



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“PURIFICACIÓN DE LOS LICORES DE
LIXIVIACIÓN DE UNA ARCILLA CAOLÍNICA
DEL ESTADO DE VERACRUZ”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

I.I. ASTRID DELFINA TOACHE PÉREZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**DRA. LETICIA ESPERANZA HERNÁNDEZ CRUZ (AACTyM-UAEH)
DRA GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE (UAM - I)**

Febrero-2016



M. en A. Julio Cesar Laines Medécigo
 Director de Administración Escolar
 PRESENTE.

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la presente, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Astrid Dellina Tsache Perez**, con número de cuenta 173701, quien presentó el trabajo de tesis titulado "PURIFICACIÓN DE LOS LICORES DE LIXIVIACIÓN DE UNA ARCILLA CAOLINITICA DEL ESTADO DE VERACRUZ", concuerda de evaluar el trabajo en cuestión de manera que se le otorgará el grado de maestría con la calificación de sobresaliente, la impresión del mismo sin otras modificaciones las cuales son las que se encuentran en el anexo.

A continuación se adjuntan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Felipe Espinosa García
- SECRETARIO: Gredson Terri Lapuerta Linares
- VOCAL: Dra. Tatiana Hernández Cruz
- SUPLENTE: Fidel Pérez Novato

Se otorga traslado a efectos de dar fe de la seguridad de los datos y consideraciones.

ATENTAMENTE
 De. O. de la Secretaría de
 Director del ICBI




ABSTRACT

In this work the purification of leach liquors kaolinitic clay Veracruz state was studied. We worked with the proposed Olvera (1) method, using 50g of clay per liter of solution with 0.9 M citric acid, 0.5 M sodium thiosulphate at pH 3 and 90 ° C, for 240 minutes, in order to obtain liquor leaching for analysis (ICP) and characterization (DR-X) of bleached kaolin and starting to meet the metal ions contained therein. The results showed the presence of silicon, titanium and high iron concentrations in the liquor.

Viability saturate iron leach liquors through two methods were also studied. Initially larger amount of kaolinitic clay that already established in the proposed method is leached, for a period of 5 hours. Another saturation method was to recycle or reuse the liquor up to four times in new bleaching process kaolin. Analysis by atomic absorption spectroscopy (AA) made to solutions resulting from both methods showed that doubling the amount of kaolin is necessary to increase the leaching time and clay, for the second case, the liquor can be recirculated up to three more occasions, without decreasing the percentage of iron removal kaolin. An economic analysis in order to know the method presented lower costs and higher profits to implement this process on an industrial level was also performed.

A saturated liquors are tested for solvent extraction (SX) to remove iron contained therein, but first tests were carried out using synthetic solutions (ferrous sulfate and ferric sulfate) with different extractants, in order to determine or extractants to be used in tests with saturated liquor. Thus it was concluded that the best extractants for this system are D2EHPA and Cyanex 272. Then SX tests were conducted at the leach liquors using D2EHPA (0.6 to 1.5M) diluted in kerosene and Cyanex 272 (1.7 and 3.0M) diluted in toluene, and a mixture of both solvents (D2EHPA 0.2M and 2.0M Cyanex 272), diluted in kerosene; for stripping the loaded extractant solution H₂SO₄ (200 g L⁻¹) it was used. Analysis of the aqueous and stripping the loaded, in all cases, solvent was conducted by AA. The best results were achieved with extraction of D2EHPA both concentrations (0.6 and 1.5 M) to obtain about 92% iron extraction with the mixture of both solvents, reaching up to 94.2% extract iron. As for the stripping of the loaded organic was the best result in mixing of D2EHPA and Cyanex 272, stripping 71.3% iron saturated liquor extracted.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la purificación de los licores de lixiviación de una arcilla caolinítica del estado de Veracruz. Se trabajó con el método propuesto por Olvera (1), utilizando 50g de arcilla por litro de solución con 0.9 M ácido cítrico, 0.5 M tiosulfato de sodio a pH 3 y 90°C, durante 240 minutos, con la finalidad de obtener los licores de lixiviación para su análisis (ICP) y la caracterización (DR-X) del caolín blanqueado y de partida para conocer los iones metálicos contenidos en ellos. Los resultados mostraron la presencia de silicio, titanio y altas concentraciones de hierro en los licores.

