

18  
2ef.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

Eliminación de aluminio en medio ácido sulfúrico de tinas de anodizado por resinas de intercambio iónico

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
PRESENTA:  
Blanca Cristina De la Peña Maldonado

MEXICO D.F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Rosa Elva Rivera Santillán

**Vocal:** Francisco Javier Rodríguez Gómez

**Secretario:** Carlos Rosendo Arganis Juárez

**1er Suplente:** José Luz González Chávez

**2o Suplente:** Jorge Antonio González Sánchez

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Facultad de Química, Edificio D.

**Asesor del tema:**

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

Rosa E. Rivera

**Supervisor Técnico:**

Dr. José Luz González Chávez

José Luz González Chávez

**Sustentante:**

Blanca Cristina De la Peña Maldonado

Blanca Cristina De la Peña Maldonado

*Falta poco... es el momento, agradezco a: Huitzilopochtli; a nuestra alma mater y a quienes realmente la hacen ser "la máxima casa de estudios"; al QFB Raúl Garza Velasco: no solo me dió apoyo y confianza... me convenció que en medio de la lacra existe la esperanza, a Diana, Lupe y Chucho: gracias por sus detalles; a Jessica, Odie, Normal, Neli, Angeles, Vero, Anita, Magda, Beba, Isaac, Vic, Carlitos, Chris, Bird, Richard, Arturito, Peluso... por el pasado y por ser una realidad; Al H. Jurado evaluador: mi aprecio por su tiempo y comentarios; A Irma Muñoz y Gabriel Nieto: por su gran calidad, dedicación y por que siempre tuvieron tiempo para mi.*

*Para  
Micaela Maldonado y  
Francisco de la Peña  
... por supuesto !!. Su  
inversión y confianza  
merecían un mejor  
resultado*

## Contenido

<b>Capítulo 1.</b> <b>Introducción</b>	Introducción .....	1
<b>Capítulo 2.</b> <b>Generalidades</b>	2.1 El aluminio .....	3
	2.2 Anodizado de aluminio .....	5
	2.3 Resinas de intercambio iónico .....	11
<b>Capítulo 3.</b> <b>Desarrollo</b> <b>experimental</b>	3.1 Métodos de análisis del aluminio .....	15
	3.1.1 Titulaciones potenciométricas .....	15
	3.1.2 Titulaciones conductimétricas .....	16
	3.1.3 Determinación polarográfica .....	16
	3.2 Determinación de la capacidad de intercambio .....	17
	3.3 Determinación de la estabilidad de las resinas en medio ácido sulfúrico .....	18
	3.4 Determinación de la constante de reparto .....	18
	3.5 Extracción del $Al^{3+}$ en función de la relación masa de resina / meq Al .....	19
	3.6 Caracterización del efluente .....	19
	3.7 Extracción de aluminio del efluente .....	19
<b>Capítulo 4.</b> <b>Resultados y análisis</b> <b>de resultados</b>	4.1 Métodos de análisis del aluminio .....	20
	4.1.1 Titulaciones potenciométricas .....	20
	4.1.2 Titulaciones conductimétricas .....	24
	4.1.3 Determinación polarográfica .....	27
	4.2 Determinación de la capacidad de intercambio de la resina .....	32
	4.3 Estabilidad de las resinas en ácido sulfúrico .....	33
	4.4 Constante de reparto ( $K_D$ ) .....	33
	4.5 Extracción de aluminio en función de la relación masa de resina/meq Al .....	38
	4.6 Caracterización del efluente .....	40
	4.7 Extracción de aluminio del efluente .....	41

<b>Capítulo 5.</b>	
<b>Conclusiones</b>	Conclusiones ..... 43
<b>Bibliografía</b>	Bibliografía ..... 44
<b>Anexo 1</b>	Normalización del hidróxido de sodio con bifalato de potasio ..... 45

## Capítulo 1

### Introducción

En la actualidad se usan muchos procesos para producir colores en piezas arquitectónicas de aluminio usando métodos electrolíticos.

El coloreado electrolítico es un proceso en dos etapas que envuelve el anodizado convencional seguido por la electrodeposición de pigmentos metálicos en los poros del recubrimiento para alcanzar un rango de colores estables útiles en arquitectura.

El anodizado de aluminio es un método electroquímico en donde la superficie de la pieza o perfil se convierte a óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), en el sistema la pieza funciona como ánodo mientras está suspendida en la celda electrolítica. La mayoría del aluminio usado en aplicaciones arquitectónicas es anodizado.

Los materiales base aluminio que son coloreados para dar servicio en ambientes severamente corrosivos son anodizados antes de ser coloreados. El anodizado brinda varios beneficios a la pieza o perfil al que se realiza, las mejoras más importantes son que incrementa la resistencia a la corrosión por la película de óxido de aluminio formada en su superficie que impide el ataque por agentes externos. Así mismo, se aumenta la resistencia a la abrasión ya que las capas anódicas son más duras que el material base. Por otro lado, el recubrimiento anódico ofrece una superficie química activa para un buen coloreado.

La pieza es anodizada bajo condiciones convencionales de concentración del electrolito, temperatura, tiempo de inmersión y densidad de corriente para obtener la película anódica y entonces, es sumergida en una solución de sal de un metal y coloreada usando condiciones de corriente alterna.

Los tres principales tipos de procesos de anodizado son:

- a) anodizado crómico, en el cual el agente activo es ácido crómico
- b) anodizado sulfúrico, en el cual el agente activo es el ácido sulfúrico
- c) anodizado de recubrimiento duro, que usa ácido sulfúrico sólo o con aditivos. En la práctica, los recubrimientos en ácido sulfúrico son los más usados ya que tienen buenas características mecánicas y son económicos.

Para anodizar se requiere una buena preparación de la superficie: limpiarla químicamente liberándola de coque y óxidos. El método de limpieza se selecciona con base al tipo de manchas o contaminantes que deban ser eliminados. Usualmente el ciclo de limpieza consiste en eliminar la mayoría de los



contaminantes orgánicos por degreasado al vapor o limpiado con solventes y después se ataca con soluciones ácidas o alcalinas para limpiar uniformemente la superficie.

Después de este limpiado, y cuando se requieren superficies especulares, se trata con una solución abrillantadora. Después del ataque o abrillantamiento usualmente se requiere remover depósitos de metales pesados producidos en las operaciones anteriores.

Se pueden obtener varios colores finales como bronce, amarillo, azul, rojo, verde o negro, lo cual depende del electrolito del baño, de la temperatura del baño, de la densidad de corriente aplicada y del tiempo de coloreado.

El coloreado se realiza en electrolitos base níquel, cobalto o estaño, en función del color y la intensidad que se desee obtener; también se utilizan otros electrolitos que en algunos casos son combinaciones de los anteriores.

Dos atracciones de los procesos de coloreado electrolítico son que no se requiere del uso de aleaciones especiales y que los colores son independientes del espesor de la película anódica.

Después del coloreado la pieza es sellada con el objetivo de eliminar los poros en el recubrimiento, evitando que se conviertan en centros de corrosión. El sellado se realiza sumergiendo la pieza en agua caliente, generalmente a una temperatura mínima de 95° C, por un tiempo aproximado de 15 minutos. El aluminio se corroe en medios alcalinos y ácidos, por esta razón las variables de operación en las tinas de anodizado, como concentración de la solución (hidróxido de sodio en el decapado y ácido sulfúrico en el anodizado) y temperatura, deben estar apropiadamente controladas para tener una corrosión mínima en los perfiles.

Cuando no se tienen tinas de enjuague o este es deficiente, el aluminio por efecto de la disolución ocurrida (en menor o mayor grado) durante el proceso de limpieza pasa a la solución; debido a que la pieza es sumergida en la tina para anodizado llevando impregnada en su superficie solución limpiadora conteniendo éste, se ocasiona que en el baño de anodizado, aumente considerablemente la concentración de aluminio.

La búsqueda de algún método para eliminar al aluminio de solución ácida, es una tarea de relevante importancia tanto desde el punto de vista económico como ambiental, ya que se puede evitar el vaciado de las tinas de anodizado y puede ser el precedente para una posterior recuperación.

En el presente trabajo se analiza la factibilidad de usar resinas de intercambio iónico como método para eliminar el aluminio contenido en exceso en la tina de anodizado.

## Capítulo 2

### Generalidades

#### 2.1 El aluminio.

El aluminio es el metal más común y es el tercero en abundancia de todos los elementos con cerca del 8% de la composición terrestre. En cuanto a su uso comercial, entre los metales, ocupa el segundo lugar detrás del hierro.

El metal no se encuentra en estado libre en la naturaleza. Como mineral se encuentra ampliamente distribuido en los silicatos complejos, siendo de los más importantes los feldespatos. El más importante de los minerales de los que se extrae el aluminio es la bauxita, en donde el aluminio se encuentra presente como óxido hidratado,  $Al_2O_3 \cdot X H_2O$ . El valor de  $X$  varía dependiendo de la hidratación particular del mineral. La bauxita está constituida por mezclas de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio y minerales de arcilla, predominando el caolín y el cuarzo. Otro mineral de aluminio es la criolita, un fluoruro complejo. El aluminio se encuentra presente en algunas piedras preciosas como se muestra en la siguiente tabla (1):

<i>Aguamartina</i>	Silicato de aluminio y berilio
<i>Esmeralda</i>	Silicato complejo de aluminio, coloreada en verde por el cromo
<i>Granate</i>	Ortosilicato de calcio y aluminio, con hierro, manganeso y cromo
<i>Lapizazul</i>	Silicato de aluminio y sodio con polisulfuro sódico
<i>Turquesa</i>	Fosfato hidratado de aluminio con hierro y cobre

Antes de obtener el metal por reducción electroquímica, es necesario separar la alúmina ( $Al_2O_3$ ) de las impurezas (2). El proceso que se emplea para la purificación de la bauxita recibe el nombre de *Proceso Bayer*. éste es un proceso hidrometalúrgico en el cual, primeramente, se lleva el mineral a una reducción de tamaño a través de la trituración y molienda, para posteriormente ser disuelto en una solución acuosa con aproximadamente 30% en peso de NaOH, a una temperatura en el intervalo de 150 a 230°C; para evitar la ebullición se mantiene una presión suficiente que fluctúa entre 4 y 30 atm.

El  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  se disuelve más fácilmente que el  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . En ambos casos se obtiene un complejo del anión aluminato,  $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ .

La sílice se disuelve en un medio fuertemente básico, formando sales insolubles de aluminosilicatos con los iones aluminato. Estos sedimentan con un "lodo rojo" que está formado básicamente de óxidos de ion férrico, los cuales no son solubles en una base fuerte.

Es importante hacer notar que en este procedimiento se aprovecha el hecho de que el  $Al^{3+}$  es anfótero, y el  $Fe^{3+}$  no lo es. Después de la filtración, la disolución se diluye para reducir la concentración de sosa, lo cual provoca que se produzca una inversión parcial del equilibrio:



produciendo no el mineral original, sino hidróxido de aluminio hidratado.

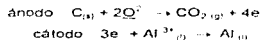


Una vez que se ha filtrado el precipitado de hidróxido de aluminio, se calcina para prepararlo para la electroreducción del mineral al metal. La disolución que se obtiene de la filtración se debe reconcentrar de tal manera que pueda ser empleada una vez más. Esto se lleva a cabo mediante calentamiento para evaporar el agua de la disolución. Esta etapa es una de las partes más costosas del proceso por los requerimientos energéticos.

Cuando en el *Proceso Bayer* se calcina el concentrado de hidróxido de aluminio, se produce un óxido de aluminio parcialmente hidratado hasta formar el óxido de aluminio anhidro alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a una temperatura por encima de los  $1000^\circ\text{C}$ . Este funde a más de  $2000^\circ\text{C}$ , temperatura demasiado alta para poder ser usada como sal fundida para la obtención electrolítica de aluminio puro.

El proceso electrolítico empleado comercialmente para producir aluminio recibe el nombre de *Proceso Hall*. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya purificado, proveniente del proceso Bayer, se disuelve en criolita fundida,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , que tiene un punto de fusión de  $1012^\circ\text{C}$  y es excelente conductor eléctrico. Se utilizan electrodos de grafito como ánodos y la coraza del horno funciona como cátodo.

Las reacciones en el proceso de electrólisis son:



Como el aluminio es más denso que la mezcla fundida de criolita y alúmina, el metal líquido se concentra en el fondo del horno.

