR, J. GARIBAY y J. LANDEROS "Técnicas de Diseño experimental" CENTRO DE INVESTIGACION Y ESTUDIOS AVANZADOS F. E. S. C. Departamento de Matemáticas U. N. A. M. 1970
13. WALPOLE RONALD "Probabilidad y Estadística para Ingenieros 1a. ed. en español INTERAMERICANA. México 1982.
14. THORPE EDWARD ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL (en 6 tomos) Vol. 4 parte 2 LABOR. Barcelona 1923.
15. CHARLOT G. "L'Analyse Qualitative et les Réactions en solution" 4a. ed. MASSON ET C EDITEURS París 1957.
16. PASCAL PAUL "Nouveau Traité de Chimie Minérale" Tomo XVI MASSON ET C EDITEURS. París 1960.

17. RINGBOM A. "Les Complexes en Chimie Analytique"  
DUNOO Paris 1967.
18. SCHÖLDER R. UND WATERSTRADT "Über die thermische Zersetzung  
von Kaliummanganat (VII)" ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE  
UND ALLGEMEINE CHEMIE 277, 172 (1954).
19. BRAVER GEORG "Handbuch der Präparativen Anorganischen  
Chemie" Tomo 2 FERDINAND ENKE VERLAG STUTTGART  
STUTTGART. 1962.
20. DEAN A. JOHN "Lange's Handbook of Chemistry" 12a. ed.  
Mc Graw Hill. New York 1972.
21. OROZCO FERNANDO "Análisis Químico Cualitativo" 10a. ed.  
PORRUA. México 1978.
22. WILLARD H. HOBART, MERRIT L. y DEAN A. JHON "Métodos Ins -  
trumentales de Análisis" Cia. Editorial Continental  
México, 1982.

APENDICE

1.- Análisis Estadístico

TABLA ANOVA

	S.C.	G.L.	C.M.	F
Tratamiento	S.C.A.	a - 1	$S_1^2$	$S_1^2$
Error	S.C.E.	a(n-1)	$S_2^2$	$S_2^2$
Total	S.C.T.	na - 1		

$$C = \frac{(\sum \sum X)^2}{n \cdot a}$$

$$SCT = \sum \sum X^2 - C$$

$$SCA = \frac{\sum T_i^2}{a} - C$$

$$SCE = SCT - SCA$$

a = No. de repeticiones

n = No. de datos

$$S_1^2 = \frac{S.C.A.}{a - 1}$$

$$S_2^2 = \frac{S.C.E.}{n \cdot a - 1}$$

F. = Factor de variación

S.C.T. = Suma de cuadrados totales

S.C.A. = Sumatoria de cuadrados Acumulados

S.C.E. = Sumatoria de los cuadrados del Error

G. L. = Grados de libertad

F 1% = Coeficiente de variación del 1% (tomado de tablas)

F 5% = Coeficiente de variación del 5% (tomado de tablas)

Si F < 1.7 o 2.5 la muestra no es significativamente diferente.

Se utilizaron 22 muestras debido a que 20 es el número mínimo necesario de éstas para que sean representativas de una población del tamaño de los lodos de desecho.

Los valores F 1 y 5% se tomaron de la tabla F de Fisher de la referencia 19.

El análisis Estadístico se realizó utilizando el programa que aparece en la siguiente hoja.

## 2.- Reactivos Empleados

Reactivo	Pureza	Marca
$H_2SO_4$	95 - 98%	Técnica Química S.A.
$HNO_3$	65.9 %	Baker
$HCl$	37.38 %	Baker
$KMnO_4$	R. A.	Monterrey
$H_2C_2O_4$	R. A.	Química Dinámica
$NH_2C_2O_4$	R. A.	Baker
$Na_2P_2O_7$	R. A.	Baker
$H_2C_4H_4O_6$	R. A.	Merk
Acetileno	grado espectrofotométrico	
Dimetilglioxima	1 %	Sigma
1,4 dioxano	R. A.	Baker
KOH	R. A.	Técnica Química
$KClO_3$	R. A.	Baker
$CaCO_3$	R. A.	Baker