También se estudió la viabilidad de saturar los licores de lixiviación con hierro a través de dos métodos. Inicialmente se lixivió mayor cantidad de arcilla caolinítica que la ya establecida en el método propuesto, por un período de 5 horas. Otro método de saturación fue al recircular o reutilizar los licores hasta por cuatro ocasiones en un nuevo proceso de blanqueo del caolín. El análisis por espectrometría de absorción atómica (AA) realizado a las soluciones resultante de ambos métodos, mostró que al duplicar la cantidad de caolín es necesario aumentar el tiempo de lixiviación de la arcilla y que, para el segundo caso, el licor puede ser recirculado hasta por tres ocasiones más, sin disminuir el porcentaje de eliminación de hierro del caolín. También se realizó un análisis económico con la finalidad de conocer el método que presentará menores costos y mayores ganancias al implementar este proceso a nivel industrial.

A los licores saturados se les realizaron pruebas de extracción con solventes (SX) para eliminar el hierro contenido en los mismos, pero primeramente se efectuaron ensayos utilizando soluciones sintéticas (sulfato ferroso y sulfato férrico) con diferentes extractantes, con la finalidad de determinar el o los extractantes que se utilizarían en las pruebas con los licores saturados. De esta manera se concluyó que los mejores extractantes para este sistema son D2EHPA y Cyanex 272. A continuación se realizaron las pruebas de SX a los licores de lixiviación utilizando D2EHPA (0.6 y 1.5M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (1.7 y 3.0M) diluido en tolueno, y una mezcla de ambos solventes (D2EHPA 0.2M y Cyanex 272 2.0M), diluidos en queroseno; para el despojo del extractante cargado se utilizó una solución de H_2SO_4 (200 g L^{-1}). El análisis de los acuosos y del despojo del

solvente cargado, en todos los casos, se llevó a cabo por AA. Los mejores resultados de extracción se lograron con ambas concentraciones de D2EHPA (0.6 y 1.5 M), obteniendo alrededor de 92% de extracción de hierro y con la mezcla de ambos solventes, llegando a extraer hasta 94.2% del hierro. En cuanto al despojo del orgánico cargado el mejor resultado fue en la mezcla de D2EHPA y Cyanex 272, despojando 71.3% del hierro extraído a los licores saturados.

DEDICATORIAS

Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño:

A mi hijita y mi futuro bebé:

Astrid Ximena Terrazas Toache, tú y el bebé son mi más grande motivación, quienes dan sentido a mi vida, los causantes de mi anhelo por tratar de ser mejor día con día. Por esto mismo te dedico mi tesis y cada esfuerzo que realicé por la construcción de la misma, esperando y en un futuro todo esto sea motivo de admiración y orgullo, con el afán de que ustedes persigan sus sueños sin importar los obstáculos o limitaciones.

A mi esposo y amigo:

Josué Terrazas Vera, por todo tu amor y apoyo incondicional. Por estar conmigo en aquellos momentos en que el estudio ocupó la mayoría de mi tiempo y esfuerzo. Por tenerme paciencia y comprender mi carácter. Por qué, además de ser mi esposo, eres mi mejor amigo, quien me escucha, me apoya y en quien puedo confiar.

A mis padres:

Vianey Pérez Corona y Leopoldo Toache García, por todo el apoyo que me mostraron en la realización de ésta tesis. Por no dejarme desistir de seguir adelante y siempre creer en mí. Por ayudarme a ser la persona que soy hoy en día. Por sus consejos y sobre todo por su ejemplo de ser personas con éxito y valores. Gracias por siempre estar para mí y mi hijita.

A mis hermanos:

Isabel y Rafael, a quienes quiero y admiro mucho. Por su cariño, comprensión y apoyo. Gracias por preocuparse por su hermana mayor y sobre todo gracias por estar conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Maestría.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH)**, por las facilidades otorgadas en la realización y culminación de mis estudios y trabajo de maestría.

A mi directora de tesis, la **Dra. Leticia E. Hernández Cruz**, por aceptarme como su estudiante. Por tenerme una gran paciencia y creer en mí y en mis capacidades. Por todos sus consejos, apoyo y amistad. Por compartirme sus conocimientos y por su acertada orientación, lo que me permitió un buen aprovechamiento en el trabajo realizado.

A la **Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine**, por su importante apoyo en la realización de este trabajo. Por su paciencia, confianza y ayuda. Por compartirme parte de su amplio conocimiento en todos los temas de esta tesis.