En Guyana, Australia, Brasil y Francia se encuentran grandes depósitos de bauxita, de hecho, el nombre de 'bauxita' se deriva de la cercanía de la provincia francesa *Le baux* a importantes depósitos de mineral; en los Estados Unidos de América los yacimientos son escasos, existen sólo en Alabama, este país importa la mayoría del mineral que se emplea para la producción de aluminio. En México, a pesar de ser un país con grandes recursos minerales, el mineral bauxítico es prácticamente inexistente.

El agua apenas ataca al aluminio, el aire húmedo lo empaña ligeramente, pero en realidad no se corroe porque se forma en su superficie una película de óxido que le sirve como protección.

El aluminio y sus aleaciones se usan en la fabricación de automóviles, carros de ferrocarril, cámaras fotográficas, utensilios de cocina, como sustituto del papel estano y en otros donde se requiera firmeza y resistencia en el material, por ello, el aluminio encuentra un uso importante en la industria de la aviación.

Como el aluminio refleja un 95% de la energía calorífica que incide en él, se emplea como material aislante. Por ser uno de los mejores reflectores de rayos luminosos, tanto visible como ultravioleta, se aplica para revestir espejos en telescopios de reflexión.

A continuación se presentan las propiedades físicas del aluminio {1} las cuales lo hacen tan importante:

Calor específico medio (0-100°C)	0.225 Cal/g °C
Calor latente de fusión	93 Cal/g
Conductividad térmica (25°C)	0.5 g Cal/s cm <sup>2</sup> °C
Coefficiente de expansión térmica lineal (20-100°C)	0.0000239 <sup>m</sup> /C
Densidad (20°C)	2.7 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidad	70,300 kg/cm <sup>2</sup>
Módulo de rigidez	267,000 kg/cm <sup>2</sup>
Punto de fusión	660 °C
Punto de ebullición	2327 °C
Resistividad eléctrica (20°C)	0.00000263 Ohm/cm

La norma oficial mexicana NOM-CCA-017-ECOL/1993 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de acabados metálicos. En el caso del aluminio este valor es de 2 mg/L promedio diario.

## 2.2 Anodizado de aluminio.

El anodizado de aluminio es un método electroquímico en donde en la superficie del metal se forma óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), esto se logra colocando como ánodo la pieza suspendida en una celda electrolítica adecuada.

Algunos metales pueden ser anodizados incluyendo aluminio, titanio y magnesio, pero sólo el anodizado de aluminio se realiza a nivel industrial {3}.

Los beneficios al realizar un anodizado son:

- **Incrementa la resistencia a la corrosión.** El óxido de aluminio formado es resistente a la corrosión e impide el ataque atmosférico y de agua salada.

El recubrimiento anódico protege al metal base del servicio y de los agentes corrosivos.

- **Incrementa la resistencia a la abrasión.** Aunque todas las capas anódicas son más duras que el material base, el proceso de anodizado duro produce los recubrimientos más duros con espesor de 25 µm a más de 100 µm.

- **Incrementa la adhesión del coloreado.** El producto de la reducción del metal disuelto en el electrolito, adherido al recubrimiento anódico ofrece una superficie química activa para el coloreado. Las películas anódicas producidas en baños de ácido sulfúrico son coloreadas y dan base para los subsiguientes

**sistemas de limpiado** Los materiales base aluminio que son coloreados para dar servicio en ambientes severamente corrosivos son anodizados antes de ser coloreados

- *Permite una subsecuente deposición* La porosidad inherente de películas anódicas promueve una superficie apta para la electrodeposición. Usualmente se usa un baño de ácido fosfórico para anodización antes de la depositación ya que mejora la resistencia del enlace y la durabilidad
- *Mejora la apariencia decorativa* Todos los recubrimientos anódicos son brillantes y tienen una relativa buena resistencia a la abrasión, por lo tanto, estos recubrimientos son usados como tratamientos de acabado final cuando se desea la apariencia natural del aluminio o cuando se debe preservar un patrón mecánico. El grado de lustre de los recubrimientos anódicos depende de la condición del metal base antes del anodizado

El ataque empañador disminuye el lustre, pero un ataque brillante, abrillantado químico o electrolítico y el pulido incrementan el lustre, ya sea difuso o especular

- *Provee de colores decorativos únicos.* El coloreado de recubrimientos anódicos es producido por diferentes métodos. Se pueden absorber tintes orgánicos en los poros del recubrimiento para dar acabados coloreados

Se pueden precipitar ciertos pigmentos minerales en los poros hasta alcanzar un rango limitado de colores estables. El anodizado se usa para proveer, dependiendo de la composición de la aleación, un rango de colores de tonos tierra apropiados para aplicaciones arquitectónicas

- *Provee aislamiento eléctrica.* El óxido de aluminio es un dieléctrico. La caída de voltaje de la capa anódica varía desde unos cuantos volts hasta varios millares de volts, dependiendo de la naturaleza de la aleación y del espesor de la capa
- *Inhibe las imperfecciones de la superficie.* Cuando una parte contiene una superficie defectuosa se elimina en el baño de anodizado, el ácido crómico se introduce en los defectos escurriéndose y colorea el recubrimiento anodizado en la área adyacente a la falla. Se puede usar una solución de anodizado de ácido crómico como medio de inspección o detección de grietas superficiales finas.

El anodizado es usado en casi todas las industrias donde se trabaja con aluminio. La clasificación de todos los tipos de anodizado se realiza de acuerdo al electrolito usado. Se han usado varios electrolitos ácidos para producir recubrimientos anódicos, pero los más comúnmente usados en la actualidad son base ácido sulfúrico y ácido crómico.

Los tres principales tipos de procesos de anodizado son el clase I, en el que el agente activo es ácido crómico, el clase II, en el cual el agente activo es el ácido sulfúrico a temperatura ambiente, y el clase III, proceso de recubrimiento duro que usa ácido sulfúrico sólo o con aditivos a bajas temperaturas. Otros procesos, de menor uso o para propósitos especiales, utilizan soluciones ácidas de sulfúrico-oxálico, fosfórico, oxálico, bórico, sulfosalicílico, o sulfotáltico.

Excepto por aquellos producidos por el proceso de anodizado de recubrimiento duro, en la mayoría de los recubrimientos anódicos el espesor va de 5 a 18  $\mu\text{m}$ .

Para realizar un anodizado se requiere preparar la superficie, en esta etapa se limpia químicamente la superficie liberándola de óxidos. El método de limpieza se selecciona con base en el tipo de manchas o contaminantes que deban ser eliminados.

Comúnmente el ciclo de limpieza consiste, primero, de la eliminación de los contaminantes orgánicos, posteriormente se realiza la limpieza química sobre la superficie.

Después del lavado, si es necesario, la pieza es atacada para eliminar óxidos, o en el caso que se requieran superficies especulares, se trata con una solución abrillantadora.

Después del ataque o abrillantamiento, usualmente se requiere eliminar alguna incrustación de metales pesados, producida en operaciones anteriores.

Existe el anodizado por ácido crómico y dos tipos de anodizado con ácido sulfúrico; los llevados a cabo en sulfúrico se diferencian porque el primero es el proceso convencional realizado a temperatura ambiente y el segundo es a bajas temperaturas, llamado anodizado de recubrimiento duro. Se pueden obtener una gran variedad de propiedades en el recubrimiento según los cambios realizados en las variables del proceso.

#### *Anodizado con Acido Crómico {3} / {4}*

Se lleva a cabo por inmersión de la pieza de trabajo en una solución acuosa de  $\text{CrO}_3$ , aplicándole corriente actuando la pieza como cátodo.

Los parámetros típicos para este tipo de anodizado son:

Concentración de electrolito	50 - 100g/L de $\text{CrO}_3$
Temperatura	$37 \pm 5^\circ \text{C}$
Tiempo de inmersión	40 - 60 minutos
Densidad de corriente	0.15 - 0.30 A / $\text{dm}^2$

El voltaje se incrementa de 0 a 40 volts en un intervalo de 10 minutos, a partir de los cuales se cuenta el tiempo de anodizado.

El anodizado en este proceso produce un recubrimiento nominal de 2 micras de espesor. Este es relativamente suave y susceptible a daños por abrasión o manejo.

El color de este recubrimiento varía de claro a gris, dependiendo de si el recubrimiento está sellado. El recubrimiento puede ser coloreado para producir un recubrimiento clase II (más duro), por lo general esto no se lleva a cabo porque el recubrimiento es delgado y no retiene bien el color.

Aunque el anodizado crómico es el menos usado de los tres tipos, tiene diversas ventajas que hacen su uso deseable. Algunas ventajas se mencionan a continuación: el ácido crómico es mucho menos agresivo ante el aluminio que el ácido sulfúrico y puede ser usado en piezas cuyo diseño hace difícil el enjuague, tales como piezas remachadas, soldadas y piezas porosas.

Con este anodizado se logra un espesor de aproximadamente 0.7 micras por lado, por lo tanto es un buen recubrimiento para usarse cuando es necesario recubrir una dimensión precisa. Cerca de dos tercios del espesor del recubrimiento penetran en el metal base y un tercio del recubrimiento se acumula sobre el metal base original.

El anodizado cromo produce la menor reducción en resistencia a la fatiga de los tres recubrimientos, este anodizado debe aplicarse cuando la resistencia a la fatiga sea un factor crítico.

El color del anodizado cambiará con diferentes composiciones y con diferentes condiciones de calentamiento. Por último, este anodizado puede ser usado como pretratamiento para un anodizado de recubrimiento duro.

Muchas aleaciones pueden tener buenos resultados con el anodizado con ácido crómico, con excepción de aleaciones al alto silicio y aleaciones al alto cobre. Para que una aleación sea apropiada para este anodizado no debe tener más de 5% de Cu, 7% de Si o un total de elementos aleantes de 7.5%.

#### *Anodizado con sulfúrico ;3;4;*

El anodizado con sulfúrico, o anodizado clase II, se hace por inmersión de la pieza en solución acuosa de ácido sulfúrico. La corriente se aplica y la pieza es positivamente cargada. Los parámetros típicos de operación para este proceso son:

Concentración del electrolito	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Temperatura	21 ± 1 °C
Tiempo en el baño	30 a 60 minutos
Voltaje	15 a 20 Volts dependiendo de la aleación
Densidad de corriente	1 a 2 A / dm <sup>2</sup>

Con este proceso se obtiene un recubrimiento de aproximadamente 8 micras como espesor mínimo. Aun cuando este recubrimiento es más duro que el clase I, el anodizado con ácido sulfúrico puede dañarse con el manejo o por abrasión moderada.

El color del recubrimiento de clase II es amarillo verdoso, debido a que el sellado se lleva a cabo en dicromato de sodio (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Los recubrimientos claros pueden obtenerse por sellado en agua caliente y pueden ser especificados por la notación "claro, clase II".

Este anodizado produce el color más agradable de los tres métodos de anodizado. Con un coloreado usando este proceso se obtienen colores más oscuros y de buena reproducibilidad.

Al igual que el anodizado por ácido crómico, los recubrimientos por anodizado en sulfúrico penetran el metal base en dos tercios de su espesor y se acumulan sobre el metal base original en un tercio del espesor total.

Como con los demás tipos de anodizado, los recubrimientos con ácido sulfúrico presentan muy buena resistencia a la corrosión.

El anodizado con ácido sulfúrico es el tipo de anodizado más ampliamente utilizado y brinda muchos beneficios; primero, se obtiene una superficie dura y puede ser usado en situaciones donde haya una resistencia al desgaste moderada; segundo, es el tipo de anodizado estéticamente más agradable. Debe ser usado cuando la apariencia final es importante. Puede ser coloreado a casi cualquier color y producir matices que hacen que el material tenga una apariencia uniforme, y por último, la resistencia a la corrosión es buena.

Con excepción de aleaciones fundidas al alto silicio, todas las aleaciones pueden ser exitosamente recubiertas con anodizado en sulfúrico.

La claridad y profundidad del anodizado en sulfúrico incrementa con la pureza de la aleación, por lo tanto, la pureza de la aleación debe ser elegida dependiendo de los requerimientos físicos necesarios en la pieza.

#### *Anodizado de recubrimiento duro (III).*

También llamado clase III, se lleva a cabo por inmersión de la pieza en una solución de ácido sulfúrico, se aplica corriente actuando la pieza como ánodo.

