



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

15
2EJ

FACULTAD DE QUIMICA

EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA
EXTRACCION DE ZINC CON ACIDO
BIS(2.4.4-TRIMETIL PENTIL) FOSFINICO

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 :
RICARDD FLORES BAEZA



MEXICO, D. E.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 según el tema :

Presidente **Prof. José Antonio Barrera Godínez**
Vocal **Prof. José Luz González Chávez**
Secretario **Prof. Antonio Huerta Cerdán**
1er. Suplente **Prof. Rosa Elva Rivera Santillán**
2do. Suplente **Prof. Carlos Rodríguez Rivera**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química.

Asesor del tema **Dr. José Antonio Barrera Godínez**

Sustentante **Ricardo Flores Baeza**



Agradecimientos:

A la Facultad de Química de la UNAM

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica

y por siempre

al Dr. José Antonio Barrera Godínez

Con gratitud:

A mi **Padre**, mi **Madre** y mis **Hermanos**

por creer y confiar siempre en mi.

A mis hijos **Erwin Ricardo** y **Yolanda Krystal**

A mi gran compañera **Yolanda** mi esposa.

...y a todos los que me han ayudado a seguir adelante.

Gracias.

Resumen

El presente trabajo se enfoca particularmente a la determinación de la cinética de extracción por solventes del zinc de una solución lixiviada con ultrasonido a partir de polvos de horno de arco eléctrico, PHAE, al licor que se le extrajo una cantidad de zinc es el producto de la lixiviación ultrasónica de polvos de horno de arco eléctrico y que forma parte, junto con la extracción por solventes, la cementación y la electro-recuperación de un proyecto que pretende transformar estos polvos en sustancias ambientalmente aceptables, utilizando para ello un extractante orgánico, ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico, llamado (CYANEX 272) [45].

Una vez alcanzada la optimización de la extracción por solventes se podrá realizar la tercera fase del proyecto considerando que el electrolito puro de zinc se puede cementar sin ninguna dificultad.

Se usaron los métodos experimentales para determinar las isotermas de extracción y despojo del zinc con y sin ultrasonido para el mismo extractante disuelto en petróleo diáfano, que se empleó por sus características de ser un agente inerte en todo el proceso de extracción.

Una variable que se maneja como parte de este estudio es la influencia de una fuerza ultrasónica sobre las isotermas de extracción, así mismo se estudia la influencia de la temperatura. Se diseñó estadísticamente un proceso de experimentación con este propósito.

También se aplicaron pruebas para diseñar experimentos y utilizarlos para la medición de parámetros cinéticos, así mismo se establecieron condiciones útiles para el diseño de los procesos de extracción por solventes.

Se realizaron pruebas preliminares y rutinarias de extracción y despojo. Los análisis pertinentes se hicieron mediante la técnica de absorción atómica.

El agente extractante es un ácido del grupo de los dialquillfosfínicos, muy específico para el zinc, tiene un peso molecular de 290, fórmula: $C_{16}H_{35}O_2P$, su nombre químico es ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico.

Las pruebas factoriales tratan de explicar el comportamiento de la extracción y el despojo con y sin la presencia de las ondas ultrasónicas, la temperatura y los porcentajes de recuperación de el metal.

Además, se encontró que las ondas de ultrasonido ayudan de una manera considerable a la extracción por solventes debido a que forma emulsiones, ésto permite una distribución completa del zinc en todo el líquido y una mayor interacción soluto solvente.

Las condiciones óptimas que se encontraron para la extracción de 1:1 en la relación volúmica, la temperatura de 50 °C, tiempo de contacto de cinco minutos. En el despojo son de 1:1 en la relación volúmica orgánico-acuosa y la temperatura de 35 °C, tiempo de contacto de cinco minutos.

Contenido

Resumen	5
Lista de Tablas	11
Lista de Figuras	12
1 Introducción	13
1.1 El Problema del PHAE	13
1.2 El Caso de México	14
1.3 Perspectiva internacional	15
1.4 Lixiviación Ultrasónica	16
1.5 Extracción por Solventes	16
1.6 Trabajos Previos	17
1.7 Objetivos	18
2 Revisión bibliográfica	19
2.1 Tratamientos Metalúrgicos del PHAE	19
2.2 Procesos Pirometalúrgicos	19
2.3 Procesos Hidrometalúrgicos	20
2.3.1 Electrorrecuperación industrial de zinc	21
2.4 Sonoquímica	22
2.4.1 Introducción	22
2.4.2 Origen de los Efectos Ultrasónicos	23
2.4.3 Cavitación en el líquido	24
2.4.4 Parámetros que afectan la cavitación	26
2.4.5 Frecuencia	26
2.5 Reacciones en sistemas líquido-líquido	29

2.5.1	Sistema líquido-líquido	30
2.5.2	Aspectos cinéticos de la extracción	31
2.5.3	Influencia de la agitación	33
2.5.4	Generalizaciones respecto a la velocidad de extracción	33
2.5.5	Extracción de un catión metálico	34
2.6	Técnicas de extracción	35
2.6.1	Fases del sistema	37
2.7	Extracción de zinc en el laboratorio	42
2.8	Pruebas factorialmente diseñadas	44
3	Procedimientos experimentales	45
3.1	Pruebas preliminares de purificación y de extracción	45
3.1.1	Características de la solución lixiviada	45
3.1.2	Eliminación de fierro	45
3.1.3	Solventes orgánicos	46
3.1.4	Desarrollo de las pruebas preliminares	47
3.2	Pruebas cinéticas de extracción	47
3.2.1	Temperatura	47
3.2.2	Volumen	48
3.2.3	Tiempo de contacto y separación	48
3.2.4	Relación Orgánico-Acuosa	48
3.2.5	Ultrasonido	48
3.2.6	Análisis de muestras	49
3.3	Pruebas cinéticas de despojo	49
3.4	Diseño factorial de pruebas de extracción y despojo	49
3.4.1	Descripción del diseño	49
3.4.2	Variables dependientes	50
3.5	Descripción del equipo	50
3.5.1	Baño termostático	50
3.5.2	Bombas peristálticas	51
3.5.3	Generador ultrasónico	51
3.5.4	Reactor de vidrio	52
3.5.5	Agitador mecánico	52
3.5.6	Medidor de pH	52
3.5.7	Equipo de absorción atómica	52
3.6	Determinación de los efectos	52
3.6.1	Relación O/A	52

3.6.2	Temperatura	53
3.6.3	Acidez (pH)	53
3.6.4	Ultrasonido	53
3.6.5	Extracción	53
4	Resultados	56
4.1	Pruebas preliminares	57
4.1.1	Purificación de la solución	57
4.1.2	Extracción preliminar	57
4.1.3	Despojo preliminar	58
4.1.4	Cambio de solvente y purificación de la solución	59
4.1.5	Segunda purificación	61
4.1.6	Presencia de fierro	62
4.1.7	Efecto del ultrasonido	63
4.2	Pruebas cinéticas	64
4.2.1	Cinética de extracción	64
4.2.2	Cinética de despojo	65
4.3	Pruebas factorialmente diseñadas	66
4.3.1	Extracción sin ultrasonido	67
4.3.2	Extracción con ultrasonido	68
4.3.3	Despojo sin ultrasonido	69
4.3.4	Despojo con ultrasonido	69
5	Análisis de resultados	72
5.1	Pruebas preliminares	72
5.1.1	Purificación de la solución	72
5.1.2	Extracción preliminar	73
5.1.3	Despojo preliminar	74
5.1.4	Cambio de solvente y purificación de la solución	74
5.1.5	Segunda purificación	76
5.1.6	Presencia de fierro	77
5.1.7	Efecto del ultrasonido	77
5.2	Pruebas cinéticas	79
5.2.1	Cinética de extracción	79
5.2.2	Cinética de despojo	81
5.3	Pruebas factorialmente diseñadas	81
5.3.1	Extracción sin ultrasonido	81

<i>CONTENIDO</i>	10
5.3.2 Extracción con ultrasonido	82
5.3.3 Despojo sin ultrasonido	82
5.3.4 Despojo con ultrasonido	83
6 Conclusiones y Recomendaciones	85
Bibliografía	88

Lista de Tablas

3.1	Condiciones experimentales de las pruebas preliminares de extracción	48
3.2	Nomenclatura de las variables independientes	49
4.1	Pruebas preliminares de extracción	57
4.2	Pruebas preliminares de despojo usando tolueno	58
4.3	Extracción después de la primera purificación y usando petróleo	60
4.4	Despojo usando petróleo después de la primera purificación . .	61
4.5	Extracción después de la segunda purificación	62
4.6	Resultados de despojo después de la segunda purificación . . .	62
4.7	Extracción con ultrasonido	63
4.8	Despojo con ultrasonido	64

Lista de Figuras

3.1	Equipo usado en la extracción y el despojo	51
4.1	Efecto del tiempo sobre la extracción y la concentración de zinc con y sin ultrasonido	65
4.2	Efecto del tiempo sobre el despojo y la concentración de zinc con y sin ultrasonido	66
4.3	Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de zinc sin ultrasonido	67
4.4	Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de zinc con ultrasonido	68
4.5	Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre los porcentajes de despojo de zinc sin ultrasonido	70
4.6	Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre los porcentajes de despojo de zinc con ultrasonido	71

Capítulo 1

Introducción

1.1 El Problema del PHAE

El polvo de horno de arco eléctrico, PHAE, se genera durante la producción de acero a partir de chatarra. Al realizarse la fusión de la chatarra de acero, los elementos volátiles, zinc, plomo, cadmio y otros pasan al estado gaseoso y son arrastrados por los gases para depositarse en forma de polvo. Este polvo se separa de los gases del horno o se libera al medio ambiente. La presencia de estos polvos en el medio ambiente es negativa por los efectos tóxicos que causan el plomo, cadmio y cromo a los seres vivos.

Los polvos de horno de arco eléctrico presentan además una serie de características que dificultan su tratamiento [4]:

1. Los PHAE no se pueden recircular directamente al horno de arco porque se acumularían los elementos halógenos y metales volátiles como zinc, plomo y cadmio, entre otros. La acumulación de estos elementos en la escoria puede destruir los refractarios o inclusive contaminar el acero.
2. Cuando están secos, estos polvos son muy difíciles de manejar porque son muy finos, ya que contienen muchas partículas de diámetros menores a 10 micrómetros.
3. Los PHAE presentan una composición química variable, la cual depende de la chatarra que se alimenta al proceso y de las condiciones de operación.

A continuación se describen algunas condiciones que agravan este problema:

1. La utilización de acero galvanizado, acero recubierto con zinc, aumenta constantemente dando por resultado un aumento en el abasto de chatarra de acero galvanizado y por consiguiente en la producción del PHAE.
2. La proporción de acero producido a partir de chatarra aumenta al tenerse una mayor oferta de chatarra.
3. Es necesaria la búsqueda de fuentes alternativas de abasto de metales como zinc y fierro, dado que estos son recursos no renovables.
4. Los PHAE contienen elementos como el zinc y fierro que tienen un valor económico y que se debe buscar aprovechar.
5. Se producen relativamente pequeñas cantidades de PHAE por lo que no es rentable la instalación de plantas de gran capacidad.

1.2 El Caso de México

A continuación se describen algunos aspectos relativos al problema de los polvos del horno de arco eléctrico.

1. La producción nacional de acero se ha incrementado gradualmente en el período de 1985 a 1988, con una disminución en la utilización de arrabio y un aumento en la utilización de fierro esponja y chatarra en los procesos de horno de hogar abierto y de arco eléctrico [1]. La producción nacional de chatarra de planta disminuyó en el lapso de 1981 a 1985 mientras que el consumo se mantuvo constante en 3280 000 toneladas [1]. A partir de esto, se puede concluir que se mantuvo una generación aproximadamente constante de PHAE.
2. La exportación directa de chatarra ha aumentado variablemente en el período de 1980 a 1985, de 3446 a 44 053 toneladas [1]. Por otra parte, la importación de chatarra disminuyó de 973 757 a 164 085 toneladas en ese mismo período [1]. Esto da un valor estimado de 420 032 toneladas de chatarra importadas netas para consumo en la producción

de acero en 1985. Esta cifra representa el 12.8 % del total de chatarra consumida en 1985. Este porcentaje es bajo, pero también importante si se considera que esta chatarra contiene acero galvanizado, que lleva zinc, y cuyo uso se generaliza cada vez más en los Estados Unidos [40] y el mundo [1].

3. Se ha estimado que la producción de PHAE depende de la calidad de la chatarra y de su limpieza, pero generalmente es de 11 a 19 kg de polvo por tonelada de acero [40]. Considerando una eficiencia de conversión de chatarra a acero de 80 %, se puede estimar que se produjeron aproximadamente 2 624 800 toneladas de acero a partir de chatarra, con la consiguiente producción de 28 873 a 49 871 toneladas de polvo de horno de arco eléctrico en 1985.
4. Con estas cifras conservadoras se puede apreciar que casi 50 000 toneladas de Polvo de Horno de Arco Eléctrico con concentraciones variables de hierro, zinc, plomo, cadmio y cromo se produjeron en México en 1985. Según las predicciones de la producción de acero en México [1], se espera que esta cifra se mantenga e inclusive aumente.

1.3 Perspectiva internacional

1. En 1988, se produjeron 500 000 toneladas de PHAE en los Estados Unidos, en donde el 36 % del acero se produce a partir de chatarra en Hornos de Arco Eléctrico [40]. Según las tendencias en la producción de acero de ese país, se prevé que la producción de polvos con contenidos apreciables de zinc y hierro aumentará [40] debido al uso generalizado de acero galvanizado [40, 1].
2. El PHAE se ha clasificado como tóxico en muchos países, y por lo tanto, su tratamiento es imprescindible. Este es un problema que ya se está tratando de resolver mediante la extracción del zinc a partir del polvo por una variedad de métodos [2, 3].
3. Existe una necesidad de recuperar el zinc utilizado en la producción de acero galvanizado, dado que esta aplicación representa el 45 % de la utilización total de zinc [1] y este metal es un recurso no renovable.

Por estas razones y porque la generación de polvos de horno de arco eléctrico es prácticamente inevitable, urge estudiar y proponer alternativas para resolver el problema que estos polvos presentan. El objetivo primordial de tratar los PHAE debe ser la destoxificación de los mismos, por encima de la recuperación económica de los metales contenidos en ellos.

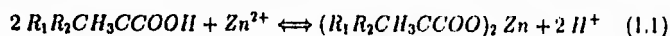
1.4 Lixiviación Ultrasónica

Se han realizado estudios con los cuales se demostró que la velocidad de lixiviación se acelera mediante la aplicación del ultrasonido [4, 20, 22]. Se observó que la cinética de disolución de la calcina de zinc obtenida pirometalúrgicamente a partir del PHAE se acelera significativamente en la presencia del ultrasonido [4]. El ultrasonido también aumentó significativamente el índice de selectividad de la separación zinc-ferro. Al aumentarse la selectividad y la velocidad de disolución, se obtiene una mayor productividad, al poderse procesar una mayor cantidad de calcina en un tiempo menor. Esto justifica la aplicación de la lixiviación ultrasónica para la extracción de zinc a partir del PHAE.

1.5 Extracción por Solventes

La extracción por solventes es un proceso que se basa en la selectividad de un extractante para formar un complejo estable con un metal presente en fase acuosa. Este compuesto es mucho más soluble en la fase orgánica que en la fase acuosa y por lo tanto se transfiere a la primera cuando las dos se ponen en contacto. De esta manera se logra la separación del metal al concentrarse éste en la fase orgánica. Posteriormente, esta fase orgánica se descarga en otra fase acuosa, cuyas condiciones químicas favorecen esta transferencia.

La extracción por solventes de zinc a partir de un licor de lixiviación permite la separación del zinc dejando atrás una solución con concentraciones bajas de hierro, plomo y cadmio [4]. La reacción para el ácido versático [23] es:



De esta reacción, se observa que el zinc puede ser extraído de una solución acuosa a una fase orgánica y posteriormente descargado sobre un electrolito, que por lo general, es ácido y desplaza el equilibrio favorablemente hacia la fase acuosa.

Además, se ha estudiado la extracción de zinc a partir de soluciones de cloruros y cloratos con ácido di-*n*-hexil-fosfórico, DEHPA [24]; y a partir de sulfatos con ácido caprílico [25] y con DEHPA [26, 27].

La principal interferencia para la extracción del zinc es el ión férrico, que normalmente se elimina durante la lixiviación neutra [4, 23]. Las impurezas nobles pueden permanecer en el licor lixivante o coextraerse junto con el zinc. Los elementos nobles coextraídos con zinc, es decir níquel, cobalto y cadmio, pueden separarse del electrolito mediante el proceso de cementación [4, 23]. Este es un proceso que se aplica industrialmente para la purificación del electrolito de sulfato de zinc [23]. Posteriormente se pasa al proceso de electro-recuperación de zinc, que se conoce bastante bien ya que se aplica industrialmente [4, 23]. Las condiciones de operación se han publicado en diversas fuentes [23]. Este proceso es muy susceptible a la presencia de impurezas en el electrolito. Por esta razón es necesario implementar etapas de purificación del electrolito.

1.6 Trabajos Previos

No se sabe que se lleven a cabo proyectos hidrometalúrgicos para extracción de zinc a partir de PHAE en México. Sin embargo, se han visto publicaciones que describen un proceso pirometalúrgico de concentración de zinc a partir de PHAE. Las pruebas de dicho proceso se llevaron a cabo en las instalaciones del IMIS, Instituto Mexicano de Investigaciones Siderúrgicas, para una compañía extranjera. El problema no se resuelve completamente por medio de este proceso dado que el óxido de zinc, que se obtiene en este proceso, es muy impuro y tiene que reprocesarse antes de utilizarse en alguna aplicación.