A mis compañeros de maestría, **Miguel, Nery, Erick y Osnat**. Gracias por su apoyo y, también, por compartirme sus diferentes conocimientos. Por esos momentos de risas y relax. Por esos desayunos en los tacos y en general por brindarme su amistad.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
ABSTRACT	i
RESUMEN	ii
DEDICATORAS	iv
AGRADECIMIENTOS	v
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I CONSIDERACIONES TEÓRICAS	6
1.1 Efluentes Industriales	6
1.1.1 Tratamiento de efluentes industriales	7
1.1.2 Concentraciones elevadas de hierro en el agua	7
1.2 Lixiviación	8
1.2.1 Lixiviación de óxidos de hierro	10
1.3 Extracción por solventes	11
1.3.1. Extractantes	12
1.3.2 Sistemas de extracción	14
1.3.2.1 Extracción por intercambio iónico	15
1.3.2.2. Extracción por solvatación	15
1.3.3. Equilibrios en la extracción con solventes	16
1.4 Análisis de costos	20
1.4.1 Convenientes de la contabilidad de costos	20
1.4.2 Costos de producción	20

1.4.2.1 Costos fijos	22
1.4.2.2 Costes variables	22
REFERENCIAS	23
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	25
2.1 Efluentes industriales	26
2.2 Purificación de arcillas caoliníticas	28
2.3 Extracción por solventes	30
REFERENCIAS	35
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
3.1 Desarrollo general	36
3.1.1 Proceso de lixiviación	38
3.1.2 Proceso de extracción con solventes	40
3.2 Materiales y reactivos	42
3.2.1 Ácido cítrico	43
3.2.2 Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)	43
3.2.3 Fosfato de tributilo (TBP)	43
3.2.4 Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272)	44
3.2.5 Líquidos Iónicos Cyphos (101 y 109)	45
3.3 Técnicas de caracterización y análisis químico	45
3.3.1 Difracción de Rayos X	46
3.3.2 Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplado (ICP)	47
3.3.3 Espectroscopia por absorción atómica (AA)	48
3.3.4 Cromatografía de iones (CI)	49
REFERENCIAS	49
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 Pruebas preliminares de lixiviación	51

4.2 Pruebas de saturación de los licores de lixiviación	54
4.3 Extracción con solventes	55
4.4. Determinación del coeficiente de distribución y la constante de extracción	65
4.5 Comparación de costos	69
REFERENCIAS	72
CONCLUSIONES	74

LISTA DE TABLAS

Figura	Página
1.1 Características de algunos extractantes y disolventes empleados en la separación de Fe	17
3.1. Experimentos realizados para la obtención de los licores de lixiviación de la arcilla Caolinítica. (Ajustado a 90°C por un tiempo de 240 min.).....	36
3.2 Extractantes y solventes utilizados para la purificación de los licores de lixiviación	40
3.3 Reactivos utilizados	42
4.1 Resultados del análisis de los licores de lixiviación del caolín por ICP	52
4.2 Recirculaciones del licor de lixiviación en el blanqueo de 12.5g de caolín con 0.5M de tiosulfato de sodio, 0.9M de ácido cítrico, pH 3 y 90°C por un tiempo de 240 min.....	55
4.3 Valores de la constante aparente de extracción y del coeficiente de distribución del ion metálico para el D2EHPA y el Cyanex 272.....	69
4.4 Costos de reactivos para la saturación de Fe de los licores de lixiviación.....	71
4.5 Cálculo de la ganancia aproximada al purificar la arcilla caolinítica, saturando los licores a través de recirculaciones del licor de lixiviación o al duplicar la cantidad propuesta a lixiviar.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción por solventes.....	12
1.2. Componentes de los costos de producción.....	21
3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	37
3.2 Dispositivo experimental para las pruebas de lixiviación de la arcilla caolinítica.....	39
3.3 Diagrama experimental de las pruebas de extracción con solventes.....	42
3.4 Estructura del ácido di (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA).....	43
3.5 Estructura del ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272).....	44
3.6 Estructura del extractante imida trihexil tetradecilfosfonio bis (trifluorometilsulfonil) (Cyphos IL 109).....	45
3.7 Estructura del extractante cloruro trihexil tetradecilfosfonio (Cyphos IL 101).....	45
3.8 Equipo de difracción de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K.....	47
3.9 Equipo de espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP).....	47
3.10 Equipo de absorción atómica marca a)Varian spectrAA mod. 220 y b) Perkin-Elmer mod. 2380.....	48
3.11 Equipo de cromatografía iónica marca DIONEX ICS 3000.....	49
4.1 Difractogramas del mineral caolinítico proveniente de Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas, antes y después de ser lixiviado con 0.9 M ácido cítrico, 0.5 M tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C.....	53
4.2 Extracción de hierro al lixiviar 12.5 g y 25 g de caolín en 250 mL de solución lixivante.....	54
4.3 Análisis en Cromatógrafo de Iones (CI) del comportamiento de la concentración de tiosulfato de sodio y ácido cítrico al recircular los licores de lixiviación de la arcilla caolinítica.....	56
4.4 Porcentajes de extracción de Fe ²⁺ y Fe ³⁺ contenido en soluciones de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 0.05gL ⁻¹ y pH 3, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm, utilizando diversos extractantes comerciales.....	57