Los parámetros de operación del proceso de anodizado de recubrimiento duro son:

Concentración del electrolito	22 a 24% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Tiempo de inmersión	20 a 120 minutos
Temperatura	0 + 1° C

El voltaje se incrementa constantemente para mantener la densidad de corriente de 2.5 a 4.0 A / dm<sup>2</sup>.

Este proceso produce un recubrimiento con espesor de 50 micras y se pueden obtener otros espesores.

El recubrimiento duro penetra al metal base por la mitad de su espesor y se acumula sobre la superficie del metal base una mitad de su espesor.

El recubrimiento es extremadamente duro y se describe como una línea dura (igual o cercana a 60-70 HRC (Hard Rockwell C)).

Los intervalos de color de los recubrimientos clase III son de gris a bronce y a casi negro, dependiendo de la aleación recubierta, del espesor del recubrimiento y de la temperatura del electrolito.

El recubrimiento puede ser coloreado para producir un recubrimiento de clase II. Los recubrimientos son naturalmente muy oscuros, solamente son posibles colores más oscuros que el natural. Si se necesita una variedad de color más extensa, hay diversos procesos de recubrimiento duro disponibles para conseguirlo.

La resistencia a la corrosión de un recubrimiento clase III sin sellar es muy buena, comparable a otros tipos de anodizado, cuando el anodizado de recubrimiento duro es sellado, se convierte en el tipo de anodizado más resistente a la corrosión.



El anodizado de recubrimiento duro debido a su gran variedad de propiedades, ha encontrado un uso muy amplio en productos manufacturados. Primero, por su extrema dureza ha sido usado en situaciones en las cuales se requiere resistencia al desgaste.

Segundo, por su excelente resistencia a la corrosión, el recubrimiento duro es usado sobre componentes de aluminio en ambientes severos, éstos incluyen exposición externa en aire salado, componentes marinos, equipos de lavado de automóviles, para la industria aérea y espacial y máquinas de preparación de comida.

Tercero, debido a que el recubrimiento duro es excelente resistor eléctrico, puede ser usado para aislar partes de equipo eléctrico o electrónico sumergidas. También es usado en soldaduras fijas donde algunas áreas puedan necesitar ser aisladas.

Cuarto, debido a que el recubrimiento duro es una sustancia naturalmente porosa, es usada en muchas áreas en las cuales la unión o impregnación de otros materiales al aluminio es necesaria. Este recubrimiento se liga muy bien con pinturas y adhesivos. También puede ser impregnado con teflón y muchas capas de lubricantes secos que dan propiedades lubricantes al recubrimiento.

Por último debido a sus propiedades, es ampliamente aceptado como recubrimiento recomendable o útil en casos de piezas de partes que tengan que ser sometidas a desgaste.

Aunque casi todas las aleaciones pueden ser recubiertas, las aleaciones de aluminio serie 6000 producen las mejores propiedades del recubrimiento duro. Con los otros tipos de anodizado, las aleaciones al alto silicio producen recubrimientos de baja calidad. Debido a que el proceso de recubrimiento duro es sensible al cobre, se deben evitar en lo posible las aleaciones de la serie 2000. Las aleaciones que contienen cobre pueden ser anodizadas con este método, pero solamente unas pocas fuentes comerciales tienen la habilidad de recubrir estas aleaciones con eficiencia.

Debido a que todos los procesos anódicos producen recubrimientos porosos de alumina, frecuentemente es deseable sellar el recubrimiento para eliminar esos poros y eliminar el contacto del aluminio con el ambiente.

El sellado envuelve la inmersión del recubrimiento en agua caliente, así se hidrata el óxido de aluminio y el recubrimiento se hincha cerrando los poros.

El sellado convencional se realiza generalmente a una temperatura mínima de 95°C durante por lo menos 15 minutos. Existen también diversos agentes sellantes base níquel que se dice producen sellado a baja temperatura a través de una acción catalítica.

Los anodizados con ácido crómico y sulfúrico son casi siempre sellados, sin embargo, debido a que el sellado algunas veces suaviza el recubrimiento, el anodizado de recubrimiento duro usualmente no es sellado porque la dureza tiene una importancia máxima en el acabado del recubrimiento.

#### *Análisis de los recubrimientos*

Existen varias pruebas estandarizadas que se usan en la industria para certificar la calidad y características de los recubrimientos anódicos. Seis pruebas más comúnmente usadas para determinar la calidad de recubrimientos anodizados se describen a continuación.

**Inspección visual.** Frecuentemente indica la calidad general del recubrimiento. La capa anódica debe ser uniforme en apariencia y estar libre de grietas, rasguños y áreas polvosas.

**Resistencia a la corrosión.** Frecuentemente es probado por aspersion de sal. Se suspende un panel recubierto en una nube de sal por un tiempo (típicamente 336 hrs) y entonces se examinan picaduras o corrosión.

**Resistencia al desgaste.** Es probada a través de un ciclo abrasivo. Se pesa un panel prueba, es devastado por un número de ciclos y pesado nuevamente para determinar la diferencia de peso del recubrimiento después de la abrasión.

**Adhesión.** Se prueba mediante el doblado de un panel alrededor de un soporte y checado al desdoblado.

**Espesor.** Es común checarlo usando uno de tres métodos. El primero es por examinación metalográfica del espesor bajo un microscopio calibrado. Segundo, el espesor puede ser determinado midiendo un espesor de la parte recubierta, retirando el recubrimiento y midiendo nuevamente para determinar el cambio dimensional. Tercero, los espesores pueden ser medidos usando instrumentos de corriente de Eddy.

**Peso del recubrimiento.** Es una indicación de la densidad del recubrimiento en relación con su espesor, el peso de recubrimiento es determinado por el peso de un panel de área conocida, el retiro del recubrimiento, repesado del panel y dividiendo la pérdida de peso entre el área del panel para indicar pérdida de peso por unidad de área.

El recubrimiento formado por el ácido sulfúrico, ácido crómico y oxálico (4) es altamente poroso, las condiciones de absorción son sustituidas por el coloreado, una vez teñido y limpiado el recubrimiento es además tratado para sellar los poros y dar continuidad a la superficie y una buena resistencia a la corrosión. El sellado favorece la permanencia del coloreado.

El tratamiento más común de sellado consiste en la exposición a agua caliente o a una corriente por un periodo de tiempo alrededor o igual al de un tratamiento de anodizado. Durante este tratamiento el hidróxido de aluminio en la superficie es convertido a un cristal monohidratado alfa (bohemita). El producto hidratado es esencialmente el mismo que el que se forma cuando el aluminio reacciona con agua bajo las mismas condiciones.

### 2.3 Resinas de Intercambio Iónico.

Los intercambiadores iónicos son sólidos insolubles o líquidos inmiscibles que tienen la propiedad de llevar a cabo la extracción de valores metálicos en solución (5) (6).

Los intercambiadores más importantes desde el punto de vista práctico son las resinas sintéticas.

Un intercambiador iónico está constituido por una red macromolecular de polímeros lineales entrecruzados con divinilbenceno para constituir una red tridimensional macroporosa. Las cargas fijas son equilibradas por los iones libres dentro de los poros de la red, a estos iones se les llama contraiones y son los que van a ser remplazados por otros de la misma naturaleza en la reacción de intercambio.

El número total de cargas que suman los contraiones, es igual al número de cargas fijas en la red, y constituye la capacidad del intercambiador. La capacidad es una magnitud constante característica del intercambiador e independiente de la naturaleza del contraion.

La capacidad de la resina se puede expresar en meq/g resina o en eq/kg, y se precisa si la resina es húmeda o seca.

Los intercambiadores se clasifican en dos categorías:

- a) intercambiadores catiónicos o de cationes
- b) intercambiadores aniónicos o de aniones

Otra clasificación muy general de las resinas es en sólidas y líquidas, la diferencia principal está en las condiciones de trabajo a las cuales son sometidas. En el caso en que se realizan extracciones líquido-líquido la operación de intercambio se llama extracción por solventes y el intercambiador es un líquido.

Si aplicamos la ley de acción de masas a la reacción de intercambio iónico:



La constante de la reacción de intercambio es

$$K^{M, i} = [H^+]_S [Na^+]_R / [H^+]_R [Na^+]_S$$

En donde  $R$  corresponde a la resina y  $S$  a la solución.

Por definición el coeficiente de partición o constante de reparto de una especie es la relación entre las concentraciones de ésta en la resina y en la solución:

$$K_D (Na^+) = [Na^+]_R / [Na^+]_S$$

*Técnicas utilizadas para el intercambio iónico.*

Las aplicaciones de intercambio iónico pueden llevarse a cabo por las técnicas en columna o intermitentes. La operación en columna es usualmente preferible aunque la elección del método depende totalmente de la aplicación en cuestión.

*El proceso en columna.*

Es el más importante y frecuentemente usado a nivel laboratorio. En las operaciones en columna la resina de intercambio es colocada en una columna vertical para formar una cama empacada. La solución a tratar fluye a través de esta columna hasta que se alcanza el punto final (predeterminando la concentración en el efluente de los iones a eliminar). En este punto la resina puede ser regenerada para usarse en otro ciclo de intercambio.

#### *El proceso discontinuo.*

En las operaciones intermitentes la resina de intercambio es simplemente agitada en un recipiente en el que está contenida una cantidad de solución a tratar hasta que se haya establecido el equilibrio entre los contraiones del intercambiador y los iones de igual carga del electrolito, cuando se alcanza el tiempo final, la solución es separada por decantación o por filtración y la resina puede ser regenerada en algún lugar o transferida a una columna para regeneración.

Usualmente el intercambio cuantitativo es mucho más fácil de alcanzarse por la técnica en columna. Una columna de intercambio puede ser colocada como en series de sistemas de equilibrio, como los platos de destilación.

#### *Preparación de la resina.*

Si la resina de intercambio iónico se encuentra en forma iónica, la única etapa condicionante necesaria es un enjuague con agua desionizada para eliminar materiales que pudieron haberse formado o lixiviado de la resina durante el almacenamiento.

Antes de emplear una resina catiónica es necesario someterla a dos procesos:

- 1.- Lavado. Para eliminar las impurezas que pueda contener; se le añade alcohol etílico y se somete a agitación por varias horas y se separa la resina por filtración, a continuación se le adiciona HCl 1 M y se agita por varias horas, se separa la resina por filtración y se repite lo anterior ahora con NaOH 1 M
- 2.- Acondicionamiento. Para obtener un intercambio iónico más efectivo y rápido, se empaca la resina en una columna y se hace pasar una cantidad de HCl 1 M suficiente para convertir toda la resina a la forma ácida, enseguida se pasa agua desionizada para eliminar el exceso de ácido, a continuación se pasa solución de NaOH 1 M necesaria para convertir toda la resina a forma sódica. La operación se repite con HCl 1 M y una vez más con NaOH 1 M. Después de este tratamiento la resina se convierte a la forma ácida con HCl 1 M y queda lista para usarse.

#### *Regeneración*

Para reusar una resina de intercambio después de una etapa de uso o para convertir a otra forma iónica para un experimento diferente, se puede usar una técnica apropiada. La operación en columna ayuda a un alto nivel de regeneración y la misma columna usada en el ciclo de extracción puede usarse para regeneración. La resina de intercambio debería ser siempre despojada antes de que se aplique la regeneración y dársete un enjuague seguido de la aplicación del regenerante.

#### *Cinética de intercambio iónico (7):*

El proceso de intercambio de iones es estrictamente una reacción heterogénea, que involucra dos fases con reacciones cinéticas de segundo orden, una reacción de intercambio está representada por



Puede considerarse que ocurren una serie de etapas:

- a) Transporte de los iones  $B^+$  desde el seno de la solución a través de la capa de difusión que rodea a la resina
- b) Difusión de los iones  $B^+$  en el interior de la resina
- c) Intercambio de los iones  $A^+$  y  $B^+$
- d) Difusión de los iones  $A^+$  hacia afuera de la resina
- e) Difusión de los iones  $A^+$  a través de la capa de difusión al seno de la solución.

El proceso de difusión ocurre en la capa de difusión de Nernst, a las etapas a) y e) se les llama difusión en la capa, y a las etapas b) y d) se les conoce como difusión en la partícula. Las condiciones de flujo de solución en una cama fija de resina pueden considerarse en un rango de flujo laminar. La difusión en la fase resina no es lineal debido a los efectos restrictivos de la estructura del polímero y por la distribución de carga de los iones fijos de los grupos funcionales. La fase resina es por consiguiente semejante a un sólido poroso y los difusividades efectivas de un ion metálico pueden variar pero son significativamente menores que en la fase acuosa.