1.7 Objetivos

De acuerdo con los argumentos expuestos anteriormente, el objetivo de este trabajo de investigación es:

- Demostrar experimentalmente la extracción de zinc a partir de la solución de lixiviación ultrasónica de polvos de horno de arco eléctrico (PHAE) mediante la extracción por solventes, bajo la influencia de ondas ultrasónicas.
- Determinar la cinética de extracción de zinc con un extractante específico, así como el trazo de las isoterms de extracción, el efecto de la temperatura y principalmente el efecto del ultrasonido sobre la solución.
- Comparación de los efectos de la temperatura, la relación orgánico-acuosa y el ultrasonido mediante la aplicación de pruebas factorialmente diseñadas.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Tratamientos Metalúrgicos del PHAE

Se han propuesto una variedad de procesos para tratar el PHAE con objeto de recuperar los metales valiosos y/o convertirlo en un material que se pueda aprovechar o desechar al ambiente, sin contaminarlo. Estos procesos se pueden clasificar primordialmente en piro e hidrometalúrgicos.

2.2 Procesos Pirometalúrgicos

Estos procesos se basan en la propiedad del zinc y otros metales de volatilizarse a altas temperaturas, de entre los 1200 °C a 1400 °C. Los Polvos de Horno de Arco Eléctrico (PHAE) se someten a un proceso de secado, se aglutinan con un agente reductor y fundentes que se llevan a alta temperatura. A dicha temperatura el zinc, plomo, cadmio, metales alcalinos y halógenos se transfieren a la fase gaseosa dejando una escoria o residuo que contiene principalmente hierro en forma de silicatos o aluminatos. Los productos de los procesos pirometalúrgicos son un óxido de zinc impuro, un residuo metálico y/o una escoria.

Entre los procesos pirometalúrgicos sobresalen el reactor Waelz [5] y el proceso SL/RN porque se han aplicado con cierto éxito en Alemania y Japón, respectivamente [6, 31]. También se han probado en planta piloto el horno a la flama de St. Joe [5, 6] y el horno de plasma Tetronics [7, 8]. Otro proceso en etapa piloto es el proceso IRRS, fusión en reactor rotatorio inclinado [40],

el cual se ensayó en el IMIS¹ para la compañía Zia Technology. Los procesos pirometalúrgicos se distinguen entre sí principalmente por el tipo de reactor y el producto de desecho.

Los procesos pirometalúrgicos enfrentan una serie de desventajas. La principal es el alto requerimiento energético, satisfecho mediante la combustión de carbón o coque, para llevar el PHAE hasta la temperatura de reacción y sostener ésta [6]. Otra desventaja es la necesidad de instalar un sistema elaborado de recolección de los óxidos de zinc, plomo y otros metales en forma de humo a alta temperatura [6]. La presencia de cloruros y fluoruros en los humos hace que se requieran materiales de construcción resistentes a la corrosión a altas temperaturas y que pueden ser muy costosos [6].

En un estudio [4] reciente se experimentó con pellets de óxido de zinc impuro, denominado *calcina* de zinc, que fue obtenido mediante un proceso de calcinación doble de los polvos de horno de arco eléctrico. Por sus características, esta calcina se podría considerar como el mejor producto fabricable pirometalúrgicamente a partir de PHAE. La calcina respondió al proceso de lixiviación con resultados alentadores, sin embargo, las impurezas contenidas en la calcina, así como los fluoruros y cloruros, impidieron la utilización directa de la solución de lixiviación en el proceso de electrorrecuperación de zinc.

De esta manera se demostró que a pesar de que los procesos pirometalúrgicos permiten una concentración de zinc, no pueden eliminar completamente al flúor y al cloro, requiriéndose, por lo tanto, la intervención de un proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de la calcina de zinc. Por esta razón, se sugiere en este trabajo realizar un proceso de extracción por solventes para separar el zinc; seguido de un proceso de electrorrecuperación [4].

2.3 Procesos Hidrometalúrgicos

Los procesos hidrometalúrgicos tienen por objeto disolver selectivamente al zinc dejando un residuo rico en hierro que pueda regresarse al proceso siderúrgico. La solución de zinc se pasa a una etapa de purificación previa al proceso de electrólisis. La fracción soluble de los elementos halógenos del PHAE se puede eliminar mediante un lavado como ya se demostró con el producto calcinado [4].

¹Son las siglas del Instituto Mexicano de Investigaciones Siderúrgicas

Los procesos hidrometalúrgicos son variados en sus características pero pueden clasificarse según los tipos de solución utilizada en:

Ácidos : sulfúrico [4, 6, 10] y clorhídrico [11, 12] y.

Básicos : amoníaco [14, 13] y con sosa [15, 19].

El proceso cáustico se ha probado a escala piloto, con una recuperación de zinc de entre un 70 % y un 90 % así como de 35 % a 65 % de plomo. De este modo el producto de la electrólisis de zinc es de 96 % de pureza [14].

La compañía AMAX desarrolló un proceso basado en la ruta sulfúrica [6], muy similar al proceso industrial de extracción de zinc. Los polvos se someten a una lixiviación doble y el hierro se precipita como hematita, la cual es fácilmente filtrable y retornable al proceso siderúrgico [6].

Las ventajas de los procesos hidrometalúrgicos son su bajo consumo energético, no requieren coque o carbón y pueden ser muy selectivos para disolver al zinc. Además, la vía de extracción industrial del zinc es esencialmente hidrometalúrgica, es decir, los procesos de purificación de electrolitos y la electrólisis del zinc se conocen muy bien.

Los procesos hidrometalúrgicos pueden tomar ventaja de la fineza de los polvos; ya que en materiales pulverizados se tiene una gran área superficial disponible para reaccionar. También se puede aprovechar la compatibilidad natural del proceso de lavado y de la lixiviación.

Los procesos pirometalúrgicos no son capaces de eliminar los elementos halógenos [4], que son muy nocivos para el proceso electrolítico. Por estas razones se presume que el proceso pirometalúrgico de concentración de óxido de zinc podría no ser necesario; dado que se tiene que recurrir inevitablemente al proceso hidrometalúrgico, para la eliminación de los elementos halógenos [4].

2.3.1 Electrorrecuperación industrial de zinc

El proceso de electrorrecuperación de zinc es muy susceptible a la presencia de impurezas. Por lo que se deben remover las impurezas importantes restantes (después de la lixiviación de la calcina de zinc) que son cobre y cadmio; y cantidades menores de cobalto, níquel, germanio, arsénico y antimonio. Los procesos de purificación se efectúan con gran cuidado ya que hasta cantidades pequeñas de impurezas tienen un efecto muy perjudicial [43].

Un contenido de hierro mayor de 20 a 30 mgpl², hace disminuir la eficiencia de la corriente. El cobre por arriba de 10 mgpl contribuye a la corrosión catódica y acentúa el efecto del arsénico y el antimonio. Un mgpl de arsénico ocasiona depósitos catódicos rugosos y 1 mgpl de antimonio origina la formación de salientes en el cátodo y baja la eficiencia de la corriente. Concentraciones de 1 mgpl de cobalto producen agujeros de corrosión en el zinc depositado y baja la eficiencia de la corriente. Finalmente, el cadmio se codeposita con el zinc y lo contamina [43].

Por estas razones en este trabajo, se procede a realizar diversas purificaciones antes de preparar un electrolito adecuado. Uno de los procesos comúnmente utilizados para purificar soluciones es el de extracción por solventes.

2.4 Sonoquímica

2.4.1 Introducción

La sonoquímica estudia los efectos químicos obtenidos en una reacción bajo la influencia de ondas ultrasónicas [33]. El sonido audible tiene una frecuencia que oscila entre los 10 y 18 KHz y su contenido de energía es bajo, por lo que no provoca efectos en la reactividad química. Por el contrario, el ultrasonido cuyas frecuencias están en el rango de 25 KHz a 2 MHz, tiene una influencia considerable sobre muchas reacciones químicas [33].

La ciencia del ultrasonido puede ser dividida en dos grandes áreas [33]:

- Ultrasonido de alta potencia
- Ultrasonido de baja potencia

Los estudios de los efectos ultrasónicos de alta potencia están dirigidos a provocar efectos permanentes mediante cambios físicos o químicos del material. Para lograrlo se necesita una densidad de potencia en el intervalo de uno a miles de $\frac{W}{cm^2}$ [33].

Esta energía produce cavitación y microvaporización dentro de los líquidos, calentamiento y fatiga en sólidos y efectos de inestabilidad en las interfaces líquido-líquido y líquido-gas [33].

²Se usa mgpl para indicar miligramos por litro de solución

Ultrasonido con niveles de potencia de alrededor de miliwatts o menos se usa en muchos campos de la ciencia. En la ingeniería y medicina se aprovechan sus efectos no destructivos para pruebas de diagnóstico técnico [33].

En este campo de los ensayos no destructivos se encuentran las aplicaciones médicas para el diagnóstico e inspección de un feto durante el embarazo. Así mismo, en la ingeniería se aplica para la inspección de materiales y la medición de espesores, etc., [34].

2.4.2 Origen de los Efectos Ultrasónicos

El curso de las reacciones químicas dentro de un campo ultrasónico están íntimamente relacionadas con los fenómenos de cavitación [33]. Por cavitación se entiende la formación de cavidades en un líquido y su subsecuente colapsado. Esto genera localizadamente temperaturas elevadas del orden de los 10,000 °K y presiones que pueden ser superiores a las 1,000 atmósferas [33].

La cavitación acústica involucra tres etapas:

- Nucleación
- Crecimiento del bulbo ; y si las condiciones son extremas
- Implosión violenta

Durante la cavitación se pueden formar dos tipos de bulbos: [33]

Bulbos de vida corta : que pueden variar en tamaño y posteriormente terminar colapsándose violenta y rápidamente.

Bulbos estables : que pueden oscilar durante mucho tiempo con algunos cambios en tamaño que fluctúan alrededor del diámetro de equilibrio pero que también pueden crecer en tamaño y finalmente colapsarse.

Generalmente se supone que los bulbos de vida transitoria son los responsables de los efectos sonoquímicos. Cuando el ultrasonido pasa a través de un líquido, dentro del cual está presente también un sólido puede ocurrir una cavitación transitoria suave y tiene lugar una implosión no tan fuerte. En cambio, si el ultrasonido es dirigido directamente sobre la superficie del sólido, el efecto resultante es una erosión localizada sobre el sólido [33].

El ultrasonido es también promotor de los movimientos rápidos de las moléculas del fluido por medio de la variación en la presión sónica que mantiene al solvente bajo presión negativa y compresión [33].

Adicionalmente, la microvaporización es promovida por la entrada de una gran cantidad de energía vibracional en un volumen muy pequeño, el cual puede o no estar asociado a una cantidad muy pequeña de calor. Esto mejora el transporte de masa entre la fase líquida y la superficie sólida. De este modo se proporciona una mejora adicional en la rapidez de la reacción observada en tales casos [33].

El ultrasonido provoca una interacción única entre la materia y la energía. En tan sólo unos cuantos microsegundos se puede producir en el líquido un calentamiento intenso localizado de alrededor de 5,500 °C. Así, el ultrasonido abre un gran campo para el estudio de las reacciones químicas. Por ejemplo, la irradiación ultrasónica puede incrementar el poder reactivo de los metales hasta en 10,000 veces, pudiendo llevar a las partículas metálicas a velocidades tales que se podrían fundir en el momento de la colisión [33].

2.4.3 Cavitación en el líquido

Los efectos químicos del ultrasonido se derivan de los fenómenos físicos de la cavitación acústica [33]; es decir la creación, el crecimiento y la implosión o colapso de los bulbos en el líquido. Si el campo sónico en el líquido es lo suficientemente intenso, se formarán pequeñas burbujas o bulbos durante el ciclo de expansión [33].

La oscilación del campo sónico provoca el crecimiento y contracción de estos bulbos. Cuando los bulbos han alcanzado un tamaño determinado pueden dar lugar a un colapso implosivo. Puesto que la compresión de un gas genera calor, las implosiones provocan un calor intenso, pero por la vida corta de estas burbujas, el calor es muy localizado [33].

En esencia, la cavitación concentra la energía de las ondas ultrasónicas transformando las bajas densidades de energía en altas densidades dentro de un bulbo de gas durante el colapso [33].

Para que la cavitación ocurra, el campo sónico debe romper la fuerte tensión existente en el líquido superando a las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las moléculas del líquido. Teóricamente se predice que son necesarias más de 1,000 atmósferas de presión acústica negativa para cavitarse líquidos puros. Sin embargo, en la práctica la mayoría de los líquidos puros cavitarse

a presiones menores [33].

Con una densidad energética baja de ultrasonido, las cavidades oscilan en fase con los ciclos de expansión y compresión de las ondas. El área superficial del bulbo es así más grande durante el ciclo de expansión que durante el ciclo de compresión. Además, la cantidad de gas que se difunde hacia dentro o fuera de la cavidad depende del área superficial. La difusión hacia dentro de la cavidad, durante la expansión, es ligeramente mayor que la difusión durante el ciclo de compresión. Consecuentemente en cada ciclo del sonido el bulbo se expande un poco más. Al cabo de muchos ciclos, la cavidad crece ligeramente [33].

El crecimiento de la cavidad puede entrar en resonancia y así absorber eficientemente la energía proveniente del ultrasonido. El tamaño crítico depende principalmente de la frecuencia ultrasónica. A 20 KHz por ejemplo, el tamaño crítico es de aproximadamente 170 nm. Bajo estas condiciones el bulbo puede crecer con cada ciclo del sonido. En contraste, a altas intensidades ultrasónicas, la cavidad puede expandirse tan rápidamente durante el ciclo de presión negativa que el bulbo nunca tiene la oportunidad de reducir su tamaño durante el ciclo positivo de presión. Durante este proceso las cavidades pueden crecer rápidamente en cada ciclo del sonido [33].

Una vez que la cavidad ha experimentado el crecimiento, no puede absorber eficientemente más energía del ultrasonido. Sin este suministro de energía, la cavidad no puede mantenerse por más tiempo por sí sola. Entonces el líquido presiona hacia adentro y la cavidad implosiona [33].

La dinámica de colapso del bulbo depende también de la ubicación del bulbo. La cavitación en un líquido homogéneo y la cavitación cerca de la superficie de un sólido difieren grandemente [33].

Cuando ocurre la cavitación en un líquido homogéneo, la compresión es tan rápida que el colapso es casi adiabático. El tiempo es insuficiente como para que ocurra un transporte térmico y como resultado se produce una elevada temperatura localizada. El tiempo de vida estimado es de unos cuantos microsegundos y presiones de miles de atmósferas. Esto puede alterar las reacciones químicas homogéneas en el líquido. Tales colapsos generan ondas de choque las cuales se propagan a través del líquido [33].

Por otro lado, estos efectos de cavitación producen microcorrientes de líquido alrededor de las partículas sólidas, destruyendo así las capas límites difusivas y capas de productos, además de favorecer reacciones secundarias [33].

2.4.4 Parámetros que afectan la cavitación

A pesar de la gran cantidad de publicaciones en el campo de la sonoquímica, únicamente un número relativamente pequeño de publicaciones reportan la influencia de las condiciones de la reacción sobre el porcentaje y/o rendimiento de las reacciones químicas. Esto es algo sorprendente dado que es bien sabido que los parámetros externos tienen una gran influencia en la cavitación, puesto que ésta es necesaria para inducir las reacciones sonoquímicas. De aquí que los factores que influyen en la cavitación deben ser bien conocidos. Contando con estos conocimientos, debería ser fácil la selección de las condiciones experimentales tales que los efectos sonoquímicos sean aplicados al máximo [33].

Los parámetros que influyen sobre el campo ultrasónico son:

- Frecuencia.
- Viscosidad del solvente.
- Tensión superficial del solvente.
- Presión de vapor del solvente.
- Temperatura.
- Burbujas de gas.
- Presión externa aplicada.
- Intensidad.
- Distancia y orientación respecto al generador ultrasónico.
- Medios a través de los cuales se transmite.

Frecuencia

Conforme se incrementa la frecuencia de irradiación, el fluido se expande y esto trae como consecuencias:

- (a) Será necesario incrementar la amplitud de irradiación (potencia) para mantener una cantidad equivalente de cavitación en el sistema. En otras palabras, más potencia se requiere a una alta frecuencia si se quieren mantener los mismos efectos de cavitación [33].
- (b) Cuando la frecuencia del ultrasonido es incrementada hacia la región de los megahertz, la producción de la cavitación en los líquidos decrece. La explicación más simple en términos cualitativos es que a muy altas frecuencias, donde los ciclos de expansión (y compresión) se vuelven extremadamente cortos, los tiempos finitos requeridos para el ciclo de expansión se vuelven demasiado cortos como para permitir que las moléculas se separen suficientemente para generar una burbuja. Sin embargo, debe reconocerse que los transductores que operan a estas altas frecuencias no son mecánicamente capaces de generar un poder ultrasonico muy grande [33].

Viscosidad del solvente

La formación de huecos o microburbujas (cavitación) llenas de vapor en un líquido requiere que la presión negativa en la región de expansión venza las fuerzas naturales de cohesión que actúan dentro del líquido. Por lo tanto, esto lleva a que la cavitación muestre una mayor dificultad de producirse en líquidos viscosos donde semejantes fuerzas son grandes [33].

Tensión superficial del solvente

Aunque se espera que empleando solventes con baja tensión superficial se pudiera disminuir el umbral de la cavitación. Esto no es una relación simple, pero en algunas soluciones acuosas la adición de un surfactante ha facilitado la cavitación [33].

Presión de vapor del solvente

Es difícil inducir la cavitación en un solvente de baja presión de vapor, por lo que, para facilitar la cavitación se requiere de solventes más volátiles. Desgraciadamente, cuando se usa un solvente muy volátil, más vapor entra en la burbuja de cavitación durante su formación, y el colapso de la burbuja se amortigua y es menos violento [33].

Temperatura

Incrementando la temperatura del líquido, se elevará la presión de vapor del medio y ésto conduce a facilitar la cavitación, pero el colapso es menos violento que en el caso anterior. Un factor adicional, el cual debe considerarse, es que a elevadas temperaturas cercanas al punto de ebullición, un gran número de burbujas de cavitación se generan concurrentemente. Estas burbujas actuarán como un obstáculo a la transmisión del sonido y amortiguan la energía ultrasónica efectiva del generador que entra al medio líquido. Por lo tanto, si se sonifica un líquido hasta el punto de ebullición, no se debe esperar la obtención de grandes efectos sonoquímicos [33].