4.5 Porcentaje de despojo de solventes cargados con Fe²⁺ y Fe³⁺ provenientes de soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 0.05gL⁻¹ y pH 3, utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	58
4.6 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 8 gL⁻¹ y del hierro contenido en los licores de lixiviación, utilizando D2EHPA (1.5M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (1.7M) diluido en tolueno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	59
4.7 Porcentaje de despojo de los solventes cargados con Fe extraído de soluciones sintéticas de hierro (sulfato ferroso y férrico a 8 g L⁻¹) y extraído de los licores de lixiviación, utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	60
4.8 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 8 gL⁻¹ y del hierro contenido en los licores de lixiviación, utilizando D2EHPA (0.6M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (3.0M) diluido en tolueno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	60
4.9 Porcentaje de despojo de los solventes cargados con Fe extraído de soluciones sintéticas de hierro (sulfato ferroso y férrico a 8 g L⁻¹) y extraído de los licores de lixiviación, utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	61
4.10 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso a una concentración inicial de 8gL⁻¹ y del licor de lixiviación a diferentes concentraciones de D2EHPA (1.9M, 1.0M y 0.2M) en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	62
4.11 Porcentaje de despojo de Fe extraído (solución sintética de sulfato ferroso (8 g L⁻¹) y del licor de lixiviación) del D2EHPA (1.9M, 1.0M y 0.2M), utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	63
4.12 Porcentaje de extracción de hierro contenido solución sintética de sulfato ferroso a una concentración de 8gL⁻¹ y del licor de lixiviación utilizando una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex (2.0M) diluido en queroseno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	63
4.13 Porcentaje de despojo de la mezcla de solventes cargados con Fe extraído de solución sintética de sulfato ferroso (8gL⁻¹) y del licor de lixiviación, utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.....	64

4.14 Porcentaje de extracción de hierro contenido solución sintética de sulfato ferroso a una concentración de 8 g L^{-1} y del licor de lixiviación, utilizando una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex (2.0M) diluido en queroseno, con un tiempo de contacto de 90 minutos a 80 rpm.	64
4.15 Porcentaje de despojo de la mezcla de solventes cargados con Fe extraído de solución sintética de sulfato ferroso (8 g L^{-1}) y del licor de lixiviación, utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 90 minutos a 80 rpm.	65
4.16 Diagrama general del proceso de blanqueo de arcillas caoliníticas	70
4.17 Diagrama de proceso de lixiviación de una doble cantidad de caolín (100 g L^{-1}) para saturar el licor de lixiviación con hierro	70
4.18 Diagrama de proceso de la recirculación de los licores de lixiviación para saturar el licor de lixiviación con hierro.	71

INTRODUCCIÓN

México está localizado en una región volcánica rica en minerales, razón por la cual existe una importante tradición minera a lo largo y ancho de nuestra república, principalmente en los estados de Sonora, Zacatecas, Chihuahua, San Luis Potosí, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo y Veracruz. La producción minera de México se divide en oro (21%), plata (20%), cobre (14%), zinc (8%), arena (5%), grava (4%), fierro (4%) y otros (24%) [1]. De igual manera existe una importante producción de minerales no metálicos como es el caso de las arcillas caoliníticas, específicamente dentro de los estados de Hidalgo y Veracruz (región Otomí – Tepehua) donde se localizan más de 20 millones de toneladas de dichas arcillas, las cuales son vendidas a muy bajo costo debido a las impurezas que contiene, entre ellas y de manera mayoritaria, el hierro.

Es importante resaltar que el precio del caolín a pie de mina, oscila entre 200 y 300 pesos por tonelada. Este valor debe considerarse indignante considerando el trabajo necesario para la extracción de dicha arcilla, pero es aún más indignante el hecho de que la cotización de caolín de origen extranjero, envasado y de alta pureza, tenga un costo superior a 1 millón de pesos por tonelada [2]

Los métodos de separación de los contaminantes generalmente incluyen la separación magnética, flotación por espuma, floculación selectiva, separación por tamaños, hidrociclón y la lixiviación, siendo ésta última una de las más empleadas, la cual se basa en la remoción o reducción de los óxidos de hierro. En este sentido, un método de lixiviación que ha presentado excelentes resultados en el blanqueo del caolín, es el que utiliza ácido cítrico como agente complejante y tiosulfato de sodio como agente reductor, obteniendo hasta un 99% de reducción de hierro [3].