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE ANALISIS DE VARIANZA

```

10  REM PROGRAMA PARA CALCULAR VARIANZAS
15  DIM X(22,3),XM(22),T1(22),CU(22),TI(22)
20  SC=0:TT=0:SM=0:TC=0
60  FOR I = 1 TO 22
70  S = 0: S3 = 0
80  FOR J = 1 TO 3
90  READ X(I,J)
100 S = S + X(I,J): S3 = S3 + X(I,J)^2
110 NEXT J
115 REM CALCULO DE LA SUMA DE LAS "Xs"
120 T1(I)=S:TT = TT+T1(I)
125 REM CALCULO DE LA SUMA DE LOS TOTALES AL CUADRADO
130 TI(I) = T1(I)^2:TC=TC+TI(I)
135 REM CALCULO DE LA SUMA DE LAS "Xs MEDIAS"
140 XM(I) = S / 3: SM = SM + XM(I)
145 REM CALCULO DE LA SUMA DE LAS "Xs^2"
150 CU(I) = S3: SC = SC + CU(I)
160 NEXT I
170 XT = SM/22
175 HOME: PRINT: PRINT: PRINT "RESULTADOS OBTENIDOS:" PRINT
177 PRINT "X MEDIA PROMEDIO="; XT: PRINT
180 C: (TT^2)/66 : PRINT "C=";C: PRINT
190 R1 = SC - C: PRINT "SCT=" R1: PRINT
200 R2=(TC/3)-C: PRINT "SCA="; R2: PRINT
210 R3 = R1 - R2: PRINT "SCE="; R3
215 END

```

3.- *Tabla de precios hasta abril de 1987 y cantidad de reactivos necesarios para sintetizar 1 Kg de  $KMnO_4$  a partir de lodos de desecho provenientes de la fabricación de cables de acero al alto carbón.*

REACTIVO	PRECIO	CANTIDAD
Ac. tartárico	1Kg = 57,560 pesos	0.169 Kg
Dimetilglioxima	1 l = 1,650 "	0.25 l
Dioxano	1 l = 10,550 "	0.059 l
$Cl_2$	1Kg = 1,640 "	

*Oxidación Electrolítica*

$KClO_3$	1Kg = 3,650 pesos	0.390 Kg
KOH	1Kg = 8,624 "	0.648 Kg
$CO_2$	1Kg = 415 "	0.239 Kg
Energía Eléctrica	1Kw.h = 645 "	0.706 Kw.h

*Con  $CO$*

$KClO_3$	1Kg = 3,650 pesos	0.390 Kg
KOH	1Kg = 8,624 "	1.064 Kg
$CO_2$	1Kg = 415 "	0.239 Kg
$KMnO_4$	1Kg = 21,850 "	

\* *Todos los reactivos de la tabla anterior tienen una pureza R.A.. Los precios fueron proporcionados por Refaccionaria de Molinos, Alquimia Mexicana S.A y ABAQUIM.*

4.- Regresión lineal para las rectas  $A = f(C)$  de los puntos 3.3 y 3.6.

Los coeficientes de la recta de regresión se obtienen por el método de mínimos cuadrados, utilizando las formulas:

$$a = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \bar{y}}{x^2 - (\bar{x})^2} \quad b = \bar{y} - a\bar{x}$$

Donde

$a$  = pendiente de la recta de regresión

$b$  = ordenada al origen de la recta de regresión

$\bar{x}$  = media de la concentración de la sustancia absorbente

$\bar{y}$  = media de las absorbancias

$\overline{xy}$  = media de los productos de concentración de la sustancia absorbente por la lectura de absorbancia correspondiente.

$\bar{x}^2$  = media de los cuadrados de las concentraciones de las sustancias conocidas.