Burbujas de gas

Ya se refirió que la presencia de gases disueltos o pequeñas burbujas de un gas en un fluido pueden actuar como núcleos para la cavitación. Así, el inicio de la cavitación sónica puede ser relativamente fácil, pero conforme el gas es removido, la cavitación llega a ser más difícil. Algunos investigadores deliberadamente burbujearon gas durante una reacción sonoquímica con objeto de mantener la cavitación uniforme [33].

De acuerdo con la teoría, la energía desarrollada durante el colapso de las burbujas llenas de gas será muy grande para gases que tienen un cociente grande de calores específicos. Por esta razón los gases monoatómicos (He, Ar, Ne) se usan en preferencia a los diatómicos [33].

Incrementando el contenido de un gas en un líquido, conduce no únicamente a una mayor facilidad de cavitación, sino también hacia una disminución en la intensidad de la onda de choque liberada durante el colapso de la burbuja. Si el gas usado es soluble, ésto también proveerá un gran número de núcleos en el solvente. A mayor solubilidad del gas, mayor será la cantidad de gas que penetra dentro de la burbuja de cavitación y más pequeña la intensidad de la onda de choque creada durante el colapso de la burbuja. Un factor adicional que reduce la intensidad del colapso puede ser que sea más soluble el gas, es más probable la redisolución del gas en el medio durante la fase de compresión del ciclo acústico [33].

Presión externa aplicada

Incrementando la presión externa causará que una mayor cantidad de energía ultrasónica sea requerida para inducir la cavitación (se requiere una presión de expansión mayor). Más importantemente, elevando la presión externa dará origen a una mayor intensidad de colapso cavitacional y consecuentemente un efecto sonoquímico aumentado [33].

Intensidad

La intensidad de sonicación está directamente relacionada a la amplitud de vibración de la fuente ultrasónica. En general, un incremento en la intensidad promoverá un incremento en los efectos sonoquímicos, pero la energía ultrasónica que entra en el sistema no puede incrementarse indefinidamente, por tres razones [33]:

- a) El transductor usado en la sonicación eventualmente podrá destruirse, debido a que los cambios dimensionales en el mismo pueden eventualmente fatigarlo.
- b) A una amplitud vibracional alta, la fuente de ultrasonido no puede mantener contacto con el líquido a lo largo del ciclo completo. Esto se reconoce como desacoplamiento y resulta en una gran pérdida de eficiencia de la transferencia de potencia de la fuente al medio.
- c) Cuando una gran cantidad de potencia ultrasónica entra al sistema, un gran número de burbujas de cavitación se generan en la solución. Muchas de éstas coalescerán formando burbujas más grandes y estables. Esto interfiere con el paso de la energía ultrasónica a través del líquido, y también elimina muchas burbujas pequeñas, las cuales podrían colapsarse para producir efectos sonoquímicos.

2.5 Reacciones en sistemas líquido-líquido

Un problema con relación a la síntesis que involucran líquidos inmiscibles (por ejemplo: mezclas acuoso-orgánicas), es que los reactivos están disueltos en diferentes fases. La reacción entre estas dos especies puede ocurrir únicamente en la región de la intercara de los líquidos y ésto suele ser un

proceso muy lento. La sonicación puede ser usada para producir emulsiones muy finas a partir de líquidos inmiscibles. Esto es posible debido al colapso cavitacional en o cerca de la intercara que destruye a ésta e impele chorros de un líquido hacia dentro del otro para formar la emulsión [33].

El químico de síntesis inducirá reacciones entre especies disueltas en líquidos inmiscibles mediante el uso de un catalizador de transferencia entre fases³, el cual puede juntar a ambos reactantes dentro de una fase, usualmente la orgánica [33].

La sonicación de líquidos inmiscibles genera emulsiones extremadamente finas creándose áreas de contacto interfacial muy grandes entre los líquidos, y un correspondiente incremento dramático en la reactividad entre las especies disueltas en los líquidos separados. Este efecto puede usarse ya sea para reemplazar la necesidad de un PTC o para reducir drásticamente la cantidad requerida de éste. Esto ha sido aprovechado cuando se utilizó la sonicación [32] para acelerar la extracción del galio con Kelex 100.

2.5.1 Sistema de extracción líquido-líquido

La extracción con disolventes en medio líquido es la transferencia de un soluto de una fase líquida a otra donde los dos disolventes son casi inmiscibles cuando no tienen el soluto. Ya que las dos fases son líquidas, a la etapa de contacto íntimo en la cual se efectúa la transferencia de masa, deberá seguir una etapa en la que se separen las dos fases líquidas, usualmente, mediante decantación debido a las diferencias de densidad, hasta aquí las dos fases entran en contacto, a fin de transferir el material de una fase a la otra. Estas operaciones pueden efectuarse isotérmicamente [35].

Los sistemas de dos fases se encuentran en muchos procesos de la metalurgia química. Los sistemas isotérmicos de dos fases siguen en complejidad a los sistemas isotérmicos de una fase. El análisis siguiente se basa en la ley de la conservación de la masa. También, se aplican los conceptos de velocidad de transferencia entre fases, y el equilibrio entre fases. Para clasificar y simplificar el análisis, sólo se considerarán los procesos en que se ponen en contacto dos fases fluidas a fin de que se efectúe una transferencia de masa entre éstas [35].

Un proceso intermitente es aquel en el que durante la operación, no existe

³Sus siglas son: PTC, por provenir de *phase transfer catalyst*

flujo de entrada ni de salida al sistema, este es un sistema útil y conveniente para obtener información experimental. Un sistema intermitente de dos fases es aquel en el cual en el tiempo $t = 0$ se ponen en contacto dos fases, y se dejan reaccionar entre sí durante un tiempo especificado, de tal manera que puedan obtenerse datos [35]. Por lo que se usa en este trabajo

Se supone que el reactor es idealmente agitado y que las dos fases están en contacto íntimo. Una fase se encuentra distribuida en forma uniforme en la otra. En la práctica, es esencial que el sistema intermitente de dos fases tenga esta característica para simplificar el análisis y, por lo tanto, obtener una descripción del comportamiento físico. Una mezcla o agitación adecuada también asegura que la concentración de todas las especies sea la misma en toda la fase [35].

El balance de materia se hace en términos de masa. Las concentraciones se medirán en unidades de masa. Dado que los cambios de densidad en las dos fases no son apreciables, el balance se puede realizar usando los volúmenes de las fases. Arbitrariamente, se designará una fase como la *fase continua* y la otra como la *dispersa*.

La relación de equilibrio se denomina ley de Nernst [35]. Cuando el coeficiente de distribución M es una constante, entonces el sistema se considera como ideal. Para determinar el coeficiente de distribución, se agrega una cantidad conocida de soluto A a los dos disolventes, el sistema se mezcla totalmente, y se permite que alcance el equilibrio. Las fases se separaran y la cantidad de A que haya en cada una de éstas se cuantifica mediante un método analítico adecuado [35].

Por lo general, las mediciones cinéticas usando experimentos intermitentes de transferencia de masa son bastante difíciles de llevar a cabo. Esto sucede porque el equilibrio se alcanza con demasiada rapidez siendo difícil obtener datos confiables. Esto no sólo se debe a la rápida aproximación al equilibrio; sino también porque a menudo la presencia de las dos fases en contacto íntimo incrementa en forma considerable los problemas de muestreo y cuantía [35].

2.5.2 Aspectos cinéticos de la extracción

Mecanismos participantes

En el estudio de la cinética de los procesos extractivos los mecanismos físico-químicos desempeña un papel importante en la dilucidación de los procesos

y el estudio de las reacciones químicas en disolución. La cinética de la extracción líquido-líquido depende de las etapas físico-químicas que, secuencialmente ocurren en esta técnica separativa. (La etapa más lenta será la que controle el proceso). Puede considerarse que la velocidad global con que se alcanza el equilibrio es la suma de las velocidades con que transcurren las tres principales etapas del proceso [34]:

- a) Transporte dentro de las fases hasta la intercara. Una parte esencial del proceso extractivo es el transporte dentro de cada fase para que se pueda establecer el equilibrio dinámico.
- b) Transferencia de materia entre las dos fases. Esta transferencia se hace a través de una intercara que no debe suponerse como una superficie teórica de espesor nulo; sino que se trata de una superficie irregular -si hay agitación-, y tridimensional.
- c) Reacción química. Hay que tener en cuenta que el soluto puede estar en diversas formas en las dos fases y que pueden ocurrir una o varias reacciones químicas inherentes al sistema extractivo de tal manera que constituyen una etapa previa o posterior al proceso de separación en sí. Si estas reacciones son lentas, influyen notablemente en la velocidad global de extracción.

Además, pueden existir otros dos tipos de mecanismos participantes en el proceso de extracción:

1. Interacciones: soluto-solvente, esto es, procesos de deshidratación y solvatación.
2. Reacciones químicas: ácido-base, formación de complejos o asociaciones, redox, polimerización, etc.

De acuerdo con el comportamiento del soluto en el sistema, caben dos posibilidades:

1. Que el soluto esté en la misma forma química en ambas fases, o
2. Que hayan ocurrido una o varias reacciones químicas en el curso de la extracción, además de los fenómenos de deshidratación y solvatación.

Si cualquiera de estos procesos es lento, será el tendente a controlar la cinética extractiva [34].

Influencia de la agitación

En ciertos sistemas extractivos se ha comprobado que la velocidad de extracción aumenta a medida que se incrementa el tiempo y la "agresividad" de la agitación hasta un punto en que es independiente de esta variable y pasa a depender de otras variables tales como la concentración de las especies que intervienen en el proceso de distribución, el pH, etc [34].

La agitación manual o mecánica es un factor experimental que permite acelerar claramente el transporte de materia y minimizar la influencia de este mecanismo en la velocidad global de la extracción líquido-líquido. La agitación origina algunos efectos que incrementan la velocidad del proceso, entre los cuales se pueden mencionar:

- a) Aumenta las difusiones de remolino.
- b) Incrementa el área de la doble capa.
- c) Acelera el movimiento relativo entre las fases.
- d) Permite la existencia de las turbulencias interfaciales.

No obstante, no siempre se cumple la premisa "a mayor velocidad de agitación, mayor velocidad de extracción". Después de un determinado nivel de agitación no se consigue mejorar ninguno de los efectos anteriores, sino que sólo se logra un movimiento de conjunto del sistema que no conduce a nada [34].

Generalizaciones respecto a la velocidad de extracción

1. La extracción de especies por formación de pares iónicos es casi siempre rápida.
2. Sólo en contados casos esta velocidad es lenta. Esto ocurre generalmente en la extracción de quelatos metálicos.
3. La concentración de catión metálico y de ligando en la fase orgánica influye en la velocidad de extracción.
4. La presencia de agentes enmascarantes, puede disminuir la velocidad de extracción de los quelatos metálicos.

5. La presencia de ciertos ligandos puede favorecer la cinética de la extracción en casos especiales.
6. El solvente orgánico inmisible desempeña a veces un papel importante en la cinética extractiva, de tal manera que se consiguen importantes diferencias de velocidades, según el solvente empleado.
7. El pH afecta a la velocidad de extracción en un número reducido de casos, su influencia es distinta según el sistema.
8. La temperatura ejerce generalmente una influencia positiva sobre la velocidad de extracción [34].

2.5.3 Extracción de un catión metálico

La extracción de un catión metálico por formación de un quelato a partir de disoluciones orgánicas del ligando ocurre en cuatro etapas. Si una de ellas es lenta, puede ser la controlante de la velocidad del proceso de extracción [34].

1. Transferencia del ligando a la fase acuosa.

No es un proceso lento en la mayoría de los casos. No obstante, las diferentes velocidades de extracción encontradas cuando se extrae un mismo quelato en diferentes disolventes puede atribuirse en algunos casos a esta etapa. Por lo tanto, cuanto más soluble sea el metal en la fase orgánica, menor será la velocidad de extracción del quelato correspondiente.

2. La disociación del extractante en fase acuosa.

Esta etapa es siempre rápida, y prácticamente en ningún caso es controlante de la velocidad del proceso. Sólo con extractantes especiales puede ser importante, lo que reflejará la influencia positiva del pH en la velocidad de extracción.

3. La reacción entre el catión metálico complejado y el ligando.

Es casi siempre la etapa crítica del proceso extractivo cuando éste es lento. En realidad, se trata de una reacción de sustitución sucesiva de ligandos o de desplazamiento. En varios casos de extracción lenta de quelatos, es la velocidad de sustitución de moléculas de agua en la esfera

de coordinación del ion metálico, la causa principal de una velocidad de extracción lenta. Cuando esta velocidad es alta, este aspecto no afecta al proceso extractivo. El pH de la disolución acuosa puede tener influencia negativa decisiva en la velocidad de extracción de cationes metálicos que tengan tendencia a hidrolizarse o a polimerizarse. La concentración del ligando extractante es también una variable decisiva, ya que en la mayoría de los sistemas lentos conocidos, un aumento de la concentración del mismo acarreará invariablemente un aumento en la velocidad de extracción, ya que se favorece el desplazamiento de los equilibrios sucesivos de formación del quelato extraíble.

4. La extracción del quelato. No es una etapa lenta más que en un número reducidísimo de casos, en los que procesos de solvatación son los controlantes de la velocidad [34].

2.6 Técnicas de extracción

Existen básicamente tres tipos de técnicas.

1. Técnicas estáticas.

Un ejemplo de las mismas es la celda estática de Hahn, en la que las dos fases se sitúan con gran meticulosidad para evitar turbulencias. Mediante una técnica fotométrica de registro continuo se siguen las transferencias en función del tiempo. Cada experimento puede durar de uno a varios días. Los gradientes de concentración originados constituyen el fundamento de esta metodología. Tiene una finalidad eminentemente teórica.

2. Técnicas semi-dinámicas.

Son técnicas encaminadas a conseguir una agitación moderada de las fases, pero manteniendo constante y, por tanto, controlable y medible el área de la intercara. Se reduce la influencia de la difusión de remolino ya que el proceso depende fundamentalmente de la difusión en la película. Están especialmente diseñadas para el estudio de reacciones interfaciales. Existen dos tipos de metodologías:

- a) La celda de Lewis y,

b) El método de goteo.

3. Técnicas dinámicas.

De las metodologías anteriores ninguna se acerca a la realidad experimental, es decir, la formación de una intercara discontinua mediante la agitación vigorosa (emulsión). Los procedimientos anteriores tienen una agitación muy moderada y, por tanto, es posible la contribución de efectos de difusión, que en las técnicas dinámicas se anulan. Estas técnicas dinámicas consisten básicamente en:

1. Mezclar las fases con gran precaución para evitar turbulencias y con gran rapidez para evitar un tiempo muerto de contacto.
2. Agitar vigorosamente ambas fases, con un control de tiempo estricto.
3. Sacar del sistema a intervalos regulares de tiempo una porción de la emulsión, para proceder inmediatamente a la separación de las fases y análisis de una de ellas o en su caso ambas.

Esta técnica de estudio cinético puede desarrollarse mediante el sistema automático Akufve [34], pero su velocidad de agitación puede no ser la adecuada.

Freiser ha puesto a punto, recientemente una modalidad de esta técnica dinámica usando un matraz de Morton con tres bocas. Por la central se inserta un agitador de alta velocidad de 0 a 20 000 rpm. Por la apertura izquierda se introduce una corriente de nitrógeno a presión cuando así se desea. Por la apertura derecha se introduce un tubo que está sumergido en la emulsión y cuya salida va directamente conectada con un tubo de centrifuga. Cuando ambas fases están dentro del matraz, se inicia la agitación al mismo tiempo que se pone en marcha el cronómetro. A intervalos de tiempo regulares (0.5 a 2 minutos) se introduce una corriente de nitrógeno que hace purgar de 5 a 10 ml de la emulsión que llena el tubo de la centrifuga. En unos pocos segundos se separan las fases y se mide la concentración de la especie que sirve de parámetro de control del sistema extractivo. Una modificación de esta técnica, consiste simplemente en sustituir el sistema de purga gaseosa por una jeringa, que es la que "saca" una porción de la emulsión a intervalos regulares de tiempo [34].

2.6.1 Fases del sistema

Fase orgánica. Es la fase que, en contacto con la acuosa, permite la separación de los solutos sometidos al proceso de extracción. Según la nomenclatura de la I.U.P.A.C., es el extractante. Normalmente es un líquido orgánico no miscible con el agua, no disociante e inerte, en él se disuelven fácilmente sustancias orgánicas no ionizadas, sustancias inorgánicas covalentes, pares iónicos, quelatos metálicos, etc. Consta de varias sustancias que son [34]:

El agente extractivo,

el diluyente y

un modificador.

- El agente extractivo: es la sustancia activada de la fase orgánica responsable principal de la transferencia del soluto de la fase acuosa. Realiza la formación del quelato, la solvatación, la formación de aductos, previa a la extracción. Cuando la fase orgánica tiene composición única, el solvente inmisible ejerce esta misión. A veces se usan mezclas de extractantes, que, en general, tienen ventajas respecto al uso de un único extractante.

La concentración del agente extractivo en la fase orgánica es un dato importante. Debe expresarse de la siguiente forma: en peso o volumen (a temperatura constante) del extractante que se diluye a un volumen final fijo.

- El diluyente: es un líquido orgánico inmisible que contiene el agente extractante, y que generalmente tiene un papel inerte en la extracción, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos se usan mucho para estos fines.
- Un modificador: es una sustancia disuelta en la fase orgánica que produce mejores propiedades del extractante:

1. Mejorando la solubilidad del agente extractante.
2. Supera sus propiedades interfaciales (surfactantes).
3. Ejerce un efecto sinérgico en la extracción.

4. Debe delimitarse su concentración, (un exceso altera el proceso).

Otras características de la fase orgánica son:

- La volatilidad, puede modificar las concentraciones.
- La densidad, respecto a la fase acuosa, que condiciona la técnica de separación final de las fases.