Al lixiviar la arcilla caolinítica del municipio de Huayacocotla del Estado de Veracruz, con ácido cítrico como agente complejante y el tiosulfato de sodio como agente reductor, los licores obtenidos presentan importantes concentraciones de hierro (Fe) y no pueden ser vertidos o desechados al entorno, debido a que la presencia de éste ion y la solución misma

pueden afectar la potabilidad del agua. En general no es conveniente en las aguas industriales por dar lugar a depósitos e incrustaciones [4].

Como se pretende llevar a nivel industrial el proceso de blanqueo de arcillas caoliníticas, surge la necesidad de tratamiento de los licores de lixiviación procedentes de éste proceso al igual que aumentar la cantidad de caolín a lixiviar y/o de reutilizar los licores de lixiviación. Por eso, es necesario encontrar el nivel de saturación de los mismos, determinando su máxima utilización en el blanqueamiento óptimo del caolín, con la finalidad de reducir el impacto medioambiental. Los recursos del agua dulce se ven reducidos por el crecimiento constante de la industria y que según datos estadísticos de la ONU la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12000 km³ de efluentes industriales [5].

Para el tratamiento de efluentes industriales, existen diferentes métodos físico-químicos, siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes[6] [7]: precipitación química [8], intercambio iónico [9], electro obtención [10], técnicas de adsorción [11], procesos basados en tecnología de membrana [12] y extracción por solventes o extracción líquido-líquido, la cual es una de las técnicas más eficientes y económicas en la separación de metales en soluciones acuosas provenientes de los procesos de lixiviación [13].

Los extractantes utilizados, en el proceso de extracción por solventes, son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto queda retenido [14]. Un gran número de agentes de extracción han sido desarrollados para la separación de metales de transición, incluyendo ácido fosfórico, α -hidroxioximas, β -dicetonas, aminas y piridinas, al igual del tipo alquilimidazol, resultando ser candidatos atractivos para la extracción de iones de metálicos [15].

En la actualidad para escalar a nivel industrial algún proceso, en este caso el blanqueo de arcillas caoliníticas, es necesario que además de ser un proceso novedoso y sustentable sea económicamente rentable. Por lo anterior, presentar un análisis de costos, por más sencillo que parezca, es un paso fundamental para la implementación de dicho proceso. Para un estudio de planeación presupuestal es una importante herramienta de trabajo el cálculo de los costos. Esto permite a la dirección de la empresa estudiar diversas alternativas,

considerando los cambios que hubiere en los costos variables y fijos, tales como: proceso de materias primas, salarios, gastos fijos de cualquier naturaleza, etc. [16].

Tomando en consideración lo mencionado anteriormente y con la meta de evitar un impacto negativo al medio ambiente al llevar a nivel industrial el proceso de blanqueo del caolín, el objetivo general de este trabajo es:

Objetivo General

“Proponer un método para purificar los licores provenientes de la lixiviación con tiosulfato de sodio y ácido cítrico de arcillas caoliníticas del municipio de Huayacocotla (estado de Veracruz), con la finalidad de disminuir el efecto contaminante de los mismos”.

Los objetivos específicos son:

1. Efectuar pruebas de lixiviación de arcillas caoliníticas, utilizando los reactivos y las condiciones encontradas por Olvera (2014), con la finalidad de generar los licores de lixiviación (materia de estudio de este proyecto).
2. Caracterizar y analizar los licores de lixiviación mediante espectrofotometría de Absorción Atómica (A.A.) ó por Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplada (ICP) con la finalidad de conocer los metales contenidos en los mismos.
3. Saturar los licores de lixiviación con hierro, a través de la recirculación de los licores o al lixiviar mayor cantidad de caolín, con la finalidad de disminuir el impacto ambiental y los costos de operación.
4. Recuperar y separar el hierro encontrado dentro de las soluciones de lixiviación de las arcillas caoliníticas mediante extracción con solventes.
5. Efectuar un estudio comparativo del método más adecuado para recuperar los metales contenidos en los licores provenientes de la lixiviación de arcillas caoliníticas con tiosulfato de sodio y ácido cítrico, mediante su caracterización por Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplada (ICP) y por Cromatografía de Iones (CI).

El presente trabajo se desarrolla en cuatro capítulos; en el Capítulo I se abordan los conceptos teóricos más importantes y necesarios para este tema, describiéndose la lixiviación y sus etapas así como la importancia de la extracción por solventes para la purificación de efluentes generados por procesos de lixiviación. De igual manera, se detalla el tema de los extractantes y sus características. En el Capítulo II se dan los antecedentes que fungieron como pedestal para la elaboración de este trabajo. En el Capítulo III se describe la metodología experimental llevada a cabo en cada una de las pruebas de esta investigación, así como los reactivos y equipos utilizados. Por último en el Capítulo IV se lleva a cabo la discusión de los resultados obtenidos para proponer un método de purificación de los licores de lixiviación de arcillas caoliníticas y se emiten las conclusiones.