Si se aplica la ley de Fick a la difusión en una resina de radio R, esta se puede expresar como:

$$J = -4\pi R^2 D_e (dc/dt)_R$$

Donde  $D_e$  es la difusividad efectiva del ion metálico en la fase resina.  $D_e$  toma en cuenta la tortuosidad ( $\tau$ ) y la porosidad ( $\epsilon$ ) de la resina en adición a la difusividad molecular normal ( $D_m$ ) del ion, esto es:

$$D_e = D_m \epsilon / \tau$$

El factor de tortuosidad es una medida del incremento de la difusión por la longitud de la trayectoria en la fase resina y es difícil de determinar. La tortuosidad y porosidad están relacionadas con el grado de enlace cruzado en la estructura de la resina. El enlace cruzado más alto favorece la difusión de la partícula, que es el proceso limitante en la velocidad.

Para los procesos hidrometalúrgicos, en general el proceso controlante de la velocidad en las etapas iniciales de la reacción de intercambio iónico es la difusión en la capa, sin embargo, como la zona actual de reacción se mueve dentro desde la superficie de la resina, las trayectorias de difusión se alargan progresivamente. Al mismo tiempo la difusión en la partícula se vuelve la etapa controlante del proceso.

## Capítulo 3

### Desarrollo experimental

#### 3.1 Métodos de análisis del aluminio.

Se estudiaron tres métodos de determinación cuantitativa de aluminio con el fin de evaluar la precisión y rapidez de cada uno de ellos, y seleccionar el más adecuado para la presente investigación

Los métodos de determinación cuantitativa de aluminio estudiados son:

- I) Titulaciones Acido-Base potenciométricas
- II) Titulaciones Acido-Base conductimétricas
- III) Determinación polarográfica

En las titulaciones ácido-base en medio acuoso se utilizan dos indicadores, fenolftaleína y azul de bromolol, para la determinación del punto de equivalencia de la titulación. El vir de la fenolftaleína es de incoloro en medio ácido a rosa fucsia en medio básico, y el del azul de bromotimol es de tinte amarillo en medio ácido a azul en medio básico.

Las soluciones ácido-base analizadas por potenciometría y conductimetría son

- a) *Acido sulfúrico (aproximadamente 1.7 M).* Se realiza para observar el comportamiento del medio
- b) *Aluminio en agua (5 y 20 g de  $Al_2O_3$  en agua).* El objetivo de titular al ion aluminio en medio acuoso es el de observar su comportamiento.
- c) *Aluminio en ácido sulfúrico (5 y 20 g de  $Al_2O_3$  en  $H_2SO_4$  1.7 M).* Estas se realizan para trazar la curva que describe el comportamiento del ion aluminio en medio ácido.

Se utiliza ácido sulfúrico 1.7 M por ser la concentración empleada en la tina de anodizado de aluminio.

#### **3.1.1 Titulaciones potenciométricas.**

Las titulaciones potenciométricas se realizan de la manera siguiente:

- Se calibra el pH-metro utilizando los estándares de pH 7 y 4 a 25 °C
- La solución de NaOH 0.174 M (reactivo titulante) se coloca en una bureta de 50 mL
- Se toma con una pipeta volumétrica un mililitro de la solución a titular y se coloca en un vaso de precipitados, se adiciona agua destilada hasta completar 20 mL y se agregan 2 ó 3 gotas de indicador
- Se introduce en la solución anterior una barra magnética y el electrodo para medida de pH y se va adicionando el reactivo titulante, después de cada adición se deja que se alcance el equilibrio bajo agitación constante, y se mide el pH de la solución
- El punto de equilibrio se determina por métodos gráficos de las curvas obtenidas al graficar los valores de pH en función de los mililitros de reactivo titulante agregados

**3.1.2 Titulaciones conductimétricas.** Las titulaciones conductimétricas se realizan de la manera siguiente.

- Se calibra el conductímetro utilizando solución estándar de KCl a 25 °C de conductividad conocida
- La solución de NaOH 0.185 M (reactivo titulante) se coloca en una bureta de 50 mL
- Se toma un mililitro de la solución a titular y se coloca en un vaso de precipitados, se adiciona agua destilada hasta completar 20 mL
- Se introduce en la solución anterior una barra magnética y la celda para medida de conductividad y se va adicionando el reactivo titulante, después de cada adición se deja que se alcance el equilibrio bajo agitación constante, y se mide la conductividad de la solución
- El punto de equivalencia se determina por métodos gráficos de las curvas obtenidas al graficar los valores de conductividad en función de los mililitros de reactivo titulante agregados

### 3.1.3 Determinación polarográfica.

La determinación polarográfica del aluminio se realizó utilizando un analizador polarográfico modelo 264A, con electrodo de mercurio 303A y graficador RE0150, marca PARC.

Los parámetros de operación del polarógrafo utilizados para los experimentos se dan a continuación.

Barrido de potencial -1.4 a -2.0 V/Ag/AgCl. Sensibilidad 100  $\mu$ A. Velocidad de barrido 5 mV/seg. Amplitud de pulso 25 mV. Tiempo de caída de la gota 1 seg. Tiempo de purga 12 minutos. Técnica empleada: polarografía diferencial de pulsos

La determinación polarográfica se realiza de la manera siguiente

- Se transfieren 10 mL de la solución problema a un vaso de precipitados de 50 mL
- Se neutralizan cuidadosamente con hidróxido de sodio 1 M hasta un pH de 4 para evitar que la señal de reducción del protón interfiera con la del aluminio
- Transferir a un matraz volumétrico de 25 mL, adicionar 0.4 mL de ácido clorhídrico 0.05 M y 5 mL de cloruro de litio 1 M
- Aforar con agua destilada hasta el volumen del matraz y transferir una alícuota a la celda polarográfica que contiene 10 mL de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) 0.1 M
- Eliminar el oxígeno burbujeadando nitrógeno a través de la solución por 10 minutos
- Trazar la curva en el intervalo de potencial de -1.4 a -2 V/Ag/AgCl

#### a) Obtención de la señal polarográfica del aluminio.

Se trazan los polarogramas de soluciones de  $\text{Al}^{3+}$  preparadas por el procedimiento descrito anteriormente. Se trazaron las soluciones de aluminio de concentración 0.005, 0.01, 0.015 y 0.02 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.7 M, preparadas a partir de una solución de 5 g  $\text{Al/L H}_2\text{SO}_4$  1.7 M.

b) Influencia de la señal de reducción del  $H^+$  sobre la señal del  $Al^{3+}$ .

Se parte de la solución de  $Al^{3+}$  0.015 g/L (50  $\mu$ L). Se traza su polarograma y después se hacen adiciones de 10, 25 y 25  $\mu$ L de solución 0.08 M de  $H_2SO_4$ . Después de cada adición se traza el polarograma correspondiente a cada solución, previo burbujeo de nitrógeno durante aproximadamente 3 minutos.

c) Curva de calibración del  $Al^{3+}$

Se parte de la solución de  $Al^{3+}$  0.02 g/L (50  $\mu$ L). Se traza su polarograma y después se adicionan 5 y 10  $\mu$ L de solución 20g Al/L  $H_2SO_4$  1.7 M. Después de cada adición se traza el polarograma correspondiente a cada solución, previo burbujeo de nitrógeno durante aproximadamente 5 minutos.

### 3.2 Determinación de la capacidad de intercambio.

La determinación de la capacidad de intercambio de la resina se realizó poniendo en contacto una masa determinada de la resina con una solución conteniendo  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  en concentración conocida. Se realizaron determinaciones para las resinas Amberlita 200 y Hexyn R-231 con base en su peso húmedo y seco. Para la prueba en seco se elimina la humedad dejando las resinas secar al ambiente, evitando así la fractura de éstas por efecto de la temperatura cuando la humedad se elimina en una estufa o mufla.

El análisis del  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  se realizó por polarografía diferencial de pulsos, mediante el trazo de sus curvas antes y después del contacto con la resina.

La relación de alturas de las curvas polarográficas obtenidas permite determinar los porcentajes de catión intercambiado y catión que permanece en la solución.

Para el reparto se ponen en contacto 0.1 g de resina con 50 mL de solución de  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  0.01 M durante 20 minutos, para posteriormente realizar el análisis polarográfico.

Durante la extracción se utilizó un agitador Cole palmer 51500 con movimiento lineal y de ping-pong en vez de agitación magnética pues ésta daña la integridad física de la resina.

La metodología para realizar la determinación es la siguiente:

- Colocar el electrolito soporte en la celda polarográfica, en este caso 10 mL nitrato de potasio 0.1 M
- Purgar con nitrógeno 2 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución
- Adicionar la muestra a la celda (150  $\mu$ L), purgar 2 minutos más y trazar el polarograma por polarografía diferencial de pulsos en el rango de potencial de  $-0.95$  a  $-1.4$  V/Ag/AgCl para el  $Zn^{2+}$  y de  $-0.6$  a  $-1.1$  V/Ag/AgCl, para el  $Cd^{2+}$ , sensibilidad 100  $\mu$ A, velocidad de barrido 5 mV/seg, amplitud de pulso 25 mV, tiempo de caída de la gota 1 seg, tiempo de purga 4 minutos
- Repetir el procedimiento para las muestras testigo



### **3.3 Determinación de la estabilidad de las resinas en medio ácido sulfúrico.**

Se analiza la resistencia de las resinas catiónicas Amberlita 200 y Hexyn R-231 en diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. El objetivo es ver si las resinas propuestas resisten el medio en las pruebas posteriores. Para esto, se coloca en un vidrio de reloj una pequeña cantidad de resina y se adiciona un volumen del medio ácido suficiente para cubrirla; se observa y analiza su apariencia física al microscopio óptico en función del tiempo.

Las resinas se ponen a prueba en los medios ácido concentrado y soluciones diluidas 1:1, 1:5 y 1:7 M.

### **3.4 Determinación de la constante de reparto.**

La constante de reparto se describe como la relación entre la concentración de  $Al^{3+}$  en la resina (en meq/g) y la concentración de  $Al^{3+}$  residual (en mol/L):

$$K_D = C_u (\text{meq } Al^{3+} / \text{g Resina}) / [ Al^{3+} ]_{ac}$$

La importancia de la determinación de la constante de reparto radica en que a partir de ésta se puede predecir la extracción del ion.

Para determinar la constante de reparto se usó el análisis por conductimetría. La metodología a seguir en el análisis conductimétrico ya se describió previamente.

La constante de reparto se determina en diferentes medios de ácido sulfúrico, 1.7, 1.35, 1.03, 0.43, 0.08 M y en agua.

La extracción de aluminio se realiza poniendo en contacto y bajo agitación constante 1 g de resina Hexyn R-231 y la concentración de aluminio estequiométrica considerando el valor de la capacidad de intercambio determinada.

El procedimiento se describe a continuación:

- Pesar un gramo de resina, adicionar el volumen de  $AlCl_3$  correspondiente a la capacidad de la resina y dejarlos en contacto durante 20 minutos con agitación constante.
- Tomar 1 mL de la solución y transferirla a un vaso de precipitados adicionando agua destilada hasta completar 20 mL.
- Titular esta solución conductimétricamente con NaOH 0.178 M siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

A partir de los resultados obtenidos determinar la cantidad de aluminio residual y, por diferencia con una valoración testigo, el aluminio extraído por la resina en cada medio.

### **3.5 Extracción de aluminio en función de la relación masa de resina/meq Al**

Con el fin de evaluar la extracción de  $Al^{3+}$  en función de la relación masa de resina/meq Al se realizaron las extracciones con las relaciones estequiométricas resina/aluminio 1:2, 1:5 y 1:10, en los medios ácido sulfúrico 1.7, 1.35, 1.03, 0.43 y 0.08 M, así como en medio acuoso.

Las pruebas se realizan con 0.1 g de resina siguiendo la metodología descrita para la determinación de la constante de reparto.

### **3.6 Caracterización del efluente.**

Con el objetivo de caracterizar la solución real se miden conductividad y pH, y se realiza una valoración ácido-base conductimétrica para determinar:

- Concentración de  $Al^{3+}$
- Concentración de  $H_2SO_4$

El tratamiento dado a la solución es el mismo que se les da a las soluciones sintéticas con el método conductimétrico, se analiza el mismo volumen de muestra (1 mL) en las mismas condiciones.