Características del solvente. La principal característica que debe poseer un solvente orgánico para su empleo en un proceso de extracción líquido-líquido es su baja solubilidad y reactividad con el agua. Adicionalmente son aconsejables otras propiedades tales como: [3f]

- a) Su punto de ebullición no debe ser excesivamente bajo.
- b) Tener moderada presión de vapor y viscosidad.
- c) Una densidad adecuada para originar una correcta separación de fases.
- d) Poseer baja tendencia a formar emulsiones.
- e) Presentar una alta estabilidad química.
- f) Preferiblemente no poseer carácter tóxico.

Desde el primer punto de vista, la solubilidad en el agua es un factor muy importante. En algunos casos, esta solubilidad viene influenciada por otras variables, como puede ser la fuerza iónica de la propia disolución acuosa. La presión de vapor y el punto de ebullición del disolvente orgánico afectan considerablemente al proceso de extracción líquido-líquido. Si esta presión de vapor es baja a temperatura ambiente, existe la posibilidad de inflamación de este disolvente, así como posibles pérdidas del mismo por volatilización durante el proceso de distribución. La densidad del disolvente es otro parámetro importante a considerar, ya que, de ser posible, ésta debe ser superior a la del agua. Por lo general, se favorece la separación de las fases, disminuye notablemente la humedad de la fase orgánica tras el proceso de extracción y se reduce la complejidad de la técnica experimental en un proceso de extracción múltiple. La viscosidad influye de modo considerable sobre dos factores importantes del proceso de distribución líquido-líquido: agitación y separación de fases [34].

Clasificación de solventes. Son varios los criterios utilizados en la bibliografía para establecer las distintas clasificaciones de los solventes orgánicos:

- a) Atendiendo a su carácter polar o no polar.
- b) De acuerdo con su poder de solvatación.

El término polar se encuentra directamente relacionado con la constante dieléctrica del propio disolvente, aunque a veces diferencias significativas en este parámetro para diversos disolventes no implican un comportamiento diferente de los mismos en un proceso de extracción líquido-líquido. Dentro de este grupo de solventes podemos encuadrar a los alcoholes, ya que, debido al grupo -OH que poseen, se comportan de forma similar al agua. Su solubilidad disminuye generalmente a medida que aumenta la ramificación en la cadena. Estos disolventes son adecuados para la extracción de pares iónicos. Los ésteres de ácidos grasos y alcoholes alifáticos son en algunos casos más efectivos para la extracción de los quelatos metálicos que otros disolventes polares; no obstante, presentan el inconveniente de su gran tendencia a la hidrólisis en disolución ácida. Otros disolventes polares, como los nitrogenados (nitrobenzono y nitrometano), son muy adecuados para la extracción de pares iónicos, dada su baja solubilidad en agua y su alta constante dieléctrica [34].

Dentro de los disolventes apolares, los hidrocarburos son el ejemplo más característico; se utilizan generalmente como diluyentes de agentes, y su interacción con los solutos extraídos es mínima. Dentro de los hidrocarburos alifáticos los más empleados son el n-hexano y el ciclohexano, o bien mezclas denominadas éter de petróleo, ligroína y queroseno. Los aromáticos más utilizados son el benceno, el tolueno y los xilenos. Los disolventes clorados, como el tetracloruro de carbono y el cloroformo, en general, también poseen un carácter marcadamente polar, dada su capacidad de formación de puentes de hidrógeno [34].

La capacidad de solvatación de un disolvente se fundamenta en la facilidad de interacción del mismo con moléculas de soluto ácidas o básicas. Estos disolventes suelen denominarse "anfipróticos ácidos o básicos", de acuerdo con su naturaleza. En general, la capacidad de solvatación se incrementa con la basicidad del mismo.

Las cetonas presentan una gran capacidad de solvatación generada por el carácter básico de su átomo de oxígeno y además poseen una gran estabilidad química y baja solubilidad en agua. La más utilizada en procesos de extracción líquido-líquido es la metil-isobutil-cetona (MIKB). Estos solventes se emplean para la extracción de haluros, nitratos y otras sales metálicas y como solventes para extractantes de especies metálicas por formación de quelatos. En ocasiones, originan la formación de aductos con los quelatos extraídos en la fase orgánica o favorecen considerablemente el proceso de distribución mediante un efecto sinérgico [34].

Los éteres se emplean generalmente para la extracción de haluros y nitratos metálicos en los cuales están implicados procesos de solvatación. Usualmente, su solubilidad en agua se incrementa en un medio ácido mineral.

Desde el segundo punto de vista, la constante dieléctrica del disolvente condiciona los tipos de soluto a extraer. Cuando se trata de distribuir pares iónicos, es apropiado un disolvente que posea una alta constante dieléctrica, y cuando este disolvente se utiliza como diluyente de agentes extractantes, tales como compuestos organo-fosforados, debe poseer una baja constante dieléctrica.

La mayoría de los disolventes utilizados en extracción líquido-líquido no presentan absorción en la zona del visible del espectro, pero sí lo hacen en la zona del ultravioleta [34].

Extracto. En general, se denomina a la fase orgánica, ya separada del sistema distributivo, que contiene la sustancia extraída de la otra fase (la acuosa generalmente).

Despojo. Se llama despojo o proceso de reextracción, consiste en realizar una nueva distribución entre el extracto y una nueva fase acuosa con otras propiedades (llamada disolución stripping), de tal manera que la sustancia de interés pasa a ésta.

Scrubbing. Se denomina scrubbing o limpieza a un proceso de extracción entre el extracto (o re-extracto), con propiedades especiales (disolución scrubbing) que permita separar las impurezas que acompañan a la sustancia de interés, que no participa en el proceso [34].

Fase acuosa. Además del soluto o mezcla de solutos a separar, la fase acuosa contiene ácidos o bases inorgánicas y a veces sustancias orgánicas que proceden:

- a) De un tratamiento previo (generalmente disolución) a que ha sido sometido la muestra; deben conocerse con exactitud las operaciones realizadas y el tipo de muestra.
- b) De la adición intencionada para favorecer la extractabilidad de un determinado soluto o para impedir la extracción de otros.

Variables de la extracción y despojo

El potencial de hidrógeno. El pH de la disolución acuosa es una variable de gran importancia en el proceso separativo. Debe especificarse este dato, y, en caso de zona de gran acidez, es preciso fijar la concentración del ácido empleado. Generalmente se usan disoluciones reguladoras de composición fija. La influencia del pH es especialmente importante en la extracción de los quelatos metálicos [34].

Relación de fases. La relación de fases (volumen de fase orgánica en relación con el de la fase acuosa) es a menudo de unidad, pero es preciso especificarlo. Normalmente la relación oscila entre 0.2 y 5.0, aunque en los casos de concentración de trazas por extracción esta relación es del orden de 0.01 a 0.1 [34].

Intercara. La intercara de esta técnica de separación aumenta con la agitación del sistema que contiene las dos fases. La duración de la misma puede variar entre amplios límites. Lo más normal es que con treinta segundos se consiga el equilibrio de distribución. No obstante, hay algunos ejemplos de cinética lenta. Un factor que debe tenerse en cuenta al establecer el tiempo de agitación es la posibilidad de que algunas sustancias se alteren, si se prolonga excesivamente la misma [34].

Separación. La completa separación de las fases es un objetivo esencial en la extracción. Debe evitarse la formación de emulsiones, que hace tediosa esta separación. Una técnica de extracción es recomendable cuando en menos

de uno o dos minutos se logra la intercara plana y definida entre las fases [34].

Temperatura. La temperatura es un factor importante en cualquier método distributivo, pero en general las técnicas de extracción no se modifican sustancialmente entre 18 °C y 30 °C, que es el margen normal de la temperatura ambiente en el laboratorio. Los útiles necesarios para llevar a cabo la extracción a temperatura constante mediante un sistema de termostatación es complicado y poco frecuente [34].

2.7 Extracción de zinc en el laboratorio

La extracción líquido-líquido se emplea profusamente a escala de laboratorio con distintas finalidades, como son:

1. Como técnica de concentración de trazas.
2. Con fines separativos.
3. Para facilitar la determinación analítica.
4. Como técnica de preparación y purificación de reactivos.
5. Como técnica de determinación de constantes que rigen sistemas químicos [34].

La extracción por solventes es un proceso que se basa en la separación selectiva y sirve para aislar y concentrar metales que están en solución acuosa, con la ayuda de un solvente orgánico inmisible. El procedimiento es barato y tiene gran importancia industrial en la hidrometalurgia.

Una solución acuosa con una baja concentración del metal de interés y disuelto con otros metales es mezclada con un solvente orgánico conteniendo un extractante selectivo para dicho metal, éste reacciona con el reactivo formando un compuesto químico que es más soluble en la fase orgánica y consecuentemente es extraído dentro de la solución orgánica.

En orden de recuperar el metal extraído, el solvente orgánico es mezclado con una solución acuosa; que lo despoja del metal de interés, estando verdaderamente recuperado en la "nueva" solución acuosa en una forma pura,

que servirá como materia prima para el siguiente paso del proyecto total que es la cementación y posteriormente la electrorrecuperación electrolítica.

La velocidad de la reacción puede expresarse en términos de la rapidez de variación con respecto al tiempo, de la concentración de cualquiera de las sustancias involucradas en la extracción, o como la disminución en la concentración de zinc en la fase acuosa durante la extracción con respecto al tiempo o como el aumento de la concentración de zinc en la fase orgánica durante la extracción, en función del tiempo. En general, la velocidad de cualquier reacción es una función de las concentraciones de todos los reaccionantes y de todos los productos.

Se puede considerar que el número de métodos para seguir una reacción con respecto al tiempo es muy grande, así como la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas es altamente sensible a la temperatura, por eso el reactor de reacción debe mantenerse con baño termostático, de manera que la temperatura siempre permanezca constante.

No importa la propiedad que se escoja para medir, los datos deben, en última instancia, traducirse a variaciones de concentración de los reaccionantes o productos en función del tiempo. La concentración de cualquier reaccionante disminuye desde un valor inicial hasta el de equilibrio y la concentración de cualquier producto aumenta desde su valor inicial que generalmente es cero, hasta el del equilibrio.

Si se tiene cuidado en especificar respecto a qué especie de la reacción se define la concentración o el porcentaje de extracción y mientras nos mantengamos sobre el mismo criterio, no habrá dificultad para entender y aplicar los resultados obtenidos. Una posibilidad atractiva consistiría en escribir la reacción y definir la constante de velocidad en términos del desarrollo por unidad de volumen. Al emplear este método, la constante de velocidad queda completamente definida, una vez escrita la ecuación química balanceada.

Si se trata de medir la velocidad de una reacción química muy rápida por métodos tradicionales, es evidente que el tiempo requerido para mezclar los reaccionantes, será un factor restrictivo.

Cualquier método que requiera mezclar los reaccionantes, no puede aplicarse con éxito en reacciones que se llevan a cabo en tiempos menores que el tiempo de mezclado.

2.8 Pruebas factorialmente diseñadas

Diseñar un experimento, simplemente significa planearlo de un modo que se reúna la información que sea pertinente al problema bajo investigación. El diseño de un experimento es, entonces, la secuencia completa de pasos tomados de antemano para asegurar que los datos apropiados se obtendrán de modo que permitan un análisis objetivo que conduzca a deducciones válidas con respecto al problema establecido.

El propósito de cualquier diseño experimental es proporcionar una cantidad máxima de información pertinente al problema bajo investigación. También es importante que el diseño, plan o programa de prueba sea lo más simple posible. Al mismo tiempo, la investigación debería conducirse lo más eficientemente posible. Esto es, debería hacerse todo esfuerzo para ahorrar tiempo, dinero, personal y material experimental. Afortunadamente, la mayoría de los diseños estadísticos simples, no sólo son fáciles de analizar sino que también son eficientes en ambos sentidos, el económico y el estadístico.

Capítulo 3

Procedimientos experimentales

En este capítulo se presentaran los procedimientos experimentales que se emplearon para la extracción de zinc por solventes a partir de una solución lixiviada impura de polvo de horno de arco eléctrico [44]. Estos consisten de tres etapas principales:

- Pruebas preliminares de purificación de la solución y de extracción.
- Pruebas cinéticas de extracción y despojo.
- Diseño factorial de extracción y despojo.

3.1 Pruebas preliminares de purificación y de extracción

3.1.1 Características de la solución lixiviada

El licor recibido de la lixiviación del polvo de horno de arco eléctrico tenía un contenido de zinc de 7.175 %, con una apariencia turbia, mostrando un precipitado de color naranja y una acidez correspondiente a un pH de 2.01.

3.1.2 Eliminación de fierro

Para eliminar el fierro contenido en el licor lixiviado se calentó la solución hasta una temperatura de 85 °C , se agregó polvo de horno de arco eléctrico conteniendo zinc y se llevó a la neutralización hasta un pH de 5.0.

Después se volvió a calentar la solución, se agregó PHAE, bajo las mismas condiciones anteriores pero ahora burbujeando aire, para oxidar completamente al hierro. Se dejó enfriar por 24 horas, se decantó y filtró la solución. Sin embargo, el problema seguía vigente por lo cual se volvió a calentar cuando el aire estaba burbujeando, se le agregó calcina de zinc, se dejó reposar por un día, se decantó y filtró. Para la realización de todas las pruebas se homogeneizó previamente la solución.

3.1.3 Solventes orgánicos

Para la selección del solvente (fase orgánica), inicialmente se colocaron en diferentes reactores muestras de solución lixiviada y se les agregó el extractante CYANEX 272, ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico disuelto en tolueno, posteriormente se probaron nujol y petróleo diáfano como solventes.

En el procedimiento de extracción por solventes en solución acuosa conteniendo el metal de interés, (zinc), con una baja concentración y disuelto también con otros metales, estos son mezclados con un solvente orgánico que contiene el extractante. El metal de interés reacciona con el reactivo formando un compuesto que es más soluble en la fase orgánica y consecuentemente es extraído dentro de la solución orgánica.

Dentro de esta selección de solventes orgánicos lo que se trató de encontrar al usar cada uno de ellos fue el que tuvieran una rápida separación de fases y que las emulsiones que se llegaran a formar se rompieran en el menor tiempo posible.

Subsecuentemente, en orden de recuperar el metal extraído, el solvente orgánico es mezclado con una solución acuosa cuya composición estará dada por el compuesto químico formado entre el metal y el reactivo, es lavado y el metal está verdaderamente recuperado en la "nueva" solución acuosa en una forma pura y listo para ser recuperado por el proceso de electrólisis como un sólido.

Se prepararon soluciones 0.6 M. de CYANEX 272, ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico en tolueno, nujol y petróleo como fases orgánicas extractantes. Además, una solución de 100 % de ácido sulfúrico para usarse en el despojo.

La preparación de las muestras se realizó midiendo los volúmenes de fase orgánica y acuosa por separado, utilizando pipetas volumétricas, colocando cada muestra en su respectivo reactor.

3.1.4 Desarrollo de las pruebas preliminares

Para la extracción, estos volúmenes se calentaron hasta 50 °C, en un baño termostático, se pusieron en contacto durante 5 minutos. Para controlar la extracción, la mezcla se agitó magnéticamente en forma vigorosa, pasado el tiempo se dejaron reposar por otros 5 minutos en embudos de separación, procediendo a separar las dos fases.

La fase acuosa que es la primera que se separa, de acuerdo a su densidad, se analiza mediante absorción atómica. La fase orgánica se vuelve a calentar hasta 50 °C simultáneamente con la solución despojante de ácido sulfúrico.

Para el despojo, se ponen en contacto por 5 minutos con agitación vigorosa. Posteriormente, se coloca la mezcla en un embudo de separación por otros 5 minutos para separar las dos fases. Se analiza la fase acuosa mediante un espectrómetro de absorción atómica, para conocer la concentración de zinc que fue despojada.

Se trató siempre de tener volúmenes inferiores a 100 ml, dado que los reactores de vidrio tenían un volumen total de 250 ml, las relaciones de orgánico-acuoso fueron de volumen a volumen, manejándose un intervalo de 0.1 hasta 5.0 de orgánico-acuoso.

La aplicación de las ondas de ultrasonido se logró en los ensayos de extracción y despojo, utilizando un baño ultrasónico, con tiempos de aplicación de 5 min.

Para el análisis químico de las muestras, se tomaron alícuotas de las soluciones de aproximadamente una parte por millón en un volumen de 100 ml, que posteriormente eran analizadas en un aparato de absorción atómica, mostrando la cantidad de zinc que tenía la solución.

El primer grupo de pruebas de extracción preliminares se realizó utilizando las siguientes condiciones:

3.2 Pruebas cinéticas de extracción

3.2.1 Temperatura

Se tomó una temperatura constante de 50 °C para la realización de las pruebas, con objeto de controlarla se usó agua de recirculación, la cual se calentó por medio de un baño termostático.

Tabla 3.1: Condiciones experimentales de las pruebas preliminares de extracción

Extractante	Cyanex 272 ¹
Concentración de extractante	0.6 M
Diluyente	Tolueno R. A.
Tiempo de extracción	5 minutos
Tiempo de separación	5 minutos
Agitación	Magnética
Temperatura	50 °C
Licor de lixiviación	Primera purificación
Muestra	$C_{Zn} = 7.35 \frac{g}{l}$

3.2.2 Volumen

Para el muestreo y el seguimiento de la cinética, se tomaron muestras de emulsión orgánico-acuosa de tres mililitros en volumen. Para este propósito se utilizó una jeringa graduada, con la que se introdujo aire al reactor para asegurar que estuviera vacía antes de muestrear la mezcla.

3.2.3 Tiempo de contacto y separación

El tiempo de contacto se cronometró desde el momento en que las dos fases previamente calentadas, se pusieron en contacto bajo agitación. Al cabo de cada tiempo preestablecido, las muestras se separaron, el mismo procedimiento se realizó con las pruebas de despojo.

3.2.4 Relación Orgánico-Acuosa

La relación empleada durante toda la prueba fue de 1:1, con un volumen total en el reactor de 100 mililitros.

3.2.5 Ultrasonido

Este parámetro fue controlado mediante el uso de un generador ultrasónico, en el cual quedaba contenido el reactor de vidrio, cubierto con agua del baño

termostático y la totalidad de la solución reaccionante dentro del mismo.