REFERENCIAS

1. Unidad de Inteligencia de Negocios, “Sector Minero” [en línea]. México, Secretaría de Economía, 2013. [Consulta: 12 de mayo de 2014]. Disponible en: <https://www.promexico.gob.mx/work/models/mx/Resource/230/1/images/mineria-inversion.pdf>.
2. [Moreno Pérez M. A., “Construcción de una planta piloto de alta tecnología para la producción de caolín de alta pureza y su proyección a nivel industrial”, FONDO MIXTO CONACYT-GOBIERNO DEL ESTADO DE HIDALGO, Área estratégica: Materiales, Convocatoria 2012-2, pp. 1-26.](#)
3. Olvera P. N., Hernández L. E., Lapidus G. T. (2012). Estudio de la Remoción de Hierro de una Arcilla Caolinítica por medio de Lixiviación Reductiva, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Minerales. pp. 2-8.
4. Rigola Lapeña M., “Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales” [en línea]. Barcelona, España: Marcombo, S. A., 1990. [Consulta: 25 de febrero de 2015]. Disponible en: <http://google.com.mx/books>
5. Organización de las Naciones Unidas- Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP), “Agua para todos. Agua para la vida. Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de Recursos Hídricos en el Mundo”. World Water Assessment Programme, Vol. 1, 2003, pp. 1-36.
6. Ovín Ania M. C., (2003), “Depuración de efluentes industriales con carbon activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente” (tesis de maestría), Universidad de Oviedo, Departamento de Química, Física y Analítica.

7. Regel-Rosocka M., "A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 177 (2010), pp. 57-67.
8. Mauchauffée S., Meux E., "Use of sodium decanoate for selective precipitation of metal contained in industrial wastewater", *Chemosphere*, Vol. 69 (2007), pp. 763-768.
9. Li-Chun L., Ruey-Shin J., "Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 112 (2005), pp. 211-218.
10. Bohnert K., Gabus P., Nehring J., Brändle H., Brunzel M. G., "Fiber-Optic Current Sensor for Electrowinning of Metals", *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 25 (2007), pp. 3602-3609.
11. Wan Ngah W. S., Teong L. C., Hanafiah M. A. K. M., "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83 (2011), pp. 1446-1454.
12. Bjarne N., "Developments in membrane technology for water treatment", *Desalination*, Vol. 153 (2002), pp. 355-360.
13. Alamdari E.K., Moradkhanib D., Darvishi D., "Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA", *Minerals Engineering*, Vol. 17 (2004), pp. 89-92.
14. Hernández L., Hernández Cruz L. E., Legorreta García F., "Revisión sobre la Aplicación de Líquidos Iónicos como Solventes Orgánicos en la Recuperación de Metales", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, 2013, pp. 1-8.
15. Morizono H., Oshima T. y Baba Y., "Liquid-liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant", Vol. 80 (2011), *Separation and Purification Technology*, Japón, pp. 390-395.
16. Reyes Pérez E., "Contabilidad de Costos, 2do curso". México D.F.: LIMUSA, Noriega Editores, 2005.

CAPÍTULO I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

A continuación se darán los conceptos teóricos necesarios para llevar a cabo este trabajo, como las características de la lixiviación, la extracción por solventes y los efluentes industriales, lo cual será útil para ahondar en los métodos de purificación o de eliminación de los contaminantes de los licores de lixiviación.

1.1. Efluentes industriales.

El término efluentes es utilizado para nombrar a las aguas servidas con desechos sólidos, líquidos y/o gaseosos que son emitidos por industrias. Los productos tóxicos presentes en los efluentes son muy variados, tanto en tipo como en cantidad, y su composición depende de la clase de efluente que los genera. Los desechos que contienen los efluentes pueden ser de naturaleza química y/o biológica [1]

A pesar de la indiscutible importancia económica las industrias presentan problemas significativos de contaminación al ambiente. Algunas tipologías industriales, tales como: textil, papel y celulosa, química, farmacéutica, entre otras, generan grandes volúmenes de efluentes de naturaleza principalmente refractaria. Además de que estos efluentes se reconocen por la capacidad de aumentar la cantidad de sustancias tóxicas lanzadas en los cuerpos de agua, afectando los ecosistemas acuáticos [2]

Históricamente las aguas residuales no han sido un factor intrínseco de la producción y se suponía que el medio ambiente las absorbía y les daba un tratamiento natural, pero el progreso industrial acabó llevando aquella práctica a situaciones límite. Actualmente la reducción de vertidos contaminantes produce un doble beneficio económico al mejorar los rendimientos de la producción y disminuir las necesidades de tratamiento del efluente [3].