### **3.7 Extracción de aluminio del efluente.**

Para analizar la extracción de aluminio en la solución real, se realizan extracciones del efluente utilizando la cantidad estequiométrica de resina necesaria para eliminar la cantidad de aluminio ya conocida a partir del punto anterior.

El análisis se hace a partir de valoraciones conductimétricas usando la metodología descrita para las pruebas anteriores.

Se pone en contacto 1 g de resina con un volumen de solución real de 3.375 mL durante 20 minutos para realizar la extracción. El volumen de la muestra para análisis es 1 mL. Se determina el porcentaje de extracción del aluminio.

## Capítulo 4

### Resultados y análisis de resultados

#### 4.1 Métodos de análisis del aluminio.

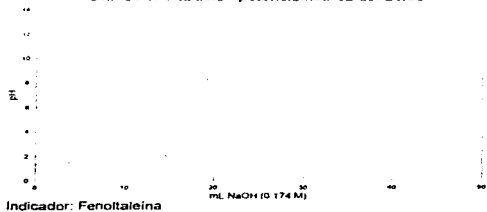
##### 4.1.1 Titrulaciones potenciométricas

a) *Titulación del Acido sulfúrico (aproximadamente 1.7 M) con sosa 0.174 M.*

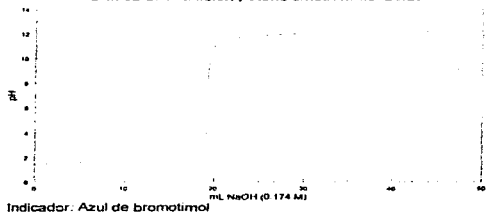
La valoración se realizó para determinar la concentración real del ácido sulfúrico y también ver el comportamiento del disolvente.

Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 1 y 2. Las valoraciones se realizaron por triplicado utilizando cada uno de los indicadores coloridos mencionados.

Gráfica 1: Titulación potenciométrica del ácido



Gráfica 2: Titulación potenciométrica del ácido



Los puntos de equivalencia se determinaron en las curvas de valoración utilizando métodos gráficos (método de las circunferencias). Los mL de NaOH 0.174 M correspondientes al punto de equivalencia de cada corrida, el respectivo valor de concentración de ácido sulfúrico, así como los valores promedios, se muestran en la siguiente Tabla:

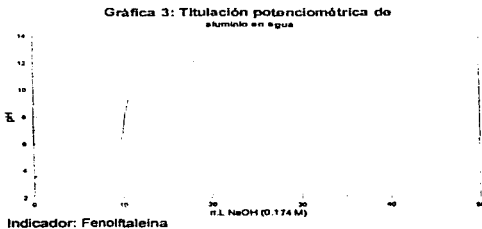
	fenolftaleína		azul de bromotimol	
	mL NaOH	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] M	mL NaOH	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] M
	19.0	1.65	19.3	1.67
	19.1	1.66	19.2	1.67
	18.6	1.61	19.0	1.65
Promedio	18.9	1.64	19.2	1.67

Estos valores difieren ligeramente. También se observa que con la fenolftaleína se obtienen valores más bajos, sin embargo el último valor obtenido con la fenolftaleína, lo consideramos como valor aberrante, por lo cual, para calcular la concentración del ácido sulfúrico, se consideraron sólo los cinco valores restantes.

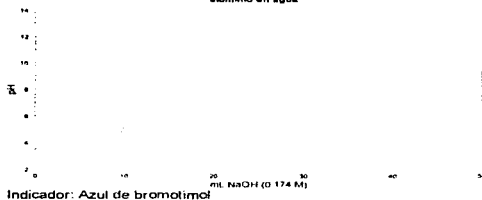
La concentración del ácido sulfúrico promedio determinada es 1.66 M.

Las concentraciones de los demás medios ácidos se determinaron por titulaciones conductimétricas.

b) *Titulación potenciométrica del Al<sup>3+</sup> en agua (aproximadamente 20 g Al/L) con sosa 0.174 M.*  
 Las curvas de valoración del aluminio se presentan en las gráficas 3 y 4.



**Gráfica 4: Titulación potenciométrica de aluminio en agua**



Las gráficas presentan dos saltos de pH (2 puntos de equivalencia), el primero corresponde a la precipitación del aluminio:  $Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$  y el segundo a la redisolución del hidróxido de aluminio:  $Al(OH)_3 \downarrow + OH^{-} \rightarrow Al(OH)_4^{-}$ .

Los puntos de equivalencia se determinaron por el método gráfico de las circunferencias, utilizando el primer punto de equivalencia, por lo cual se consideró una estequiometría 3:1.

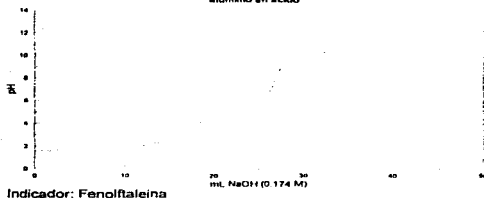
Los valores de mL de sosa gastados, de concentración de aluminio y promedios obtenidos se presentan en la siguiente Tabla

	Punto de equivalencia (mL NaOH)		Concentración de Al g/L	
	<i>fenolftaleína</i>	<i>azul de bromotimol</i>	<i>fenolftaleína</i>	<i>azul de bromotimol</i>
	10.0	10.4	15.64	16.27
	9.80	10.4	15.33	16.27
	10.0	10.4	15.64	16.27
<b>Promedio</b>	9.93	10.4	15.54	16.27

c) *Titulación potenciométrica del  $Al^{3+}$  (aproximadamente 20g/L en ácido sulfúrico) con sosa 0.174 M.*

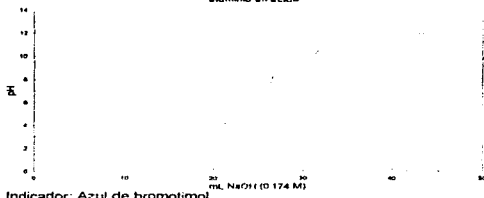
Las curvas de valoración obtenidas se presentan en las gráficas 5 y 6.

**Gráfica 5: Titulación potenciométrica de aluminio en ácido**



Indicador: Fenolftaleína

**Gráfica 6: Titulación potenciométrica de aluminio en ácido**



Indicador: Azul de bromotímol

Estas gráficas presentan tres saltos de pH (tres puntos de equivalencia). El primero corresponde a la neutralización del ácido sulfúrico, el segundo a la precipitación del hidróxido de aluminio y el tercero a la redisolución del mismo hidróxido para formar aluminato. También se puede observar que el mayor salto corresponde a la segunda valoración, es decir a la precipitación del hidróxido de aluminio, lo cual indica que es la reacción más cuantitativa.

Los puntos de equivalencia se determinaron por métodos gráficos, y se presentan en la siguiente Tabla:

Punto de equivalencia (mL. NaOH 0.174 M)					
fenolftaleína			azul de bromotímol		
ácido	aluminio	total	ácido	aluminio	total
14.6	10.6	25.2	17.5	8.3	25.8
17.0	9.0	26.0	17.4	8.4	25.8
16.6	9.4	26.0	17.7	8.5	26.2

Con el fin de comparar los valores obtenidos en esta valoración con los de las valoraciones correspondientes al ácido sólo y al aluminio en agua, se construye la siguiente Tabla

Punto de equivalencia (mL NaOH 0.174 M)							
fenc.Haleina				azul de bromotimol			
ácido sólo	aluminio sólo	ácido	aluminio	ácido sólo	aluminio sólo	ácido	aluminio
19.0	10.0	14.6	10.6	19.3	10.4	17.5	8.3
19.1	9.80	17.0	9.0	19.2	10.4	17.4	8.4
18.6	10.0	16.6	9.4	19.0	10.4	17.7	8.5

Nota: ácido sólo y aluminio sólo corresponden a las titulaciones por separado realizadas en agua, y ácido y aluminio a la titulación conjunta

Se observan diferencias relativamente considerables en los volúmenes gastados para valorar el ácido sulfúrico, posiblemente debido a que cuando se tiene la mezcla de aluminio y sulfúrico, la valoración de este último es menos cuantitativa, debido a la presencia del aluminio, que empieza a valorarse antes de que se termine el ácido sulfúrico, sin embargo, esto debería reflejarse también en la valoración del aluminio para formar el hidróxido de aluminio (precipitado), lo cual no se observa.

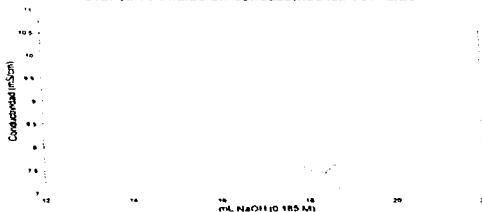
El tiempo requerido para estas valoraciones potenciométricas fue considerable, sobre todo en los casos que se trabajó con el aluminio en medio ácido, por ello se eliminó este método para determinar al aluminio en los experimentos posteriores.

#### 4.1.2 Titulaciones conductimétricas.

a) Titulación conductimétrica del ácido sulfúrico (aproximadamente 1.7 M) con sosa 0.185 M.

La curva de titulación conductimétrica del ácido sulfúrico con sosa se presenta en la gráfica 7.

Gráfica 7: Titulación conductimétrica del ácido

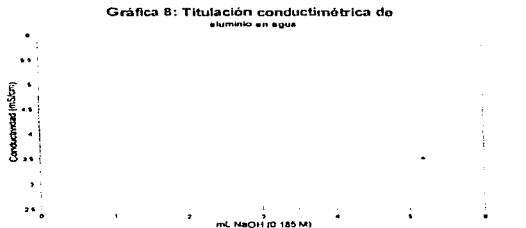


Se obtiene la curva de valoración conductimétrica típica de un ácido fuerte con una base fuerte. El volumen encontrado para el punto de equivalencia es de 18.2 mL de sosa 0.185 M y la concentración de ácido correspondiente es 1.68 M.

En la valoración del sulfúrico se observa con claridad su neutralización, zona inicial donde la conductividad baja gradualmente hasta un mínimo, después, la conductividad tiende a aumentar debido al exceso de sosa. Este punto mínimo corresponde al punto final de la reacción de neutralización (punto de equivalencia).

*b) Titulación conductimétrica del  $Al^{3+}$  (aproximadamente 5g  $Al/L$ ) con sosa 0.185 M.*

La curva de titulación del aluminio se presenta en la gráfica 8.



La curva presenta dos puntos de equivalencia, el primero mejor definido que el segundo. El primero corresponde a la precipitación del hidróxido de aluminio, mientras que el segundo corresponde a la redisolución de éste para formar el aluminato.

El primer punto de equivalencia se encuentra para un volumen de sosa 0.185 M de 2.47 mL, lo que corresponde a una concentración de aluminio de 4.1 g/L.

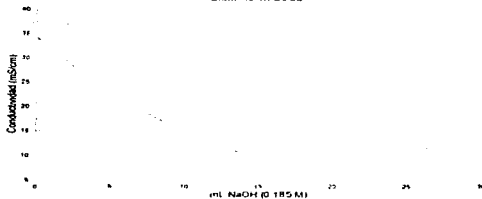
En este caso particular, en la gráfica se muestra inicialmente una disminución pequeña de la conductividad, durante la precipitación del hidróxido de aluminio la conductividad disminuye debido a que la concentración de protones decae al formarse el hidróxido y luego se mantiene constante hasta agotar al  $Al^{3+}$ ; al terminar la reacción de precipitación, la conductividad aumenta gradualmente en función del volumen de sosa agregado, mostrando la redisolución del aluminio y exceso de sosa.

*c) Titulación conductimétrica del  $Al^{3+}$  aproximadamente 5g  $Al/L$  en ácido sulfúrico 1.7 M con sosa 0.185 M.*

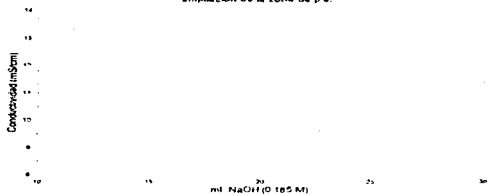
Las curvas de valoración de aluminio en medio ácido se presentan en las gráficas 9 y 10.