3.2.6 Análisis de muestras

Después de separar la fase acuosa de la fase orgánica, se tomaron alícuotas de la primera, en los dos casos, el de extracción y despojo, se llevaron al aforo y se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica, mediante estos resultados se pudo conocer la cantidad de metal que se había extraído de la solución original.

3.3 Pruebas cinéticas de despojo

Las variables que se manejaron durante los despojos fueron las mismas que para la extracción, teniendo idénticas condiciones.

3.4 Diseño factorial de pruebas de extracción y despojo

3.4.1 Descripción del diseño

Las variables independientes que participan en el experimento son: temperatura, relación orgánico-acuoso, tiempo de reacción y ultrasonido.

Tabla 3.2: Nomenclatura de las variables independientes

Temperatura	T
Relación orgánico - acuoso	$\frac{O}{A}$
Tiempo de reacción	t
Ultrasonido	US

Variables independientes

Temperatura. Esta variable se controla usando agua caliente de un baño termostático, la cual se recircula al baño ultrasónico durante todo el tiempo

que dura el experimento.

Relación orgánico-acuoso. Esta variable se hace independiente debido a las concentraciones de fase orgánica y acuosa que se quiera hacer reaccionar, durante el desarrollo de toda la prueba.

Tiempo de reacción. Un valor adecuado para esta variable se establece a partir del análisis de las curvas de recuperación de zinc en función del tiempo. Para su control se retiraron del seno de la reacción, una muestra cada determinado intervalo de tiempo, separando la fase acuosa y orgánica después del reposo en cada experimento.

Ultrasonido. A esta variable se le controló por medio de un generador ultrasónico, en donde se colocó el reactor de prueba que generalmente estaba contenido en su totalidad dentro del generador.

3.4.2 Variables dependientes

En virtud de que se determinó la influencia del tiempo, el ultrasonido y la relación orgánico-acuosa sobre la recuperación de zinc, las variables que se consideraron como independientes son las concentraciones de zinc en la fase acuosa tanto de extracción como de despojo

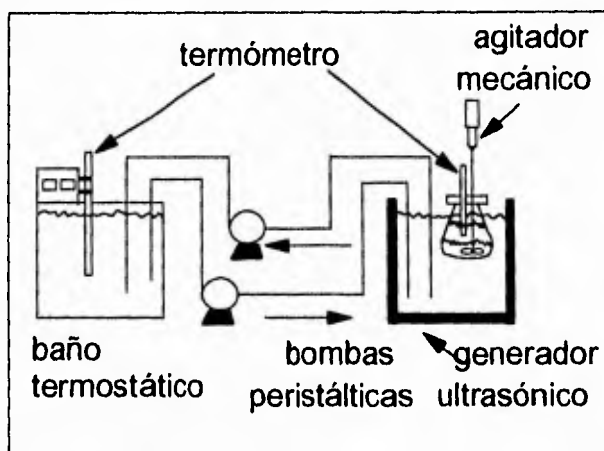
3.5 Descripción del equipo

Para la realización de las pruebas se contó con un equipo montado según el dispositivo que se muestra en la Figura. En ella se muestran los aparatos y dispositivos necesarios para el control de las condiciones experimentales requeridas.

3.5.1 Baño termostático

Se tiene un baño térmico marca Techne Tempette modelo TE-8D con capacidad de 8 litros de agua y termostato digital que permite controlar la temperatura con una precisión de 0.1 °C.

Figura 3.1: Equipo usado en la extracción y el despojo



3.5.2 Bombas peristálticas

Se contó con un motor de acoplamiento para bombas peristálticas marca Cole-Palmer, serie 12 MA, con controlador de revoluciones Cole-Palmer modelo WZ1R057, este equipo permite recircular el agua del baño térmico al generador ultrasónico con mucha facilidad.

3.5.3 Generador ultrasónico

El generador ultrasónico fue marca Cole-Palme modelo 8850-01, cuenta con una potencia mayor a $1 \frac{W}{cm^2}$ para obtener los efectos requeridos.

3.5.4 Reactor de vidrio

El dispositivo muestra un reactor de vidrio (matraz Erlenmeyer) marca Pyrex con capacidad máxima de 250 ml, con tapón de hule con tres orificios. Por el orificio central se introduce un agitador mecánico, en el segundo orificio se introduce una jeringa que se emplea para la extracción de las muestras, y el tercer orificio sirve para colocar un termómetro y poder determinar la temperatura a la cual se realizó la prueba.

3.5.5 Agitador mecánico

Por el orificio central del tapón de hule del reactor se introduce una propela de acero inoxidable la cual se conecta a un agitador mecánico marca Heidolph modelo RZR0 de 60 ciclos.

3.5.6 Medidor de pH

El pH de las soluciones se midió con un pH-metro de bolsillo Cole-Palmer digital modelo 5985-75, el cual se calibraba antes de iniciar las mediciones con soluciones amortiguadoras de 4 y 10 unidades de pH.

3.5.7 Equipo de absorción atómica

Para el análisis de las soluciones se contó con un equipo de absorción atómica computarizado marca Perkin Elmer modelo 3100 EDS, que tiene una resolución de 1 parte por millón de zinc.

3.6 Determinación de los efectos

3.6.1 Relación orgánico-acuosa

Esta variable se controló al hacer variar los volúmenes de las fases orgánica y acuosa durante la extracción y el despojo del zinc, en un intervalo entre 0.1 y 5.0.

3.6.2 Temperatura

Para conocer el efecto de esta variable se fijaron tres valores de temperatura, considerando un valor medio, un máximo y un mínimo con diferencias de 15 °C. Para el control de esta variable se utilizó un baño temostático, que hacía posible mantener la temperatura en un valor fijo durante el desarrollo de las pruebas. El punto medio que se fijó fue el de 50 °C.

3.6.3 Acidez (pH)

En todos los experimentos se midió la acidez de la fase acuosa al inicio y al final de cada prueba -en el caso de la cinética, no se midió en los intervalos de tiempo corto-, con un pHmetro de bolsillo Cole-Palmer digital, que proporcionaba los valores con una exactitud hasta centésimas de unidad.

3.6.4 Ultrasonido

La aplicación y control del ultrasonido se logró mediante el uso del baño ultrasónico. Este aparato tiene un interruptor que permite energizar el generador de ultrasonido.

3.6.5 Extracción

El extractante CYANEX 272, ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico, perteneciente a la familia de los ácidos dialquilfosfínicos, peso molecular de $\frac{290 \text{ g}}{\text{g-mol}}$, y fórmula condensada $C_{16}H_{35}O_2P$, fue suministrado por la Compañía American Cyanamid Company, de Canadá, este ácido está disponible desde los inicios de los años 80', y es ahora usado en forma comercial para la separación de cobalto y níquel. No muestra solubilidad en solución acuosa, por lo cual se considera muy estable a la hidrólisis.

La literatura reporta que las concentraciones más usadas y adecuadas para realizar la extracción son del orden de 0.6 molar de CYANEX 272 en solventes orgánicos industriales; en el laboratorio se probaron tres solventes: tolueno, nujol y petróleo.

Los tiempos de extracción y despojo se fijaron en cinco minutos para cada caso, considerando los mismos intervalos para el reposo de las fases y posteriormente la separación de éstas. En la práctica, este tiempo es suficiente para

que se pueda romper la emulsión, y así realizar los procedimientos o pruebas siguientes.

La agitación en un inicio fue electromagnética dado que era más fácil la apreciación del fenómeno en el reactor (matraz). Al momento de colocar dicho reactor en la fuente de ondas ultrasónicas, se presentaba la dificultad para la agitación de este tipo. Por lo cual, se consideró cambiar a una agitación de tipo mecánico colocada al centro del reactor y que este se encontrara tapado. El mismo tapón sirve para evitar las pérdidas por evaporación de los líquidos que se encontraban mezclándose.

La temperatura fue otro de los parámetros que se manejaron en las pruebas, en un principio se dejó como una constante a 50 °C. Esta se mantenía por medio de un baño termostático y las bombas peristálticas, lográndose el mismo valor de temperatura fuera del baño como en el seno del reactor. Esto se comprobaba en forma frecuente por medio de un termómetro durante toda la prueba.

Para conocer y saber la concentración de zinc en el licor de lixiviación inicial, se realizó la primera prueba obteniéndose como resultado 7.359 % de zinc. Se considera aceptable esa concentración debido a que proviene de un material de desecho y de baja concentración en zinc.

El volumen total utilizado durante todas la pruebas de que constó el experimento nunca fue mayor a los 100 ml, dado que el reactor tenía un volumen total máximo de 250 ml, lo cual no se considera como un parámetro de importancia.

El efecto de la temperatura, la relación volúmica orgánico-acuosa, el porcentaje de extracción y el uso de la fuerza ultrasónica son factores que se tratan de una manera factorial debido a que si se mantiene la relación de uno con respecto del otro, por cálculo se puede encontrar el siguiente.

Dentro de los resultados que se obtuvieron podemos considerar que estadísticamente estaban contempladas tres temperaturas de trabajo dentro de las que el punto central era 50 °C y se abrió un intervalo de 15 grados a partir de ese punto central para temperaturas mayores y menores. Así mismo, las concentraciones se variaron procurando tener la misma relación entre el volumen de fase orgánica y de fase acuosa. Los tiempos de extracción, despojo y reposo antes de separar las dos fases se considera como una constante que se fijó en cinco minutos. El ultrasonido es otro de los parámetros que se involucran dentro de las pruebas factorialmente diseñadas, es uno de los que se consideran de mayor importancia dado que el introducir ondas en una

extracción plantea una alternativa para una mejor extracción o considerarla para futuros experimentos.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las pruebas de extracción de zinc con solventes, a partir de las soluciones de zinc producidas por las pruebas de lixiviación del PHAE.

Se realizaron tres tipos de pruebas de extracción de zinc por solventes, a partir de soluciones acuosas purificadas, generadas por las pruebas de lixiviación, las cuales son:

- Pruebas preliminares. Estas se desarrollaron para determinar las condiciones de extracción: el extractante, el solvente y los volúmenes de trabajo. Estos parámetros se determinaron por distintos medios y criterios. Además, se disminuyó el nivel de fierro en la solución para así realizar una adecuada extracción.
- Pruebas cinéticas. En estas pruebas se midió la cinética de extracción y despojo observándose el efecto que sobre ésta tiene el ultrasonido, la temperatura y la relación orgánico-acuosa.
- Diseño factorial. Mediante estas pruebas sistemáticas se investigó el efecto de la temperatura, la relación volúmica orgánico-acuosa y el ultrasonido sobre la recuperación de zinc mediante la extracción por solventes.

4.1 Pruebas preliminares

Se observaron físicamente grandes cantidades de precipitados de color naranja en la solución la cual se analizó mostrando concentraciones mayores a las 200 ppm de fierro, por lo cual se realizó una primera purificación.

4.1.1 Purificación de la solución

Antes de la extracción, la solución se sometió a diversos procesos de purificación para eliminar las impurezas nocivas que podrían interferir con el proceso de extracción por solventes. Primeramente, la concentración de fierro se disminuyó en un alto porcentaje por medio del proceso de formación de óxidos e hidróxidos de fierro. Sin embargo, fue necesaria una segunda oxidación y precipitación para reducir el contenido de fierro hasta el nivel de menos de 10 unidades de partes por millón.

La neutralización y oxidación a alta temperatura favorecieron la formación de hidróxido férrico, el cual es poco soluble en medios neutros o básicos. Una vez formado el hidróxido de fierro, éste fue separado mediante un proceso de filtración. Gracias a esta eliminación el contenido de fierro disminuyó considerablemente.

4.1.2 Extracción preliminar

Los resultados de las pruebas de extracción realizadas bajo las condiciones descritas en la Tabla 3.1 en la página 48 se muestran en la Tabla 4.1. Donde se puede ver como las extracciones observadas varían con la relación volúmica orgánico a acuoso.

Tabla 4.1: Pruebas preliminares de extracción

Prueba	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	1.86	1.75	1.70	1.70	1.61	1.36	1.34
C_{Zn} (g) (ac)	7.25	7.13	6.00	6.50	6.88	6.38	5.63
Extracción (%)	1.36	3.06	18.36	11.56	6.46	13.26	23.46

En primer término, se puede observar que aumentando la relación orgánico-acuosa, el pH final disminuye, incrementándose el porcentaje de extracción y disminuyendo la concentración residual de zinc en el licor. Esto permite afirmar que la extracción del zinc es susceptible a la variación de la relación volúmica de fase orgánica y acuosa.

4.1.3 Despojo preliminar

Tomando las mismas muestras producidas durante la extracción se procedió a realizar las pruebas de despojo, las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.1 en la página 48. En las pruebas de despojo, se utilizó una solución de ácido sulfúrico de $\frac{100g}{l}$ para recibir al zinc extraído. Las pruebas de despojo se realizaron bajo las mismas condiciones de operación que en la extracción, es decir, la relación volúmica orgánico a acuoso se mantuvo, la temperatura y la agitación fueron las mismas, prueba por prueba. Los tiempos de despojo se ajustaron a 5 minutos de agitación más 5 minutos de separación de fases. Los resultados así producidos se presentan en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2: Pruebas preliminares de despojo usando tolueno

Prueba	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	1.26	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C_{Zn} (%) (ac)	0.075	0.225	0.375	0.488	0.663	0.963	1.64
Despojo (%)	75.03	100.04	27.78	57.43	139.63	98.80	95.11

Las pruebas de despojo que se efectuaron muestran altos rendimientos de extracción. Quizá porque la separación de fases se realizó en forma adecuada y rápida, despojándose la fase orgánica del zinc y reestableciendo sus propiedades con los iones ácidos disueltos en la solución.

La solución tomó valores de pH ácido entre 1.25 y 0.00 y las concentraciones de zinc son bajas en relación a la cantidad que tenía la solución lixiviada.

De estas Tablas 4.1 y 4.2, se puede ver que aunque algunas extracciones

fueron deficientes en el rendimiento esperado, todos los despojos son eficientes.

Se debe mencionar que los volúmenes usados de fase orgánica sufrieron evaporación al ser calentados y la separación de fases no se produjo rápidamente por lo que se tienen los resultados antes descritos.

4.1.4 Cambio de solvente y purificación de la solución

Usando tolueno, se observó una lenta separación de las fases y una disminución en el volumen total, la cual se debe a la evaporación. Además, en la literatura se reporta un alto grado de toxicidad para este solvente, por lo que se buscaron alternativas para solucionar el problema. Se realizaron pruebas con el tolueno, nujol y petróleo, encontrándose las siguientes observaciones respecto a cada uno de ellos:

- El tolueno presenta una alta volatilidad, forma natas de color naranja y la emulsión no se separa fácilmente en los cinco minutos. Esto no permite una adecuada separación. Al mismo tiempo, el tolueno es muy tóxico. Por estas razones no se continuó su uso.
- El nujol es el disolvente que presenta aún una mayor cantidad de problemas, en comparación con el tolueno, debido a que la emulsión tarda mucho tiempo en romperse. Por lo que se le consideró un solvente no adecuado para esta extracción.
- El petróleo tiene la particularidad de mezclarse fácilmente con el extractante y su emulsión se separa en un tiempo menor que el establecido. Además, se define muy claramente la intercara entre la fase orgánica y la fase acuosa, tiene una baja evaporación con respecto a los otros disolventes. También es muy barato en relación a los otros disolventes y es poco tóxico. Debido a estas consideraciones, se llegó a la conclusión de usar este disolvente en el desarrollo de las restantes pruebas del experimento.

En estas pruebas se hizo también un seguimiento de la presencia de fierro en las distintas fases, encontrándose valores de éste muy altos. Por tal motivo se decidió realizar una nueva serie de pruebas, las cuales se vieron precedidas por otra purificación.

Extracción

Como se puede ver en la Tabla 4.3, la extracción de zinc aumentó, observándose ahora valores más altos en el rendimiento y se pudo tener una mejor reproducibilidad en los resultados. Esto es quizá debido a que la separación de fases fue rápida, en el tiempo de cinco minutos que se habían establecido. El pH se comportó de manera semejante a la primera prueba Tabla 4.1 de la página 57 y los rendimientos de extracción se muestran más eficientes.

Tabla 4.3: Extracción después de la primera purificación y usando petróleo

Prueba	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	2.46	2.45	2.00	1.92	1.78	1.68	1.58
C_{Zn} (%) (ac)	6.63	7.00	6.13	6.50	8.63	5.38	5.13
Extracción (%)	18.47	13.85	24.55	20.0	-6.21	33.78	36.86

Se observó que el petróleo rompe la suspensión en poco tiempo dejando bien definidas las dos soluciones que después se pueden separar fácilmente. El pH se encuentra entre los valores de 2.46 y 1.58 y los porcentajes de extracción son ahora mayores que en la primera prueba. Esto implica que las concentraciones de zinc en la fase orgánica sean ahora entre un 13 y 37 %.

Despojo

Las pruebas correspondientes al despojo se describen en la Tabla 4.4. Se puede apreciar que los porcentajes de despojo son eficientes pero siguen siendo por arriba del 100 %. La concentración de zinc se observa con una tendencia a aumentar conforme se incrementa la relación volúmica orgánico-acuosa.

Después de esta primera purificación se realizaron las pruebas tanto para la extracción como para el despojo, mostrando los resultados concentraciones de fierro entre 12 a 15 ppm, y pH en el intervalo de 2.2 a 1.5, para la extracción, en tanto que para el despojo se encontró entre un 1.27 y 0.24 .

Este seguimiento de la concentración de fierro en estas pruebas dió por resultado que se propusiera realizar una purificación más. En este caso uti-

Tabla 4.4: Despojo usando petróleo después de la primera purificación

Prueba	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	1.27	0.88	0.57	0.33	0.25	0.24	0.24
C_{Zn} ($\frac{g}{l}$) (ac)	1.45	1.20	1.69	1.73	2.53	2.95	3.57
Despojo (%)	99.66	106.6	84.75	106.46	N.D.	107.5	119.2

lizando, como ya se mencionó, calcina de zinc pero con un burbujeo más intenso y un tiempo de precipitación más prolongado.