Por tal motivo en México existe una normatividad para controlar los efluentes vertidos al medio ambiente, con la finalidad de disminuir su efecto contaminante y problemas de salud, como la NOM-001-SEMARNAT: descargas de aguas residuales a cuerpos de agua (y suelos bajo riego) y la NOM-002-SEMARNAT: descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado y municipales.

1.1.1 Tratamiento de efluentes industriales

Mientras que los vertidos urbanos presentan características similares, sin importar la ciudad que las genere, los efluentes industriales presentan una gran diversidad lo que implica una investigación propia para cada tipo de industria. Los tratamientos de aguas industriales se enfocan, generalmente, a cumplir con las normatividades de vertido al medio ambiente, las cuales en cada país están establecidas, en México la normatividad en este rubro debe regir a las NOM-001-SEMARNAT y NOM-002-SEMARNAT. La definición de todo tratamiento deberá basarse en el conocimiento de los contaminantes que pudieran estar presente, la caracterización de dichos efluentes, y su separación.

En las industrias a veces resulta conveniente aislar ciertos efluentes industriales y someterlos a un tratamiento específico para simplificar su purificación o reutilización. Dentro de los tratamientos de purificación más utilizados y económicos se encuentran los siguientes [1]:

- Concentración con vistas a reutilizar el producto.
- Extracción líquido-líquido (extracción con solventes).
- Destrucción por pirolisis directa
- Precipitación de metales o sales tóxicas
- Tratamientos biológicos.

1.1.2 Concentraciones elevadas de hierro en el agua

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La pirita, FeS_2 , y cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente. El hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina de la sangre. No obstante, la presencia del hierro en el agua provoca precipitación, coloración no deseada, depósitos e incrustaciones en tuberías, tanques calentadores, etc., que disminuye el flujo y la presión del agua y por lo tanto más energía es requerida para bombear el agua a través de los tubos, aumentando de esta manera los costos de operación [4].

El hierro es necesario para la salud. El papel más conocido que el hierro juega en la nutrición humana es en la formación de la proteína hemoglobina que transporta oxígeno a todas las células del cuerpo. El hierro también se utiliza en el metabolismo celular y se encuentra en muchas de las enzimas del cuerpo. Las reservas bajas de hierro en el cuerpo pueden conducir a la deficiencia de hierro, anemia y fatiga y puede hacer al individuo más susceptible a infecciones; sin embargo, consumir grandes cantidades de hierro de manera crónica puede producir una hemocromatosis que puede dañar gravemente los órganos del cuerpo, conduciendo a enfermedades del corazón, problemas del hígado, entre otras [5, 6].

1.2 Lixiviación

La metalurgia extractiva posee varias ramas, dentro de las cuales se encuentra la Hidrometalurgia, que se encarga de extraer el metal de interés a partir de soluciones acuosas. Esta área del conocimiento requiere de las siguientes etapas: lixiviación, extracción con solventes y/o en su caso precipitación.

El término lixiviación proviene del latín “lixivia” cuyo significado es legía. En la antigua roma era utilizado este término para describir los jugos que destilaban las uvas o las aceitunas antes de ser machacadas [7]. La definición formal de lixiviación es “tratar una sustancia compleja como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles” [8]. De este proceso se distinguen distintos métodos de operación que se eligen según factores técnicos y económicos en el análisis de un proyecto, dentro de los más importantes están:

Factores técnicos:

- Ley de la especie
- Reservas de mineral
- Caracterización mineralógica
- Caracterización geológica
- Comportamiento metalúrgico
- Capacidad de procesamiento

Factores económicos:

- Costos de operación y de capital
- Rentabilidad económica

Es importante mencionar que la lixiviación se ocupa mayoritariamente para óxidos [9], puesto que éstos no se pueden concentrar o separar eficientemente por flotación, concentración gravitacional o magnética y por tanto se tratan por esta técnica hidrometalúrgica.

En esta investigación, se abordará el método de lixiviación por agitación y reductiva para la disolución de metales oxidados, principalmente de hierro. Este tipo de lixiviación se efectúa por la reacción química con un agente o agentes lixiviantes en medio acuoso, llegando a disolver el metal de interés. Por tanto es una reacción química por disolución, cuyo equilibrio dará la solubilidad de cada componente. Al mismo tiempo, los minerales o componentes estériles deben tener una solubilidad lo suficientemente baja para no disolverse y ser rechazados. A partir de la solución, con una aceptable concentración se recuperará el mineral o metal de interés. Básicamente se deben conocer las reacciones químicas de los diferentes componentes de la mena con el reactivo seleccionado, así como las variables más sensibles del sistema, como el tamaño de grano, la temperatura, el pH, la concentración del reactivo, entre otras [10].