**Gráfica 9: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido**



**Gráfica 10: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido ampliación de la zona de p.e.**

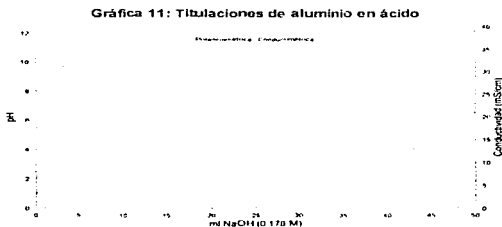


Las curvas presentan aparentemente tres partes, la primera correspondiente a la neutralización del ácido sulfúrico, la segunda correspondiente a la precipitación del hidróxido de aluminio, y la tercera al exceso de sosa adicionado, aunque esta tercera parte presenta una pequeña inflexión que corresponde a la redisolución del hidróxido de aluminio.

Los valores encontrados para la valoración del ácido sulfúrico y la precipitación del aluminio, son respectivamente 17.4 mL y 2.1 mL de sosa 0.185 M, con lo cual se obtiene una concentración de ácido 1.66 M y de aluminio de 3.5 g/l.

Dada la cercanía en los resultados obtenidos en esta valoración y las valoraciones tanto del ácido como del aluminio solos, las titulaciones conductimétricas se seleccionaron para realizar los análisis cuantitativos del aluminio posteriores, ya que además, se realizan con mayor rapidez que las potenciométricas y que la polarografía.

En la gráfica 11 se muestran comparativamente las titulaciones potenciométrica y conductimétrica de una solución de aproximadamente 20 g Al/L de ácido sulfúrico. Se corrobora la neutralización del ácido, la precipitación del hidróxido y la redisolución de éste.

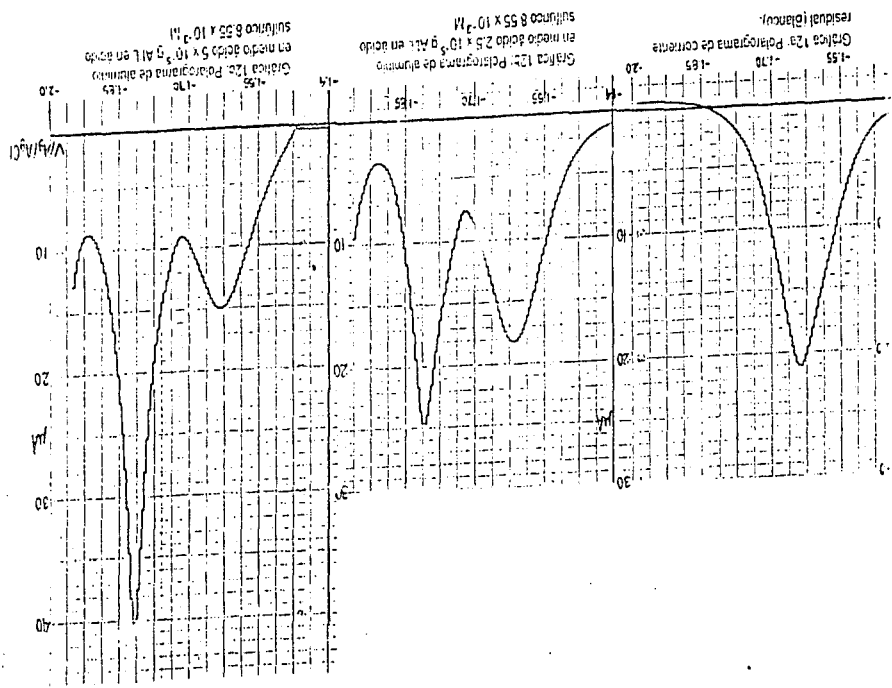


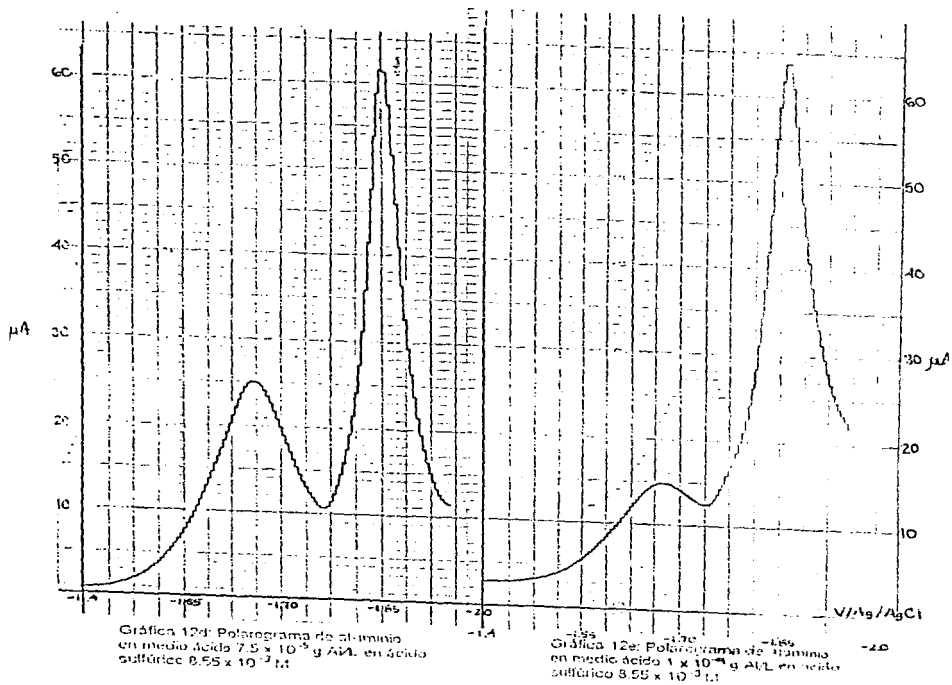
#### 4.1.3 Determinación polarográfica.

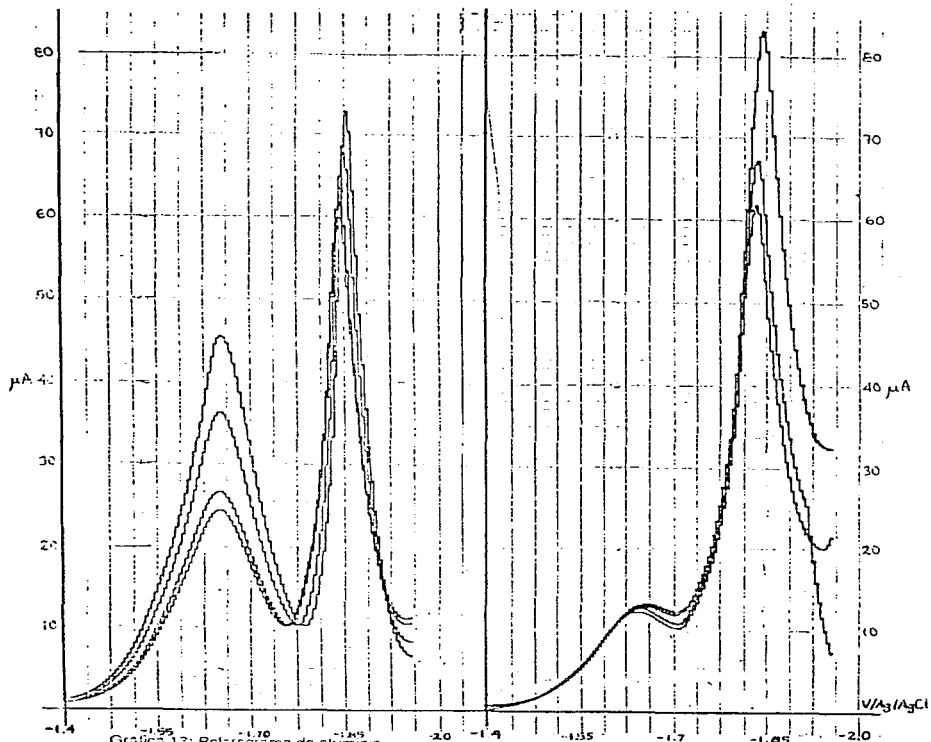
##### *a) Obtención de la señal del aluminio.*

La curva polarográfica del blanco muestra la señal correspondiente a la reducción del protón (Gráfica 12a) y las curvas de las soluciones de aluminio en medio ácido muestran además la señal del ion aluminio (Gráficas 12b a 12e). La señal del protón aparece a potenciales menos reductores y la del aluminio a potenciales más negativos. La altura de la señal correspondiente a la reducción del protón varía ligeramente debido a que la cantidad de ácido adicionada para el control de pH no siempre es la misma (Gráficas 12a a 12e).

La señal del aluminio aumenta proporcionalmente con su concentración, en las soluciones 0.005 a 0.015 g Al (Gráficas 12b a 12d), mientras que la solución 0.02 g Al/L (Gráfica 12e) presenta una altura menor a la esperada, similar a la de 0.015 g Al/L.







Gráfica 13: Polarograma de aluminio en medio ácido ( $7.5 \times 10^{-3}$  g A/L) y adiciones estándar de ácido sulfúrico.

Gráfica 14: Polarograma de aluminio en medio ácido ( $1 \times 10^{-4}$  g A/L) ácido  $8.55 \times 10^{-3}$  M) y adiciones estándar de aluminio.

La siguiente tabla muestra las concentraciones en la celda polarográfica correspondientes a los experimentos antes descritos

Volumen adicionado	Concentración de $Al^{3+}$	Concentración de $H^+$
50 $\mu$ L	0 g/L	$8.55 \times 10^{-3}$ M
50 $\mu$ L	$2.5 \times 10^{-5}$ g/L	$8.55 \times 10^{-3}$ M
50 $\mu$ L	$5 \times 10^{-5}$ g/L	$8.55 \times 10^{-3}$ M
50 $\mu$ L	$7.5 \times 10^{-5}$ g/L	$8.55 \times 10^{-3}$ M
50 $\mu$ L	$1 \times 10^{-4}$ g/L	$8.55 \times 10^{-3}$ M

*b) Efecto de la concentración del protón sobre la señal polarográfica del aluminio.*

Dada la cercanía de las señales de reducción del protón y del aluminio, éstas se traslapan parcialmente, por lo cual es necesario determinar la contribución de la señal del protón sobre la del aluminio.

Las señales polarográficas del aluminio a concentración constante (Gráfica 13) muestran también un ligero incremento al aumentar la concentración de protones en la solución.

En la siguiente tabla se muestran las concentraciones en la celda polarográfica.

Volumen adicionado ( $H_2SO_4$ )	Concentración de $Al^{3+}$	Concentración de $H^+$
50 $\mu$ L, 0.015 g Al/L ac 1.7 M	0.000075 g/L	0.00855 M
más 10 $\mu$ L, ac 0.08 M	0.000075 g/L	0.00863 M
más 25 $\mu$ L, ac 0.08 M	0.000075 g/L	0.00883 M
más 25 $\mu$ L, ac 0.08 M	0.000075 g/L	0.00903 M

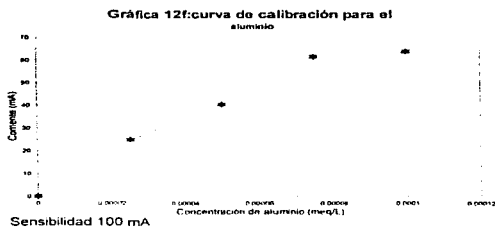
*c) Efecto de la concentración del aluminio sobre su señal polarográfica.*

De las gráficas 12a a 12e y 14 correspondientes a los polarogramas del aluminio en función de su concentración, se observa que al aumentar su concentración, aumenta la altura de la segunda señal.

En la siguiente tabla se muestran las concentraciones en la celda polarográfica (Gráfica 14)

$\mu$ L adicionados	Concentración de $Al^{3+}$	Concentración de $H^+$
50 $\mu$ L, 0.02 g Al/L $H_2SO_4$ 1.7 M	0.0001 g/L	0.00855 M
5 $\mu$ L, 20 g Al/L $H_2SO_4$ 1.7 M	0.0101 g/L	0.00940 M
10 $\mu$ L, 20 g Al/L $H_2SO_4$ 1.7 M	0.0301 g/L	0.10265 M

En la gráfica 12f se observa una relación prácticamente lineal en el intervalo de  $2 \times 10^{-5}$  a  $8 \times 10^{-5}$  meq/L, para la concentración  $1 \times 10^{-4}$ , ya no se tiene linealidad.