4.1.5 Segunda purificación

La segunda purificación se realizó bajo condiciones más drásticas de todos los factores que intervienen: la calcina de zinc, la temperatura, el aire, el tiempo de precipitación, la decantación y la filtración. Se obtuvo una solución de aspecto claro y sin formación de precipitados al paso del tiempo, con una cantidad menor de hierro y un pH de 2.5. Posteriormente se realizó otra serie de extracción y despojo de zinc.

Extracción

Según se muestra en la Tabla 4.5, ahora los porcentajes de extracción presentan valores más elevados en comparación a las pruebas anteriores. En esta serie de pruebas, los porcentajes de extracción son eficientes, pero se aprecia claramente que al aumentar la relación orgánico-acuosa se logra incrementar la cantidad de zinc extraída en la fase orgánica.

El pH sufre una disminución en su valor tendiendo hacia la parte más ácida pasando desde un 2.14 hasta 1.23, la concentración de zinc en la fase acuosa también sufre una disminución desde 7.13 hasta 4.13 teniendo como consecuencia que los porcentajes de extracción en la fase orgánica se vean incrementados desde un 20 hasta un 54 %, que es mayor que en la prueba anterior.

Tabla 4.5: Extracción después de la segunda purificación

Prueba	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	EP6	EP7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	2.14	1.85	1.63	1.54	1.42	1.32	1.23
C_{Zn} (%) (ac)	7.13	7.00	5.75	5.38	5.88	4.88	4.13
Extracción (%)	20.77	22.22	36.11	40.22	31.66	45.77	54.11

Despojo

Los resultados del despojo se muestran en la Tabla 4.6. Donde se puede apreciar que los porcentajes vuelven a ser altos pero sin llegar a ser irreales como en las pruebas anteriores. Las relaciones volúmicas de fase orgánica y acuosa igual a uno y mayores presentan los porcentajes muy similares, mostrando rendimientos superiores al 85 %.

Tabla 4.6: Resultados de despojo después de la segunda purificación

Prueba	DP1	DP2	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	0.09	0.09	ND	0.15	0.15	0.15	0.01
C_{Zn} (%) (ac)	0.85	1.43	ND	2.29	2.79	3.59	4.25
Despojo (%)	45.47	71.51	ND	63.18	89.29	87.04	87.19

Esto implica que mediante un adecuado control de las variables de operación se podrá alcanzar una eficiente recuperación en la solución que será el electrolito para la electrorrecuperación de zinc.

4.1.6 Presencia de fierro

En lo que se refiere a la presencia de fierro en la solución, se procedió a su determinación por medio de absorción atómica dando por resultado valores muy bajos entre 1 y 3 ppm en el licor de lixiviación, procediendo a realizar las siguientes pruebas sin otra purificación.

4.1.7 Efecto del ultrasonido

El efecto del ultrasonido fue inicialmente investigado realizando las pruebas de extracción y de despojo bajo la influencia de ondas ultrasónicas producidas mediante un baño ultrasónico. Las Tablas 4.7 y 4.8, muestran los resultados así obtenidos.

Extracción en presencia de ultrasonido

Como se puede apreciar en la Tabla 4.7, bajo la influencia del ultrasonido, el efecto de la relación O/A sigue siendo el mismo.

Tabla 4.7: Extracción con ultrasonido

Prueba	EU1	EU2	EU3	EU4	EU5	EU6	EU7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	2.35	2.05	1.80	1.68	1.53	1.44	1.33
C_{Zn} (g) (ac)	8.63	7.86	6.76	6.63	5.13	5.63	3.25
Extracción (%)	33.36	39.31	47.80	48.80	60.39	56.53	74.90

Al aumentar esta relación aumenta el porcentaje de extracción. Sin embargo, al comparar esta tabla con la Tabla 4.5 de la página 62, se puede anotar lo siguiente: el pH sigue su tendencia a ser más bajo y los porcentajes de extracción aumentan considerablemente. Esto permite afirmar que el ultrasonido aumentó significativamente los porcentajes de extracción. A su vez también permite proponer al ultrasonido como otra variable a utilizarse en la búsqueda del aumento de la productividad de un proceso de extracción por solventes.

Despojo en presencia de ultrasonido

Los resultados de las pruebas de despojo bajo la influencia de las ondas ultrasónicas se muestran en la Tabla 4.8.

Como se puede apreciar a través de la comparación de las Tablas 4.6 y 4.8, existe una gran diferencia entre los porcentajes de zinc despojado para una muestra de licor lixiviado bajo la influencia de ondas ultrasónicas y sin estas, al comparar estos porcentajes se puede afirmar que el ultrasonido no

Tabla 4.8: Despojo con ultrasonido

Prueba	DU1	DU2	DU3	DU4	DU5	DU6	DU7
O/A	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	5
pH final	0.10	0.10	0.14	0.17	0.18	0.18	0.18
C_{Zn} (g) (ac)	1.09	1.68	2.40	2.83	3.59	3.63	4.71
Despojo (%)	25.23	33.00	38.77	44.78	45.91	49.60	48.58

ayuda a la obtención de mejores rendimientos de un electrolito puro. Esto se debe a que forma una gran cantidad de burbujas pequeñas que no pueden ser disueltas rápidamente y la separación de fases tarda un tiempo mayor al establecido.

4.2 Pruebas cinéticas

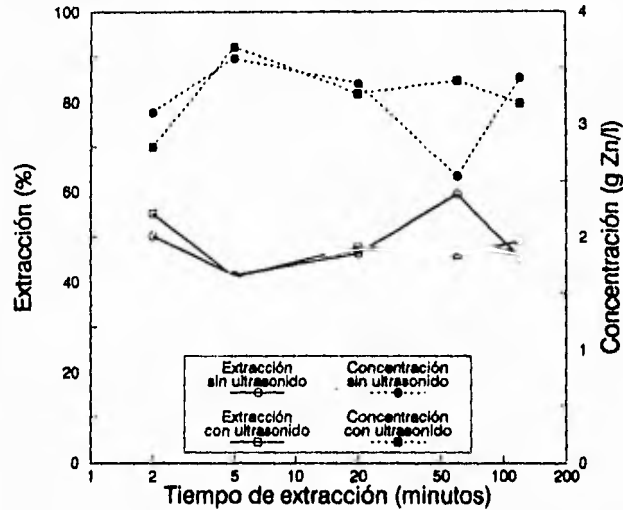
En esta sección, se analiza el efecto del tiempo de transferencia sobre los porcentajes de extracción y despojo bajo la influencia del ultrasonido y sin éste.

4.2.1 Cinética de extracción

Este ensayo se realizó muestreando a distintos tiempos la mezcla de fases, separándolas y finalmente analizando la fase acuosa mediante absorción atómica. La Figura 4.1 muestra el efecto del tiempo de extracción y el ultrasonido sobre la concentración de zinc y el porcentaje de extracción.

Como puede verse a partir de la Figura 4.1, el porcentaje de extracción alcanza un valor máximo en tiempos cortos con y sin ultrasonido y después varía irregularmente. El efecto del ultrasonido sobre la extracción no se aprecia altamente significativo. Además, es claro que la curva de las concentraciones sigue la tendencia de la curva de las extracciones. Se puede apreciar que utilizando tiempos del orden de 2 minutos para la extracción son muy favorables por sus altos rendimientos. A pesar de que los porcentajes de extracción son regulares en general, éstos quizá se podrían aumentar controlando otras variables.

Figura 4.1: Efecto del tiempo sobre la extracción y la concentración de zinc con y sin ultrasonido

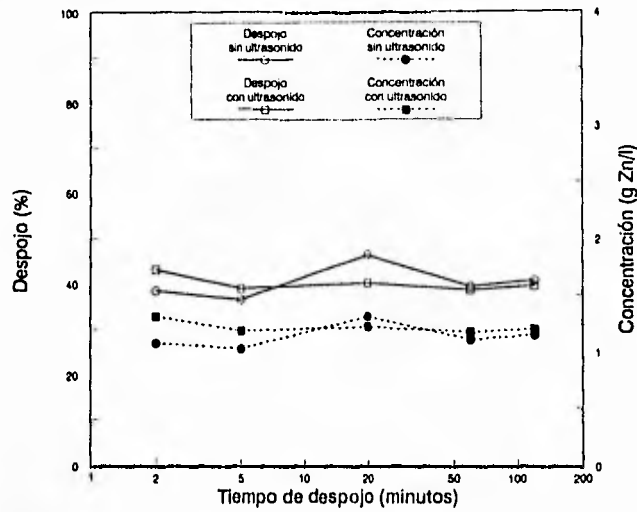


4.2.2 Cinética de despojo

El proceso de despojo fue estudiado de una manera similar al de la extracción, es decir, se tomaron muestras de la mezcla de fases a distintos tiempos, dejando transcurrir 5 minutos para la separación de fases. Posteriormente, la fase acuosa se analizó para determinar la cantidad de zinc despojado. Con esta información se construyó la Figura 4.2, donde se muestra el efecto del tiempo sobre la concentración de zinc y el porcentaje de despojo, con y sin ultrasonido.

Como se puede ver de estas curvas, el despojo de zinc alcanza un máximo en tiempos relativamente muy cortos, cercanos a 2 y 5 minutos. Posteriormente el porcentaje de despojo disminuye gradualmente hasta valores que siguen siendo aceptables. Se puede decir que el ultrasonido no presenta un efecto positivo y significativo sobre el despojo, ya que 5 minutos de despojo

Figura 4.2: Efecto del tiempo sobre el despojo y la concentración de zinc con y sin ultrasonido



son prácticamente aceptables para pruebas futuras.

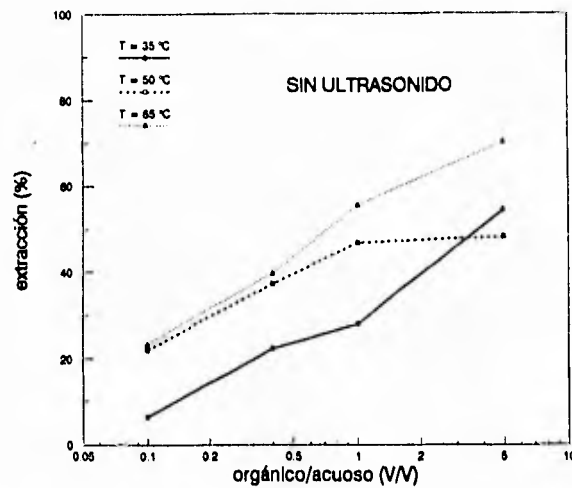
4.3 Pruebas factorialmente diseñadas

Con objeto de evaluar sistemáticamente el efecto de otras variables importantes sobre los porcentajes de extracción y despojo, se emprendió un diseño factorial para medir estadísticamente el efecto de la temperatura, la relación orgánico-acuosa y el ultrasonido sobre los rendimientos de extracción y despojo.

4.3.1 Extracción sin ultrasonido

Los resultados mostrados por el efecto de la relación de fases orgánico-acuosa y la influencia de la temperatura sobre los porcentaje de extracción sin la presencia de un campo de ondas ultrasónicas son agrupados de la siguiente manera:

Figura 4.3: Efecto de la relación orgánico-acuosa y de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de zinc sin ultrasonido



Estas pruebas se realizaron utilizando agitación mecánica de 5 minutos para permitir la extracción y variando los volúmenes de fases, acuosa y orgánica, en cada prueba para ajustar la relación orgánico-acuosa requerida, como se muestra en la Tabla 3.2 de la página 49.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 4.3, donde se observa el efecto de la relación de fases sobre el porcentaje de extracción. Las pruebas indican que al variar la relación de fases aumenta el porcentaje

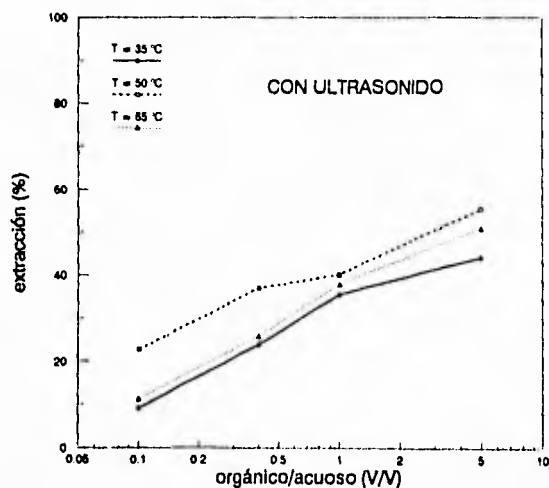
de extracción. Este aumento se ve casi lineal en la escala logarítmica, por lo que esta variable presenta un efecto exponencial sobre la extracción. Es decir que para un volumen fijo de fase acuosa y al aumentar el volumen de fase orgánica, el porcentaje de extracción crece.

La relación de temperaturas se aprecia de tal forma que al incrementarla el porcentaje de extracción también se ve aumentado.

4.3.2 Extracción con ultrasonido

Para realizar estas pruebas se usó el baño ultrasónico que produjo un campo de ondas sobre la solución de donde se obtienen los resultados siguientes:

Figura 4.4: Efecto de la relación orgánico-acuosa y de la temperatura sobre el porcentaje de extracción de zinc con ultrasonido



La influencia de la relación de fase orgánico-acuosa y la variación de la temperatura sobre el rendimiento de la extracción de zinc bajo la influencia de

ondas ultrasónicas se muestra en la Figura 4.4. Dentro del rango trabajado, a mayores relaciones orgánico-acuoso mayores extracciones. En tanto que la temperatura que muestra mayores porcentajes de extracción es la de 50 °C. Se nota, también, que el punto en el cual se puede tener una extracción adecuada sin necesidad de aumentar la relación orgánico-acuoso es el de 1:1 debido a que se observa una mayor pendiente, los porcentajes de extracción en las diferentes temperaturas cuando existe una relación de uno a uno se encuentran dentro de un rango de entre el 35 y 40 %, en tanto que a relaciones más altas los porcentajes también se incrementan.

Al comparar las Figuras 4.3 y 4.4 se encuentra un comportamiento parecido, es decir, que al aumentar la relación orgánico-acuosa aumenta el porcentaje de extracción. Sin el ultrasonido, si la temperatura aumenta, la extracción también aumenta, en tanto que, bajo la influencia de las ondas ultrasónicas, si se aumenta la temperatura por arriba del punto medio - establecido previamente- 50 °C, se presenta un rendimiento bajo.

Los rendimientos sin ultrasonido son mayores con temperaturas altas y relaciones orgánico-acuoso mayores o iguales a uno, en tanto que con ultrasonido los rendimientos son bajos en las temperaturas extremas trabajadas.

4.3.3 Despojo sin ultrasonido

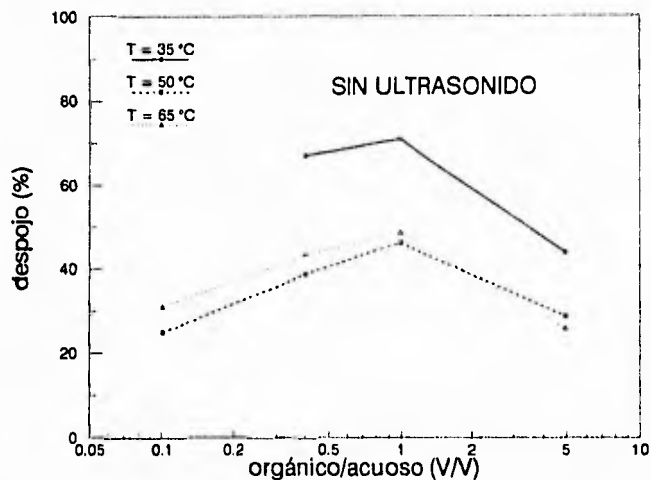
Al utilizar la fase orgánica cargada con el zinc y despojarla usando una solución de ácido sulfúrico, manteniendo las mismas relaciones volúmicas, según se muestra en la Tabla 3.2, de la página 49.

Se puede apreciar el efecto de la relación orgánico-acuoso y la influencia de la temperatura sobre los despojos de zinc sin el efecto de ondas ultrasónicas, según se muestra en la Figura 4.5. En esta gráfica se puede apreciar que la temperatura tiene una marcada influencia sobre el rendimiento del despojo. Así, a temperaturas entre los 35 °C y 50 °C que, pudieran ser bajas, se obtienen mejores rendimientos de despojo, la relación orgánico-acuosa más favorable es la de 1:1. observando un mayor porcentaje de despojo.

4.3.4 Despojo con ultrasonido

En seguida se muestran los resultados del despojo en presencia de ultrasonido en la Figura 4.6, que presenta el efecto de la relación volúmica y el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de los despojos con el ultrasonido.

Figura 4.5: Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre los porcentajes de despojo de zinc sin ultrasonido

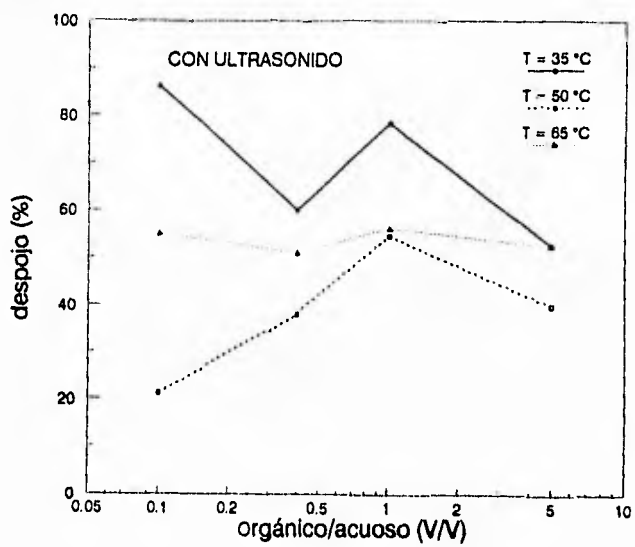


Se observa que a relaciones volúnicas pequeñas, el porcentaje de despojo es muy alto, a temperaturas bajas los rendimientos de despojo se muestran altos.

En tanto que a relaciones iguales, en todas las temperaturas involucradas, se puede apreciar un alto porcentaje de despojo, en la temperatura más baja.