La técnica polarográfica para determinar aluminio no se caracterizó totalmente dado que resultó ser la más susceptible de error (por el estricto control del pH) (8), además que el tiempo de cada medición era considerable ya que la muestra requería una preparación especial antes de ser analizada.

#### 4.2 Determinación de la capacidad de intercambio de la resina.

La capacidad de la resina se puede determinar adicionando un exceso de  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$ , el cual desplaza a los protones contenidos en la resina y el exceso de  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  se determina polarográficamente.

Para la determinación de  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  se prepararon soluciones de estos cationes en concentración 0.01 M y se pusieron en contacto 50 ml. de solución de cada catión con 0.1 g de resina. Se trazaron los polarogramas de las soluciones antes y después del acondicionamiento con la resina, y con la relación de alturas de las señales polarográficas se determinó el exceso de  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .

	I Inicial (µA)	I final (µA)	C Inicial (meq/L)	C final (meq/L)
zinc	6.22	4.52	20	14.5
cadmio	6.00	4.84	20	14.7

Estos valores permiten determinar la capacidad de la resina

Capacidad de intercambio meq / g resina				
Amberlita			Hexyn	
Ion	Peso húmedo	Peso seco	Peso húmedo	Peso seco
Cadmio	2.35	3.20	2.70	4.01
Zinc	2.36	5.65	2.67	3.10

Considerando el valor de la capacidad, se seleccionó la resina hexyn R-231, utilizando el valor de 2.7 meq/g peso húmedo, para realizar el estudio completo

#### 4.3 Estabilidad de las resinas en ácido sulfúrico.

**Amberlita 200 catiónica.** Esta resina, de color beige, mostró cambios físicos cuando se mantuvo en contacto con todos los medios de ácido sulfúrico. En el ácido concentrado casi inmediatamente tomó un color oscuro, y se observaron partículas pequeñas e irregulares que parecían ser resultado del agrietamiento presentado en la superficie de las esferas. En los medios ácidos diluidos 1:1 y 1:5 los resultados fueron menos notorios, en el primero el cambio de color fue mínimo y el agrietamiento visible, en el segundo, sólo se notó un pequeño agrietamiento. En la solución 1.7 M se observó que sólo algunas esferas presentaron agrietamiento.

**Hexyn R-231** En el medio ácido concentrado se presenta un ligero agrietamiento en algunas esferas; en los demás casos la resina se mostró inmune.

Ya que existen diferentes métodos de producción de resinas de intercambio, se pueden obtener diversas propiedades en ellas, tales como estructura, tortuosidad, grado y distribución de porosidad, también estas características se ven influenciadas por el material de fabricación. Lo anterior queda manifiesto con el comportamiento mostrado por las resinas en el medio, es diferente entre una y otra, aunque ambas son catiónicas ácido fuerte; por un lado la amberlita 200 no resistió prácticamente ningún medio ácido y la resina hexyn R-231 por el contrario, mostró una resistencia bastante buena.

Por lo anterior, en los subsecuentes experimentos, sólo se experimenta con la resina catiónica ácido fuerte hexyn R-231.

#### 4.4 Constante de reparto ( $K_D$ ).

Para esta determinación se utilizó sólo la resina hexyn R-231 ya que resistió con aceptable resultado los medios ácidos más concentrados, y con esto se da por hecho que resiste medios ácidos más diluidos, como los que se usan en las pruebas subsecuentes.

Debido a que el método de análisis que mostró más ventajas fue el análisis conductimétrico, la determinación de la  $K_D$ , el análisis de extracción en diferentes condiciones y el análisis del efluente, se hicieron utilizando esta técnica.

La constante se define como el cociente entre la concentración de  $Al^{3+}$  en la resina expresada en meq/g resina y la concentración de  $Al^{3+}$  en el efluente expresada en mol/L.

En todos los casos las soluciones inicialmente contenían 2.7 meq  $Al^{3+}$ .



Medio (ácido, acuoso)	meq Al <sup>3+</sup> extraídos	meq Al <sup>3+</sup> residuales
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.7 M	1.323	1.377
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.35 M	1.323	1.377
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.03 M	1.406	1.294
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.43 M	1.493	1.207
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.08 M	2.099	0.601
Acuoso	2.143	0.557

Los valores de extracción se obtienen a partir de los volúmenes de titulante (al punto de equivalencia) en las curvas de titulación de la solución testigo (Al en el medio sin extracción) comparadas con las curvas de extracción, considerando la zona correspondiente a la valoración del Al (Gráficas 15 a 20). A partir del volumen (mL) de NaOH gastado en las titulaciones se calculan los meq residuales y por diferencia con los meq iniciales se encuentran los meq extraídos, lo cual permite calcular los valores de  $K_D$  para cada medio; En seguida se ejemplifica el cálculo de la constante para la concentración 1.7 M de ácido.

**Condiciones:** 4.85 mL de solución de aluminio en contacto con 1 g de resina, 1 mL de muestra y 2.7 meq de aluminio inicial. De la gráfica 20 se determina el volumen de titulante (NaOH 0.178 M) correspondiente al aluminio 1.6 mL.

$$\text{meq Al titulados} = (1.6 \text{ mL}) (0.178 \text{ meq/mL}) = 0.284 \text{ meq Al}$$

para el volumen total:

$$\text{meq Al residual} = 0.284 \text{ meq/mL} (4.85 \text{ mL}) = 1.377 \text{ meq Al}$$

$$\text{meq Al extraído} = 2.7 \text{ meq Al} - 1.377 \text{ meq Al} = 1.323 \text{ meq Al}$$

$$\text{eq/L} = \text{meq/mL} = 1.377 \text{ meq} / 4.85 \text{ mL} = 0.283 \text{ eq/L}$$

$$[\text{Al Resina}] = 1.323 \text{ meq} / 1 \text{ g Resina}$$

$$[\text{Al acuoso}] = 0.283 \text{ eq/L} (1 \text{ mol/3eq})$$

$$= 1.323 \text{ meq/g Resina}$$

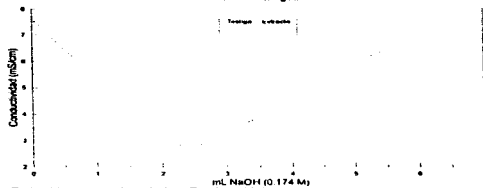
$$= 0.094 \text{ mol/L}$$

$$K_D = 1.323 \text{ meq/g Resina} / 0.094 \text{ mol/L} = 14.07$$

Los valores calculados de  $K_D$  para todos los medios se presentan en la siguiente Tabla:

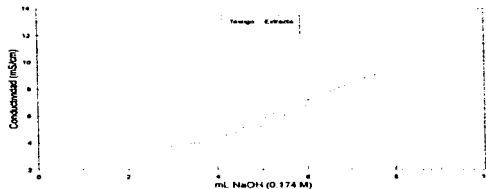
Medio (ácido, acuoso)	$K_D$
ácido 1.7 M	14.07
ácido 1.35 M	14.07
ácido 1.03 M	15.97
ácido 0.43 M	18.20
ácido 0.08 M	51.19
acuoso	56.39

**Gráfica 15: Titulación conductimétrica de aluminio en agua**



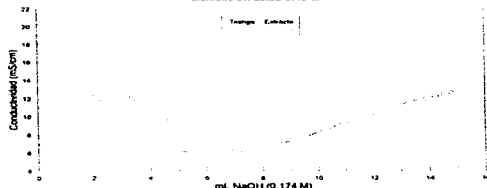
Relación estequiométrica Resina/Al 1:1

**Gráfica 16: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido 0,05 N**



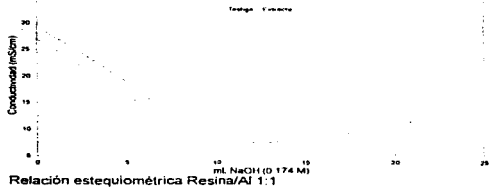
Relación estequiométrica Resina/Al 1:1

**Gráfica 17: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido 0,43 N**

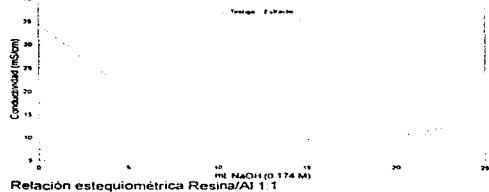


Relación estequiométrica Resina/Al 1:1

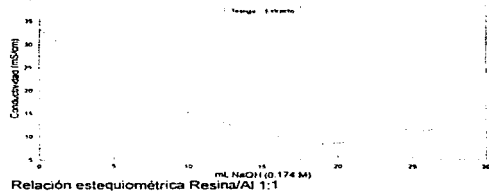
**Gráfica 18: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido 1.03 M**



**Gráfica 19: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido 1.35 M**



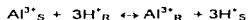
**Gráfica 20: Titulación conductimétrica de aluminio en ácido 1.71 M**



Para tener un parámetro que permita observar con mayor facilidad qué tanto aluminio se extrajo y cuánto residual quedó, se obtiene la relación meq extraídos/meq residuales lo anterior se da en la siguiente tabla.

Medio	meq Al ext / meq Al res
ácido 1.7 M	0.96
ácido 1.35 M	0.96
ácido 1.03 M	1.08
ácido 0.43 M	1.23
ácido 0.08 M	3.49
acuoso	3.84

Por inspección de la relación meq extraídos/meq residuales se tiene que, conforme el valor de ésta aumenta, la eliminación de aluminio será más eficiente, por lo contrario, conforme el cociente disminuye, se debe esperar una baja extracción de aluminio. En el caso en que la magnitud de la relación sea igual a 1, se tiene que la extracción del ion es del 50%, se considera la reacción de intercambio que ocurre entre el  $Al^{3+}_S$  y los  $H^+_R$  :

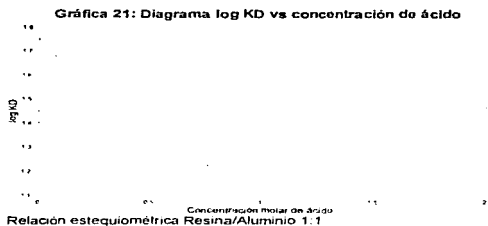


Se esperaba que la extracción se vea negativamente afectada por el aumento de  $H^+$  en solución, como sucedió, ya que la reacción de intercambio se realiza en presencia de  $H^+$  (medios ácidos) y por ley de acción de masas, este intercambio no está favorecido.

Los valores de constante de reparto encontrados muestran que, efectivamente, en condiciones estequiométricas, se tiene una mejor extracción de  $Al^{3+}$  en el medio acuoso y que esta eliminación disminuye cuando se aumenta la concentración del medio ácido. La variación no es proporcional a la concentración del ácido.

Según la constante y la relación meq extraídos / meq residuales se encuentra que la menor extracción es aproximadamente del 50% en ácido 1.7 M, y la mayor eficiencia es en agua donde se extrae casi cuatro veces más aluminio que el que queda residual, es decir el 80%.

Al graficar  $\log K_D$  vs concentración de  $H_2SO_4$ , se encuentra una tendencia completa a disminuir  $\log K_D$  conforme aumenta la concentración del ácido, es decir, la extracción disminuye conforme aumenta la cantidad de  $H^+$  (Gráfica 21).



#### **4.5 Extracción de aluminio en función de la relación masa de resina / meq Al**

Cabe señalar que los meq iniciales de aluminio contenidos para cada relación estequiométrica son:

Relación estequiométrica	meq de aluminio
2	5.4
5	13.5
10	27

En todos los casos el volumen de solución de aluminio que se puso en contacto con la resina fue de 5 mL. Para las extracciones con la relación estequiométrica 1:1 (2.7 meq aluminio) se puso en contacto la solución de aluminio con 1 g de resina, mientras que en todos los demás casos la masa de resina fue 0.1 g. Las valoraciones se realizaron tomando 1 mL de las soluciones resultantes de la extracción.

En todos los casos se obtuvieron la curva testigo y la de extracción para cada condición, en ambas es posible observar la zona inicial donde disminuye la conductividad debido a la neutralización del ácido, la meseta correspondiente a la reacción del aluminio y el incremento final de la conductividad, involucrando la redisolución del  $Al(OH)_3$  y el exceso de  $OH^-$ .

Los resultados de extracción no difieren mucho de lo esperado según la  $K_b$  encontrada para cada medio, las máximas extracciones se encuentran en ácido 0.08 M con la estequiometría 2, es decir 89.18%, y en el medio acuoso con la relación estequiométrica 1:1, sin embargo, para el medio acuoso se observa que el % extracción disminuye considerablemente al aumentar la concentración de aluminio en solución, para la relación 1:2 el % extracción es apenas mayor al 50% y en los casos de las relaciones 1:5 y 1:10 este % es muy bajo. Se esperaba que en todas las relaciones estequiométricas las mejores eliminaciones se presentarían en el medio acuoso, pero se encontró que para todas las

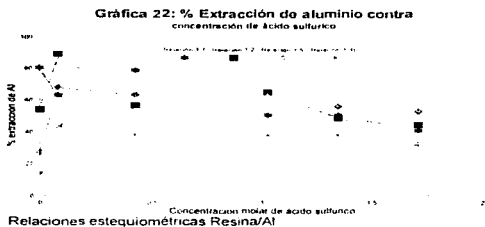
estequiometrías en el medio ácido más diluido (0.08 M) se presentó la mejor extracción. La tendencia contraria, es decir, extracción deficiente, se tuvo en la solución ácida 1.7 M.

Los resultados de extracción se resumen en la siguiente tabla

Estequiometría meq Al <sup>3+</sup> /Cresina	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] M	[NaOH] M	meq Al en 5 mL	meq Al/ mL	meq Al/mL residual	meq Al/mL extralido	% extracción
1	1.7	0.178	2.7	0.54	0.320	0.220	40.74
1	1.35	0.178	2.7	0.54	0.267	0.273	50.55
1	1.03	0.178	2.7	0.54	0.267	0.273	50.55
1	0.43	0.178	2.7	0.54	0.114	0.426	78.88
1	0.08	0.178	2.7	0.54	0.199	0.341	63.14
1	acuoso	0.178	2.7	0.54	0.106	0.434	80.37
2	1.7	0.178	0.555	0.111	0.062	0.049	44.14
2	1.35	0.178	0.555	0.111	0.057	0.054	48.64
2	1.03	0.178	0.555	0.111	0.039	0.072	64.80
2	0.43	0.178	0.555	0.111	0.048	0.063	56.75
2	0.08	0.178	0.555	0.111	0.012	0.099	89.18
2	acuoso	0.100	0.555	0.111	0.051	0.090	54.05
5	1.7	0.178	1.385	0.277	0.131	0.146	52.7
5	1.35	0.178	1.385	0.277	0.122	0.155	55.95
5	1.03	0.178	1.385	0.277	0.165	0.072	62.09
5	0.43	0.178	1.385	0.277	0.101	0.175	63.53
5	0.08	0.178	1.385	0.277	0.089	0.188	67.87
5	acuoso	0.100	1.385	0.277	0.202	0.065	27.07
10	1.7	0.178	2.779	0.555	0.380	0.175	31.53
10	1.35	0.178	2.779	0.555	0.344	0.211	38.01
10	1.03	0.178	2.779	0.555	0.346	0.209	37.65
10	0.43	0.178	2.779	0.555	0.342	0.213	38.37
10	0.08	0.178	2.779	0.555	0.312	0.243	43.76
10	acuoso	0.100	2.779	0.555	0.46	0.075	13.51

Al observar al comportamiento del % extracción con respecto a la concentración del ácido se encuentra que las estequiometrías 1 y 2 presentan un comportamiento parecido y que la diferencia entre los valores de extracción para cada medio es similar; en cuanto a las estequiometrías 5 y 10 su tendencia es similar entre ellas, las diferencias entre valores de eliminación en cada medio son más notorias que en las estequiometrías menores.

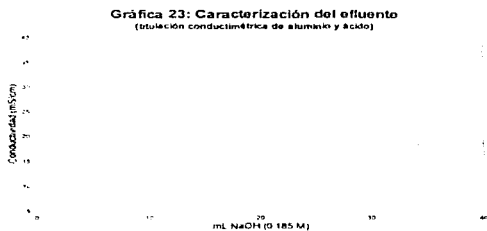
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



Los valores de extracción determinados muestran una eficiencia aceptable de la resina, se observa una tendencia a disminuir la extracción en los casos en que se tiene más aluminio y cuando la concentración del ácido aumenta, aunque en este último caso la tendencia a disminuir es menos evidente.

#### 4.6 Caracterización del efluente

La titulación conductimétrica del efluente se presenta en la gráfica 23



El estudio de la solución real no recibió un tratamiento especial ya que desde el inicio de la caracterización se observó que tenía características similares a una solución sintética analizada en experimentos preliminares. 1.35 M  $H_2SO_4$  y  $\approx$  5-8 g Al/L, al comparar las curvas conductimétricas de ambas se comprueba su similitud

Características del efluente	
conductividad (mS/cm)	39.2
pH	0.05
concentración del ácido	1.45 mol/L
concentración de $Al^{3+}$	7.35 g/L

#### 4.7 Extracción de aluminio del efluente.

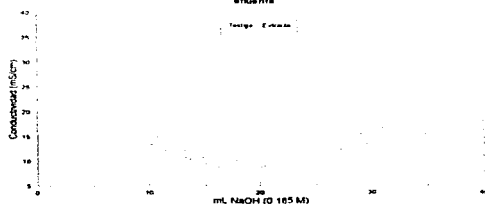
El tratamiento de extracción fue similar al de las soluciones sintéticas; a continuación se muestran los resultados correspondientes.

Al inicial (meq)	Al extraído (meq)	Al residual (meq)	% extracción
0.813	0.610	0.203	75.09

La gráfica 24 presenta las curvas de titulación conductimétrica del efluente, tanto para la solución testigo y la solución después de tratarla con resina hexin R-231. Se observa que la curva de extracción aparece por debajo de la testigo, lo cual difiere del comportamiento presentado en todas las titulaciones conductimétricas de soluciones sintéticas analizadas en los experimentos anteriores. El comportamiento de la curva de extracto del efluente puede ser consecuencia de que la solución contenía contaminantes provenientes de otras tinas que son parte del proceso completo de coloreado, los cuales cambiaron la tendencia de las curvas. Las impurezas que pueden contarse en el efluente son los iones de Fe, Mn, Co y Ni, además de cochambre disuelto proveniente de las tinas de decapado y enjuagues.

De los valores experimentales se obtiene el valor de  $K_D$  igual a 9.45. De la concentración 1.45 M del ácido se puede esperar una extracción de entre 40 y 50 % según los resultados obtenidos con las soluciones sintéticas.

Gráfica 24: Titulación conductimétrica del efluente





La efectividad de la resina en el efluente real fue satisfactoria, con más del 75% de extracción; comparando, la eficiencia de la resina es mayor en la solución real que en las soluciones sintéticas antes analizadas, el factor que pudo afectar negativamente las extracciones en las soluciones sintéticas, pudo ser, que en los sistemas de intercambio en medio sintético, el aluminio se encontraba en altas concentraciones y el tiempo de contacto no fue suficiente, considerando que se debía alcanzar el equilibrio y dar tiempo a la reacción de intercambio, con todas las etapas que esto implica: transporte del aluminio desde el seno de la solución a la superficie de la resina, transporte a través de la capa límite, transporte en el interior de la estructura de la resina, intercambio del aluminio con los contraiones y salida de los iones intercambiados hacia la solución, obstaculizada por los iones de aluminio que se introducen, o simplemente que en la solución real la extracción se ve favorecida por la presencia de las impurezas y/o de los aditivos

## Capítulo 5

### Conclusiones

1. El método conductimétrico, aunque fue seleccionado como medio de análisis, es aceptable para realizar la cuantificación de aluminio en soluciones ácidas. Sin embargo, no es el más recomendado cuando se requiere hacer una cuantificación muy exacta porque implica errores experimentales inherentes al método debido a la alta conductividad del  $H^+$  y dado que las mediciones no son resultado directo de la lectura en un instrumento; por otro lado, con concentraciones de ácido altas el tiempo de análisis se incrementa considerablemente.
2. El exceso de aluminio tiene como consecuencia disminuir la capacidad de extracción de la resina.
3. La concentración de ácido sulfúrico afecta negativamente la extracción de aluminio. En el caso en que se aumenta la concentración de ácido la extracción disminuye, y cuando la concentración de ácido disminuye la extracción se beneficia.
4. Cuando el aluminio está en exceso, respecto a una cantidad de resina, la concentración de ácido sulfúrico no afecta en mayor grado la extracción de aluminio.
5. La mejor extracción de aluminio en soluciones ácidas se obtiene en el medio 0.08 M.
6. El medio acuoso no es el más adecuado para una extracción óptima de aluminio si éste está en exceso, es decir, si la relación estequiométrica masa de resina/aluminio disuelto es mayor a 1.
7. Este método puede ser considerado por lo tanto, como un método de recuperación de aluminio. La eliminación de aluminio de soluciones de ácido sulfúrico provenientes de las tintas de anodizado utilizando resinas de intercambio iónico es factible de llevarse a cabo, si la relación estequiométrica resina/aluminio es 1 y la concentración ácida es baja, cercana a 0.1.

## **Bibliografía**

- [1] Carrillo Álvarez Iliana. "Evaluación de la calidad del agua residual proveniente de la industria de acabados metálicos y su empleo como agua de riego"; Tesis. Facultad de Química, UNAM; 1994.
- [2] Brown Theodore L., Lemay Eugene H. Jr., "Química, la ciencia central"; 3era edición; Editorial Prentice Hall, México 1987
- [3] Pernick Jeff, Aluminum Anodizing, "ASM Handbook"; Volumen 13, corrosión; 9a Edición, U.S.A. 1987
- [4] Wernick S., Pinner R. & P. G. Sheasby, "The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys"; 5a Edición; ASM international, U.S.A. 1987
- [5] Crisostomo Raya Miguel Angel: "Recuperación de plata a partir de lodos de desecho del proceso de plateado de vidrio en la fabricación de espejos. Tesis, Facultad de Química, UNAM ; 1995.
- [6] Flaschka H. A., Barnard A. S., Pesturrock: "Química analítica cuantitativa", volumen III, 6a Edición; Editorial Continental, México 1984
- [7] Jackson Erick, "Hydrometallurgical extraction and reclamation", 1a edición; Ellis Horwood Limited, Great Britain 1986
- [8] Welcher F. J., "Standard methods of chemical analysis"; Volumen 3, parte B; 6a Edición; Van Nostrand Reinhold Company, USA 1962
- [9], Lasser Howard, "Cleaning and finishing of aluminum and aluminum alloys"; ASM committee on finishing of aluminum, ASM Handbook, Volumen 5, 9a Edición, U.S.A. 1982.
- [10] Queré T. Alain; "Manual de prácticas: química analítica II"; Facultad de Química, UNAM; 1983.

## **APENDICE I**

### ***Normalización del hidróxido de sodio con biftalato de potasio.***

La normalización de una solución es importante porque permite conocer la concentración exacta de ésta (6). Esta determinación es más relevante cuando se trabaja con sustancias higroscópicas (como el NaOH) ya que al contacto con el ambiente éstas atrapan alguna cantidad de agua y entonces la masa pesada difiere de la real necesaria para tener la concentración deseada; es importante realizar esto sobre todo cuando se utiliza un método volumétrico como medio de análisis.

Para esta titulación se debe pesar una pequeña cantidad de biftalato, lo más exacta posible y adicionarlo a un vaso de precipitados conteniendo agua destilada para iniciar la titulación, ésta debe ser gota a gota para permitir observar claramente el vire de la fenoftaleína. Al titular el biftalato con la solución a valorar, se obtienen los mililitros de NaOH que reaccionan o neutralizan a la masa de biftalato (punto de equivalencia), cuando se dividen los moles de biftalato (peso molecular 204.22) entre el punto de equivalencia (dado que la estequiometría es uno a uno), se encuentra la concentración real de la sosa.

Estas valoraciones se realizan con la finalidad de normalizar la solución de hidróxido de sodio preparada para utilizarla en los experimentos subsecuentes.

Durante la experimentación fueron necesarias tres normalizaciones. En el primer caso las concentraciones encontradas fueron 0.174 M, 0.178 M y 0.185 M; la concentración analítica del hidróxido era 0.2M. En los dos primeros casos la masa utilizada de biftalato fue 0.8000 g y en el tercero 0.4005 g.

La normalización de la sosa es rápida y sencilla, así que se experimentó por triplicado, esto permite eliminar un resultado que difiera de los demás considerando sólo dos, aunque en este caso los resultados obtenidos no difirieron entre ellos.