Al comparar las Figuras 4.5 y 4.6, se puede decir que al utilizar una fuerza ultrasónica durante el despojo se incrementa el porcentaje de despojo en un 5 % aproximadamente. Por lo tanto, la temperatura de 35 °C se puede considerar como la más adecuada. Además, no se requeriría de mucha energía para un calentamiento del sistema de despojo.

Figura 4.6: Efecto de la relación O/A y de la temperatura sobre los porcentajes de despojo de zinc con ultrasonido



Capítulo 5

Análisis de resultados

En este capítulo se presenta el análisis de los datos experimentales y comprende los siguientes aspectos: pruebas preliminares, purificación de la solución, pruebas cinéticas para la extracción y el despojo, pruebas factorialmente diseñadas sobre la extracción y despojo con y sin el uso de ondas ultrasónicas, a partir de un licor lixiviado de Polvo de Horno de Arco Eléctrico.

5.1 Pruebas preliminares

Al observar que existía una gran concentración de precipitados de color naranja y analizar una muestra de los precipitados, se encontró una concentración de más de 200 ppm de fierro, esto traería problemas para separar selectivamente al zinc, controlar el pH, un mayor gasto en los reactivos usados, al mismo tiempo que pasos adicionales para la siguiente parte del proyecto.

5.1.1 Purificación de la solución

La purificación de la solución es una operación que permite eliminar a todos aquellos elementos o compuestos que son nocivos e interfieren para la realización del proceso de extracción por solventes.

En la práctica, el punto estándar o la cantidad exacta de impurezas tiene gran importancia. Además, se tiene mucho interés en las posibles combinaciones de impurezas que afectan de una manera sinérgica el desarrollo

de los procesos subsecuentes, por lo que se realizó la purificación de manera que las impurezas se precipitaran o coprecipitaran junto con otros hidróxidos dentro de la solución, y después puedan ser separadas por métodos físicos.

En este caso el hierro es una de las impurezas que causa más problemas para su eliminación total, al mismo tiempo es la que se encuentra en una proporción mayor dentro de la solución, para eliminarla fue necesario realizar una oxidación en donde el hierro se precipitó como un hidróxido.

La temperatura cerca del punto de ebullición favorece la formación del hidróxido de hierro(III) que precipita al momento que la solución se enfría.

La solución sufre cambios considerables de pH debidos a la neutralización del ácido sulfúrico que se agota al agregar la calcina de zinc, observándose valores cercanos a los de una solución neutra.

Es importante mencionar que los valores entre los cuales se puede tolerar la presencia del hierro son de 40 a 200 ppm, existiendo en los valores muy altos el riesgo de obtener productos muy contaminados que no corresponderían a las expectativas planteadas para obtener una solución de alta pureza.

Un factor que se observó con mucho interés fue la cantidad de hierro que contenía el licor lixiviado, encontrándose valores muy altos, lo cual marcó la pauta para purificar el producto de la lixiviación. Esto es razonable debido a que la solución que se manejó se obtuvo a partir de polvos de la fusión de chatarra en un horno de arco eléctrico.

5.1.2 Extracción preliminar

Los resultados de las pruebas preliminares de extracción permitieron observar que la relación orgánico-acuosa hace que la solución sea más ácida conforme ésta toma valores altos. Estas mismas relaciones permiten tener valores ascendentes en los porcentajes de extracción. Por esto, se afirma que el solvente orgánico es un extractante específico para el zinc, y que las relaciones orgánico-acuosas tienen un papel importante al variar en orden ascendente. Por otro lado el tolueno no es el solvente adecuado para la extracción porque generalmente tiene un papel inerte, una alta volatilidad que modifica las concentraciones. Además por su densidad se dificulta la separación final de las fases.

5.1.3 Despojo preliminar

Los despojos que se efectuaron muestran porcentajes eficientes en el rendimiento debido a que la solución orgánica contiene una alta concentración de zinc, que al estar en contacto con el ácido sulfúrico pasa a la fase acuosa, desplazado así el equilibrio, posteriormente la fase orgánica se limpia de impurezas, siendo posible la reutilización del solvente orgánico para futuras extracciones.

De las Tablas 4.1 y 4.2 de las páginas 57 y 58, respectivamente, se observa que la extracción es de rendimiento menor al esperado debido a que la pérdida por evaporación es considerable y no todo el zinc puede ser quelatado adecuadamente. Esto quizá se da porque la fase orgánica es la responsable de la transferencia del soluto a la fase acuosa, y realiza la formación del quelato, la solvatación, la formación de aductos, previa a la extracción.

5.1.4 Cambio de solvente y purificación de la solución

Cabe hacer mención que el tolueno que se usó en las pruebas preliminares tiene varias desventajas entre las cuales se menciona su alta toxicidad, flammabilidad y evaporación, entre otras, causando problemas como la disminución de volumen, su manejo, mucho tiempo para que se separen las fases, etc.

Para superar estos problemas, se probó el comportamiento de tres solventes distintos mostrando dos de ellos -tolueno y nujol- mucho tiempo para la separación de fases, alto grado de evaporación, y formación de emulsiones muy finas. El otro solvente que se empleó fue el petróleo, el cual presentó características diferentes a los anteriores, como tiempos de separación muy cortos, superficies de intercaras bien definidas, emulsiones de fácil rompimiento, poco volátil -al mismo tiempo-, menos tóxico en comparación con los otros dos y sobre todo, resultó ser más económico.

El hierro se eliminó de la solución que inclusive a simple vista se podía observar una gran cantidad de este elemento en forma de precipitado. La purificación se realizó bajo condiciones de alta temperatura, burbujeo de aire y filtración. Los resultados de la concentración de zinc obtenidos por absorción atómica incluían valores del orden de 2.3 ppm, que se observaron hasta el final de la primera extracción.

Se siguió observando la cantidad de hierro que contenía el licor, con los resultados que se consideraron altos, se procedió nuevamente a otra purificación

en la que las condiciones fueron aún más drásticas y cuidadosas. Al usar calicina de zinc, una cantidad de aire y un tiempo mayor para la oxidación, se precipitó una mayor cantidad de hierro (III), al mismo tiempo fue más fácil su separación. Se obtiene así un licor que contiene una menor cantidad de impurezas comparado con el que se recibió originalmente. La purificación se debe realizar para que al momento de pasar a la electrorrecuperación se obtenga un zinc de una pureza muy alta y que al mismo tiempo el equipo usado pueda tener períodos de vida útil más largos.

Extracción

Los resultados de las pruebas de extracción después de la primera purificación mostrados en la Tabla 4.3, en la página 60, muestran valores más consistentes; de manera que el petróleo se consideró el solvente adecuado para el CYANEX 272, el cual tenía que ser usado en todas las pruebas de extracción de zinc, por formar en tiempos cortos las dos fases bien definidas, rompiéndose las gotas de la emulsión en tres minutos. El pH mostró un comportamiento similar a la prueba de la Tabla 4.1 en la página 57, observándose una tendencia muy clara a valores muy ácidos.

Los resultados muestran que el pH desciende como en la primera serie de experimentos. Cuando se aumenta la relación volúmica orgánico-acuosa, disminuye la concentración de zinc residual en la fase acuosa, en tanto que en fase orgánica se encuentra un porcentaje de extracción mayor que el del experimento anterior. Esto permite tener una mejor consistencia en los datos obtenidos, que se reflejan en el rendimiento esperado.

Despojo

En lo referente al despojo se observan valores mayores a los teóricamente esperados, esto se debe a que las muestras quizá no se analizaron con el equipo adecuado. El pH siguió su comportamiento hacia la zona totalmente ácida, esto es debido a que el zinc se pasa a la fase acuosa, formando ahora una solución de sulfato de zinc, en tanto la fase orgánica se restablece con los iones H^+ , disueltos en la solución, la cual tiene la ventaja de poder ser reutilizada.

Al realizar los análisis de todas las muestras anteriores se corrió nuevamente la del licor lixiviado mostrando valores por encima de una parte por

millón lo que forzó por consiguiente a la realización de otra purificación.

5.1.5 Segunda purificación

La segunda purificación al realizarse bajo condiciones más severas, la adición de la calcina de zinc, produjo gran cantidad de óxido de hierro, la temperatura de calentamiento fue cercana al punto de ebullición, el burbujeo de aire se realizó con una mayor cantidad, el tiempo de precipitación fue cercano a 24 horas, la decantación cuidadosa y sobre todo la filtración con un papel de poro muy fino, estos factores proporcionaron una solución con menos elementos que contaminarían al zinc al momento de ser extraído en la fase orgánica.

Extracción

Se realizó la extracción después de la segunda purificación, mostrando valores entre el 20 y el 50 % que teóricamente son deficientes, el pH sigue en valores ácidos, esto demuestra que se realizó una extracción adecuada bajo estas condiciones, y las relaciones O/A mayores son las más favorecidas, según se observa en la Tabla 4.5 de la página 62.

Dentro de los resultados de la extracción se muestra la tendencia a disminuir el pH cuando las relaciones orgánico-acuosas se incrementan. Se aprecia que las concentraciones de la extracción se aumentan, lo que hace afirmar que la extracción se realiza en una forma adecuada y conforme a lo esperado.

Los resultados obtenidos después de la purificación muestran una mayor consistencia y se observa que al aumentar la cantidad del extractante en su relación orgánico-acuosa el pH desciende indicando que la extracción se está realizando de una manera satisfactoria. Al mismo tiempo se puede observar que la concentración en la fase acuosa residual disminuye. De estos resultados se puede decir que al aumentar la relación volumétrica orgánico-acuosa se logra una mayor extracción.

Despojo

Los despojos mostraron que al realizar con más cuidado las determinaciones de volumen de solución, se logró obtener valores más parecidos a los que teóricamente se esperaban que fueron del orden de entre el 45 y 90 % de rendimiento.

Una de las razones para considerar que los rendimientos son inferiores en la extracción y elevados en el despojo fue la incertidumbre en la medición del volumen de fase orgánica involucrada en cada prueba. Por otro lado, los valores de despojo se ven avalados por los valores de pH final en la solución acuosa.

Los despojos de esta etapa en la que se utilizó una solución purificada y conteniendo una cantidad mínima de hierro muestran que el pH de la solución no sufrió cambio alguno manteniéndose generalmente en valores muy bajos, los porcentajes de zinc que pasaron a la solución se pueden considerar aceptables, al mismo tiempo que los valores óptimos se encontraron entre uno y dos de la relación volúmica orgánico-acuosa.

5.1.6 Presencia de hierro

Los resultados de las pruebas muestran que valores por debajo de una parte por millón son aceptables y que la purificación a esos niveles ya no es aconsejable debido a que si la solución se deja sin tapar, la sola acción del aire producirá una oxidación sobre las especies que se encuentren en la misma, causando problemas más adelante.

5.1.7 Efecto del ultrasonido

Al realizar una comparación de los resultados de extracción con y sin ultrasonido, y para las mismas relaciones orgánico-acuoso, se observa un considerable incremento en la extracción, en tanto que para el despojo ocurre lo contrario según se muestra en las Tablas 4.7 y 4.8, de la página 63 y 64, respectivamente, así los efectos causados por el ultrasonido se derivan de los fenómenos físicos de la cavitación acústica, es decir la creación, el crecimiento y la implosión o colapso de las burbujas en el líquido.

Extracción en presencia de ultrasonido

Los incrementos en los porcentajes de extracción implican que el ultrasonido favorece la extracción del zinc de la fase acuosa a la fase orgánica. De esta manera, se puede extraer un metal, en este caso zinc, de una solución lixiviada por medio de solventes, la que será empleada para la electrorrecuperación del metal.

Para mejorar la extracción con solventes se propuso usar el ultrasonido, que es conocido como un generador de emulsiones extremadamente finas para mezclas de líquidos inmiscibles. Una de las principales consecuencias de estas emulsiones es el dramático incremento en el área de contacto de la intercara entre los líquidos. Esto se debe a que las microburbujas no encierran un vacío, por el contrario contienen vapor del solvente y de algunos reactivos volátiles.

Al contraerse la burbuja, estos vapores son atrapados, lo que trae como consecuencia que se incremente tanto la presión como la temperatura de la solución [34]. Bajo semejantes extremos, el solvente o el reactivo sufren fragmentaciones o generan especies reactivas (como pueden ser radicales), que presentan una gran energía. En suma, la producción de ondas de choque puede generar burbujas o bien, puede afectar la estructura del solvente, la cual sufre la influencia en la reactividad o puede ser alterada la solvatación de las especies reactivas presentes.

Por lo tanto, el licor de lixiviación que contiene el metal de interés esta acompañado de otros metales e impurezas que no se llegaron a eliminar por los procedimientos físicos empleados y al someterse dicho líquido a la acción de un campo de ondas ultrasónicas, se produce una cavitación que concentra la energía de las ondas, transformando las bajas densidades de energía en altas densidades dentro de una burbuja de gas durante el colapso, por tanto, para que la cavitación ocurra es necesario que el campo sónico rompa la fuerte tensión superficial existente en el líquido superando así las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las moléculas conteniendo zinc en el líquido [34].

Despojo en presencia de ultrasonido

En el caso del despojo los porcentajes ahora se observan decrementados a tal grado que la recuperación obtenida es del 50 % menor a la que se observa cuando no se aplica una fuerza ultrasónica, ver Tabla 4.8 de la página 64. Esto se debe a que las burbujas de cavitación y la agitación que forma el ultrasonido probablemente producen una redisolución del $ZnSO_4$. Aunque se sigue formando el complejo de ácido bis (2,4,4-trimetil pentil) fosfínico con zinc, todo esto en un medio totalmente ácido. Los ciclos de expansión y compresión de las burbujas dentro de la solución son muy cortos, como para permitir que las moléculas se separen lo suficiente y poder generar una

burbuja muy grande.

Una posible explicación para este hecho es que el ultrasonido participa activamente en la dispersión mutua de fases. Esta dispersión llega a ser tan intensa que la separación posterior de las fases requiere tiempos superiores a los utilizados en las pruebas. Por lo que para corregir este decremento en el porcentaje de despojo, se debe aumentar el tiempo de separación de las fases.

En consecuencia, si se considera que en el despojo se trata de un líquido orgánico cargado solamente de un metal, en este caso particular de zinc, y que puede considerarse como homogéneo, las burbujas de éste han experimentado durante la cavitación un crecimiento, y ya no pueden absorber más energía del ultrasonido de una manera eficiente. Sin este suministro de energía, la cavidad no puede mantenerse por mucho tiempo por sí sola, entonces, el líquido presiona hacia adentro y la cavidad implosiona, de esta manera la compresión es tan rápida que el colapso casi es adiabático. Esto puede alterar las reacciones químicas en el líquido, lo que trae como consecuencia el bajo rendimiento de zinc en el despojo.

5.2 Pruebas cinéticas

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando así las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición del sistema como una función del tiempo. En este caso las propiedades elegidas para la medición con respecto al tiempo fueron el porcentaje de extracción y la concentración de zinc, esto permite una distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo, del mismo modo que estas dos propiedades dependen directamente de la extracción por solventes que se realiza.

5.2.1 Cinética de extracción

En la extracción, la cinética muestra que los tiempos cortos son los más recomendables, pero no los más adecuados por el factor de medición, debido a que eso hace difícil las maniobras y manejos, según se muestra en la Figura

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

4.1 de la página 65. Cuando transcurre mucho tiempo se obtienen valores altos de extracción pero son poco recomendables dado que la cantidad de energía que se tiene que invertir tiene un alto costo y no es el objeto de esta investigación hacer más altos los costos de recuperación.

En lo que se refiere al uso de ondas ultrasónicas, se puede observar que esta variable, presenta una gran influencia en el proceso de extracción debido a que en cualquier relación orgánico-acuosa se observa un aumento en la extracción, un efecto similar presenta la temperatura, ya que al incrementarse, también aumenta el porcentaje de extracción.

Los porcentajes de extracción son regulares en función de tener una solución con bajo contenido de zinc y obtener porcentajes mayores al 40 % en todas las relaciones orgánico-acuosas tratadas. Se considera que esto se puede mejorar si se controla otro tipo de variables, tales como el pH, la presión, la evaporación, etc.

Por otro lado, se debe mencionar que la fuerza ultrasónica produce un aumento importante en el proceso de extracción de zinc, al mismo tiempo esto lleva a la afirmación de que esta variable incrementa de una manera significativa la velocidad de extracción del metal y que los tiempos cortos de cinco minutos son adecuados.

Las implicaciones prácticas de estos resultados son que el ultrasonido aumenta significativamente la velocidad de extracción y que tiempos de extracción de 2 minutos parecerían adecuados. Sin embargo, tiempos tan cortos no son recomendables por las incertidumbres tan grandes que se acarrearían en las mediciones del tiempo.

Para conocer la cinética de extracción, es preciso conocer su mecanismo, y así determinar la velocidad real con que se traslada el zinc de la fase acuosa a la fase orgánica, es preciso conocer el mecanismo que origina ese desplazamiento y la manera de como acelerarlo o retardarlo para facilitar su traslado. Ciertamente, la teoría termodinámica, que describe estrictamente las condiciones de equilibrio, se puede emplear para definir los estados inicial y final, pero está limitada para determinar los estados intermedios ya que no se tiene una mayor información y esto no permite observar más detalles específicos del proceso. Por lo que se tiene que recurrir a los fenómenos de transporte.

5.2.2 Cinética de despojo

En el caso del despojo de zinc de la fase orgánica sobre la solución acuosa de ácido sulfúrico, se observan porcentajes altos en tiempos cortos que fluctúan entre los dos y cinco minutos. Se considera que estos últimos son los más aconsejables, de acuerdo a la Figura 4.2, dado que se pueden medir más fácilmente y de esta manera se reduce la incertidumbre de medición. Los porcentajes de despojo, en todas las pruebas son aceptables debido a que se encuentran en el intervalo de entre 25% y 50%.

El efecto de las ondas de ultrasonido produce una disminución en los porcentajes de despojo, si los comparamos con los porcentajes de extracción, esto se debe a que posiblemente se produce una redisolución del sulfato de zinc en la fase acuosa, y se forma nuevamente el compuesto de zinc con el ácido bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico, en la fase orgánica. Esto se debe a que la fuerza ultrasónica al estar cavitando y produciendo pequeñas burbujas tanto de fase orgánica como acuosa, no deja que se despoje la fase orgánica cargada de zinc y pase fácilmente a la solución acuosa.

Para la mayoría de las reacciones, prácticamente no es posible señalar de antemano la relación cuantitativa para la velocidad del cambio esperado, puesto que se trata predominantemente de reacciones heterogéneas, cuyo curso, en la mayoría de los casos, se regula por el transporte de las sustancias participantes en la reacción al lugar en que se verifica ésta. Se puede decir, que si no existe una buena agitación o una forma de poner en contacto íntimo a las dos fases; la reacción de despojo tardaría mucho tiempo en efectuarse con el rendimiento que se presenta.

El conocer las relaciones de equilibrio de una reacción da la posibilidad de deducir una serie de conclusiones técnicas interesantes. Sin embargo, no descubre completamente lo que sucede químicamente en la reacción, para lo cual es necesario añadir el conocimiento de las velocidades de transporte.

5.3 Pruebas factorialmente diseñadas

5.3.1 Extracción sin ultrasonido

Los resultados muestran que durante la extracción de zinc sin el uso del ultrasonido, la temperatura tiene un papel importante debido a que a mayor temperatura mayor extracción, porque existe un mayor movimiento de moléculas.

las de fase orgánica y zinc que interaccionan. Con respecto a la relación orgánico-acuosa se considera que a mayor relación también existe una mayor extracción, debido que una mayor cantidad de fase orgánica atraparà una mayor cantidad de zinc, en lo referente al porcentaje de zinc extraído de la fase acuosa a la fase orgánica tomando como punto de referencia la relación 1:1 se considera un buen porcentaje de extracción cuando la prueba se realiza a los 50 °C, este valor se encuentra entre 45 y 55 %, debido a que quizá las microgotas tienen una menor velocidad de movimiento y el tiempo que tardan en romperse es mayor, así como una gran superficie de contacto entre las intercaras de las soluciones al estar bajo agitación.

5.3.2 Extracción con ultrasonido

Para el caso de la extracción con el uso de la fuerza ultrasónica se muestra que a temperaturas altas o bajas que se manejaron, la extracción es menor. El comportamiento de la relación orgánico-acuosa es casi lineal con una disminución en el porcentaje de extracción de zinc. Los porcentajes de extracción de zinc se pueden considerar aceptables en la relación 1:1, pero no con los rendimientos que se esperaban dado que la fuerza ultrasónica debería promover una mayor extracción a cualquier temperatura. Los porcentajes son menores al 40 %. Esta disminución en la extracción se puede explicar por la gran turbulencia que se presenta con el uso del ultrasonido, al hacer que las burbujas de extractante con zinc se disuelvan y este pase nuevamente a la fase acuosa. Dicho de otra forma, la cavitación que se lleva a cabo dentro de la gota de fase orgánica se rompe debido a la gran cantidad de choques que existen dentro de la solución.

5.3.3 Despojo sin ultrasonido

Cuando se realiza el despojo sin el manejo de la fuerza ultrasónica, se observa que a temperaturas bajas se obtiene un mayor despojo, en tanto que las temperaturas de punto medio y mayores tienen un despojo muy bajo. En el caso de las relaciones orgánico-acuosa se presenta una situación muy marcada que es el presentar un punto máximo cuando la relación es 1:1 en todas las temperaturas y después desciende. Los porcentajes de despojo a temperatura media y alta se encuentran en los valores de entre 40 y 50% en tanto que a la

temperatura baja que se trabajó el experimento se encuentra un porcentaje de 70%. Figura 4.5 de la página 70.

En el caso del despojo se observa un pequeño decremento pero que aún así es aceptable, debido a que el pH conserva su tendencia a ser cada vez más ácido.

5.3.4 Despojo con ultrasonido

Los resultados de las pruebas de despojo en las cuales se introduce la fuerza ultrasónica muestran las siguientes características: la temperatura que presenta un mayor despojo, es la más baja; en tanto que las otras dos temperaturas sufren un ascenso considerable en el porcentaje de despojo. Para las relaciones orgánico-acuosa, se observa que cuando son bajas, es alto el despojo, pero después desciende en el caso de las temperaturas que se manejaron como extremos. En el caso de la temperatura de punto medio, ésta presentó un comportamiento de ascenso pero muy por debajo de las otras dos que se utilizaron; al llegar a la relación de 1:1 se observa que todas la temperaturas tienen un máximo de despojo y después descienden, los porcentajes de despojo para esta prueba en la cual se usó el ultrasonido se pueden considerar más aceptables que los que se muestran en la prueba de despojo sin el uso de la fuerza ultrasónica, dado que el porcentaje de despojo a 35 °C es de 80 %, como se observa en la Figura 4.6 de la página 71.

Al analizar los resultados, se puede considerar que las pruebas realizadas muestran que es posible la extracción de zinc con el uso de la fuerza ultrasónica, en tanto que es aconsejable el uso de esta misma fuerza durante el despojo. Esto se debe a la gran cantidad de gotas que se forman con el ultrasonido formando una gran área de contacto. Otro de los factores que también tienen una importancia medular son: que durante la extracción las temperaturas que se manejen sean mayores a los 50 °C y las relaciones volúmicas orgánico-acuosas de 1:1, para el caso del despojo, la misma relación es aconsejable pero la temperatura deberá ser menor, estos parámetros son los que a partir de la experimentación se pueden recomendar y así obtener rendimientos que justifiquen la inversión tanto del equipo como de los reactivos empleados.

En suma, después de haber realizado el análisis comparativo de las pruebas de extracción se sugiere utilizar una fuente de poder ultrasónico para obtener mejores rendimientos para la extracción.

Para el despojo no es tan recomendable, debido a que las burbujas pequeñas no llegan a crecer lo suficiente, como para poder implosionar y ser sustituido el metal en el complejo, el tiempo se consideró como un parámetro constante dentro de todas las pruebas.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

Con referencia a los objetivos planteados en este trabajo, se puede concluir de una manera general en los siguientes términos:

Se determinó la cinética de extracción y despojo del zinc con un extractante específico disuelto en un disolvente económico y con buenas propiedades de separación en una emulsión.

Se determinaron las isotermas de extracción para el extractante, considerando tres temperaturas con rangos de variación de 15 °C, a partir del punto central de 50 °C, decrementados e incrementados.

Se estudió el efecto de la temperatura y la presencia de ondas ultrasónicas sobre las isotermas de extracción.

Se diseñó el proceso de extracción estadístico con base en las isotermas, el efecto de la temperatura y la presencia del ultrasonido.

A partir de los resultados obtenidos en la parte experimental de la extracción de zinc por solventes en forma simple y con la presencia de ondas ultrasónicas sobre un licor de lixiviación (obtenido de polvo de horno de arco eléctrico), se presentan las conclusiones más importantes y de mayor interés.

1. Se debe purificar la solución antes de someterla a cualquier proceso de extracción. Esta purificación se debe de hacer bajo métodos de separación físicos y de bajo costo, debido a que se encuentran disueltos en el licor junto con el Zn otros metales como Fe, Pb, Cd, los cuales, además de disolverse perfectamente por el ácido sulfúrico, también se considera

- que son nocivos para la extracción por solventes.
2. El ácido *bis(2,4,4-trimetil pentil) fosfínico* disuelto en petróleo es específico para extraer zinc del licor de lixiviación de polvo de horno de arco eléctrico, debido a que en contacto con la fase acuosa, permite la extracción del soluto, no es miscible con el agua, y no es disociante.
 3. La cinética de extracción líquido-líquido depende de las etapas físico-químicas que, secuencialmente, ocurren bajo esta técnica. Siendo la etapa más lenta la que controle el proceso, mediante los cuales se pueden conocer los mecanismos y estudiar las reacciones químicas en disolución.
 4. Los sistemas de extracción con solventes en medio líquido-líquido se basan en la ley de la conservación de la masa. También, se aplican los conceptos de velocidad de transferencia entre fases, y el equilibrio entre fases, y principalmente sólo se considera el proceso en que se ponen en contacto dos fases fluidas de diferente densidad a fin de que se efectúe una transferencia de masa entre éstas.
 5. Para la realización de este tipo de pruebas se recomienda efectuarlas en varios pasos, ya que en uno sólo se puede perder parte del metal de interés que se quiere recuperar al mismo tiempo que la fase orgánica se puede seguir usando hasta que su actividad sea nula.
 6. Las mejores condiciones para la extracción son con una relación orgánico-acuosa de 1:1, una temperatura de 50 °C, un pH entre 2 y 3, tiempos de contacto y reposo de cinco minutos.
 7. Las condiciones óptimas para el despojo de una solución conteniendo zinc es una relación orgánico-acuosa de 1:1 y temperatura de 35 °C, tiempos de contacto y de reposo de cinco minutos.
 8. Las ondas ultrasónicas aportan una gran cantidad de energía, que ayuda a la extracción de zinc en una solución lixiviada, que presenta una agitación moderada.
 9. Para el despojo es importante aplicar el efecto de ultrasonido, pero no de una manera tan significativa como en la extracción, debido a que el metal se encuentra formando una sola especie que se tiene que despojar, a la fase acuosa.

10. Con estos resultados, también se explica en parte que los polvos de horno de arco eléctrico se pueden reaprovechar, minimizar su toxicidad y sobre todo no contaminar el medio ambiente.
11. La siguiente etapa del trabajo consistirá en la cementación del zinc y posteriormente su electrorrecuperación por la vía electrolítica, en donde se podrá decir con conocimiento de causa, qué tan rentable puede ser la construcción de una planta para la recuperación no sólo de zinc sino de algunos metales de interés.

Bibliografía

- [1] Anónimo. *Metals Mining Weekly Rev. Shearson Lehman Hutton*. London. V 2 (9) Sept. 5 1989.
- [2] Morris, A. E. O'Keefe, T. J. Cole E. R. and Neumeier, L. A. *Electric Furnace Proceedings, ISS*. V 43. 167-170. 1986.
- [3] Cowx, P. M. Chapman, C.D, Heanley, C.P. and Pargeter, J. *The Treatment of Electric Arc Furnace (EAF) Steel Plant Dusts in the Tetronics Plasma. TMS Technical Paper No A89-9. TMS-AIME*. 1989.
- [4] Barrera Godínez, J. A. **Ph. D. Dissertation: Zinc Recovery by Ultrasound Acid Leaching of Double Kilm Treated Electric Arc Furnace Dust**. University of Missouri-Rolla. 1989.
- [5] Kern, P. L. and Mahler, G. T. *The Wash Process for Recovering Zinc and Lead from Steelmaking Dusts. TMS Technical Paper No A88-5. TMS-AIME*. 1988.
- [6] Jha, M. C. *A Two-Stage Leaching Process for Selective Recovery of Zinc from Steel Plant Dusts. Recycle and Secondary Recovery of Metals*. Taylor, P.R.; Sohn, H. Y. and Jarret, N. (editors). **TMS-AIME**. 143-157. 1985.
- [7] Pusateri, J. F. *Development of A Metal-Oxide Flash Smelting Reactor. The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy. Gaskell, D.R. Hager, J.P. Hoffmann, J. E. and Mackey, P.J. (editors). TMS-AIME*. 131-148. 1986.
- [8] Hounds, Ch. O. and Pusateri, J. F. *The Flame Reactor Process A Solution for Lead/Zinc Industry Problems. TMS Technical Paper No. A88-25. TMS-AIME*. 1988.

- [9] Cowx, P. M. and Roddis, B. *The Recovery of Alloy Elements from F.A.D. / A.O.D. Fume in the Tetonic Plasma*. The Reinhardt Schuhmann International Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction Metallurgy. Gaskell, D.R. Hager, J.P. Hoffmann, J. E. and Mackey, P.J. (editors). TMS-AIME. 73-85. 1986.
- [10] Cole, E. R.; Datillo, M. and O'Keefe, T. J. *Nonferrous Waste As a Source of Zinc for Electroplating*. US Bureau of Mines Report of Investigations No 9125. 1987.
- [11] Thomas, H. K. and Fray, D. J. *Leaching of Oxidic Zinc Materials with Chlorine and Chlorine Hydrate*. Met. Trans.B. V 12B. 281-285. June 1981.
- [12] Kruesi, P. R. and Kruesi, W. H. *A Process for Recovery, Purification, and Electroplating of Zinc from Secondary Sources*. *Recycle and Secondary Recovery of Metals*. Taylor, P.R.; Sohn, H. Y. and Jarret, N. (editors). TMS-AIME. 173-181. 1985.
- [13] Palumbo, F. J.; Marsh, R. L. and Gabler, R.C. *Recovery of Metal Values from Copper Converter Fluor Dust*. US Bureau of Mines Report of Investigations No. 8995. 1986.
- [14] Abbruzzese, C. *Ammonia Technology for Oxidized Zinc Ores*. TMS Technical Paper No. A87-33. TMS-AIME, 1987.
- [15] Frenay, J. N. and Hissel, J. *Zinc and Lead Recovery from Iron- and Steel-making Dusts; Pilot Study of A Caustic Soda Process*. ATB Metallurgie. V 24. (3). 233-237. 1984.
- [16] Kappes, D. W. *Zinc Recovery by Caustic Leaching: Considerations for Process Development*. TMS Technical Paper No A88-27. TMS-AIME. 1988.
- [17] Frenay, J. Ferlay, S. and Hissel, J. *Disposal, Recycling and Recovery of Electric Furnace Exhaust Dust*. Iron and Steel Society Inc. Warrendale Pa. 171-175. 1987.
- [18] Frenay, J. Ferlay, S. and Hissel, J. *Disposal, Recycling and Recovery of Electric Furnace Exhaust Dust*. Iron and Steel Society Inc. Warrendale Pa. 195-201. 1987.

- [19] Frenay, J. Hissel, J. and Ferlay, S. *Recovery of Lead and Zinc from Electric Steelmaking Dusts by the CEBEDEAU Process. Recycle and Secondary Recovery of Metals*. Taylor, P.R. Sohu, H. Y. and Jarret, N. (editors). **TMS-AIME**. 195-201. 1985.
- [20] Suslik, K. S. Casadonte, D.J. Green, M. L. H. and Thompson, M. E. *Ultrasonics*. V 25. (1). 56-59. 1987.
- [21] Pandey, A. D. Mallick K. K. and Pandey, P. C. *Ultrasonics*. V 18. (3). 115-119. 1980.
- [22] St. Slacza, A. *Ultrasonics*. V 24. (1) 54-55. 1986.
- [23] Jackson, *Hydrometallurgical extraction and Reclamation*. Ellis Horwood Ltd. 1986.
- [24] Chen-Li, Z.; Furst, W. and Revon, H. *Hydrometallurgy*. V 16. 231-241. 1986.
- [25] Singh, J. M.; Gogia, S. K. and Tandon, S. N. *Hydrometallurgy*. V 9. 97-102. 1982.
- [26] Vazarlin, H. and Neou-Syngoyna, P. *Hydrometallurgy*. V 12. 365-373. 1981.
- [27] Sastre, A. M. and Muhammed, M. *Hydrometallurgy*. V 12. 177-193. 1984.
- [28] Anónimo. *Directorio de la Industria Siderúrgica Nacional*. Canacero. 1990
- [29] S. L. Law; W. F. Lowry; J. G. Snyder and G. W. Kramer. *Bureau of Mines Report of Investigations. 8750. United States Department of the Interior*. 1983.
- [30] W. Uytendogaardt and E. A. J. Burke. *Tables for microscopic identification of ore minerals*. Dover Publications. New York. 1971.
- [31] N. Tsuneyama, M. Takewaki and M. Yasukawa. *Production of Oxide for Zinc Smelting Process from EAF Dust at Shisaka Works Lead-Zinc '90, The Minerals, Metals & Materials Society, 1990*.
- [32] Pesic, B. and Zhou, T. *Ultrasonic solvent extraction of gallium with Keler 100 Journal of Metals* June 1989. V 41. (6). 42 - 45.
- [33] Timothy J. Mason. *Advances in Sonochemistry* V 1. London England, 1990.

- [34] Valrárcel Casas, M., Silva Rodríguez, M. *Teoría y Práctica de la extracción líquido-líquido* Ed. Alhambra, S.A. España, 1984.
- [35] Russell, T. W. F. and Denn, M. M. *Introducción al Análisis en Ingeniería Química*. Limusa, México. 1976. 253 - 271.
- [36] Anónimo. *Diez Años de Estadística Siderúrgica. 1979-1988. Canacero.*
- [37] Anónimo. *Producción y Consumo de Materias Primas para la Industria Siderúrgica Durante el Período 1981-1985. Circular I-08-88. Canacero.*
- [38] Anónimo. *Exportación Nacional de Materias Primas y Productos Siderúrgicos 1980-1987. Circular II-03-88. Canacero.*
- [39] Anónimo. *Importación Nacional de Materias Primas y Productos Siderúrgicos 1980-1987. Circular II-02-88. Canacero.*
- [40] Kotraba, N. L. and Bishop, N. G. *Report On Pilot Work for a Continuous Feed Vertical Retort for Smelting/Condensing Heavy Metals from Enriched Secondary Dust. TMS Technical Paper No A89-22. 1989. TMS-AIME.*
- [41] A. A. Atchley and L. A. Crum. *Acoustic cavitation and bubble dynamics in Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*. K. S. Suslick (editor).
- [42] Morral, F. R., Jimeno, E., Molera, P. *Metalurgia General Tomo I*. Ed. Reverté, S. A. España 1982.
- [43] Burroughs, C. y Gill, C. B. *Metalurgia extractiva no ferrosa*. Limusa. S. A. México. 1989.
- [44] Silva López, D.M. *Recuperación de zinc en solución a partir de polvos de horno de arco eléctrico mediante lixiviación ultrasónica*. Tesis, Fac. Química. UNAM. México, 1993.
- [45] American Cyanamid Company *Material Safety Data MSDS No. 2594-03*. New Jersey, U.S.A. 16 oct. 89.