Para el diseño de un proceso de lixiviación es necesario considerar cinco factores, la elección del agente lixivante (solvente), el tipo de proceso químico a usar, tipo de operación física a emplear, elección del equipo de lixiviación y la recuperación del material disuelto [11].

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos.

Para poder elegir correctamente el agente lixivante o solvente es necesario determinar la naturaleza de la mena y conocer la estructura química del material. Aún más específico es

de gran importancia conocer la solubilidad del metal en el agente lixivante a utilizar, así como la selectividad que presente hacia el metal de interés. Lo ideal sería elegir un solo agente químico, económico y recuperable, y con un ciclo de lixiviación lo más corto posible, para extraer un máximo de material de interés y un mínimo de impurezas. Sin embargo esto es difícil de lograr en la mayoría de los casos. También es de gran importancia seleccionar un agente lixivante que tenga una estabilidad térmica, para evitar pérdidas por degradación [11].

El tipo de operación física a emplear depende del tipo de reacción y de las características del mineral y tiene gran importancia en la velocidad total de la reacción que es la relación entre la velocidad de difusión del lixivante y la velocidad de la reacción química (lixiviación in situ, en botaderos, por agitación, etc.) [11].

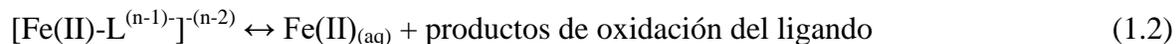
Cuando la lixiviación se ha llevado a cabo es necesario recuperar el metal disuelto, para este proceso existen diversos métodos, dentro de los cuales se encuentran la electro-obtención, la extracción con solventes, intercambio iónico, cementación y precipitación [12].

1.2.1 Lixiviación de óxidos de hierro.

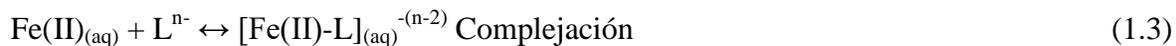
En trabajos previos de lixiviación de arcillas caoliníticas se ha enfatizado que la remoción de impurezas de hierro se basa en la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Veglio y Col., 1994) [13]. En el mecanismo de disolución (lixiviación) de los óxidos de hierro, la reducción de hierro férrico a ferroso produce un gran incremento en la velocidad de disolución, debido a la gran habilidad para enlazarse como Fe(II)-O comparado con el enlace Fe(III)-O . Esto es atribuido al hecho de que la relación radio-carga es más pequeña cuando la superficie de la especie metálica está en su valencia menor, lo cual origina un debilitamiento del enlace metal-oxígeno de la red [11,12]. Por su parte en la lixiviación complejante ocurre un aumento de la solubilidad del metal por formación de complejos con ligante apropiado [10]. La descripción detallada de las reacciones aparece a continuación:



Transferencia de electrones desde el ligando a Fe(III)



Disolución



Dónde:

- L^{n-1} = ligante orgánico con numero de oxidación n (citrato: $\text{L}^{n-} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7^-$).
- Fe(III)= hierro trivalente
- Fe(II)= hierro divalente
- Fe-L = complejo
- n-1, n-2= valencias de las especies
- III y II= número de oxidación del hierro.

1.3 Extracción por solventes

La extracción por solventes es una de las técnicas de separación más utilizadas por su simplicidad, su rapidez y amplio alcance; también es una de las técnicas establecidas para la recuperación de metales pesados como contaminantes en efluentes o licores provenientes de la lixiviación. Este proceso es utilizado principalmente en procesos a gran escala donde las concentraciones del contaminante son elevadas. Los solventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto queda retenido [12].

Uno de los principales objetos de la extracción por solventes, es que permite extraer las impurezas de una solución para dejarla limpia como solución de partida que volverá al circuito principal en la remoción de metales [14].

El término extracción por solventes se refiere a la distribución de uno o varios solutos contenidos en una fase (generalmente acuosa) a otra fase inmiscible (fase orgánica) en contacto una con otra [15]. También recibe el nombre de intercambio iónico líquido, basado en el principio dónde un ión metálico puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles, uno generalmente es acuoso y el otro es un solvente orgánico.

El proceso general de la extracción por solventes se puede resumir en la Figura 1.1, donde se observa que el líquido extractante se combinará con la solución rica que contiene el ión

metálico, generándose una separación de este ión metálico a una solución secundaria, en donde se realizará la re-extracción o descarga.

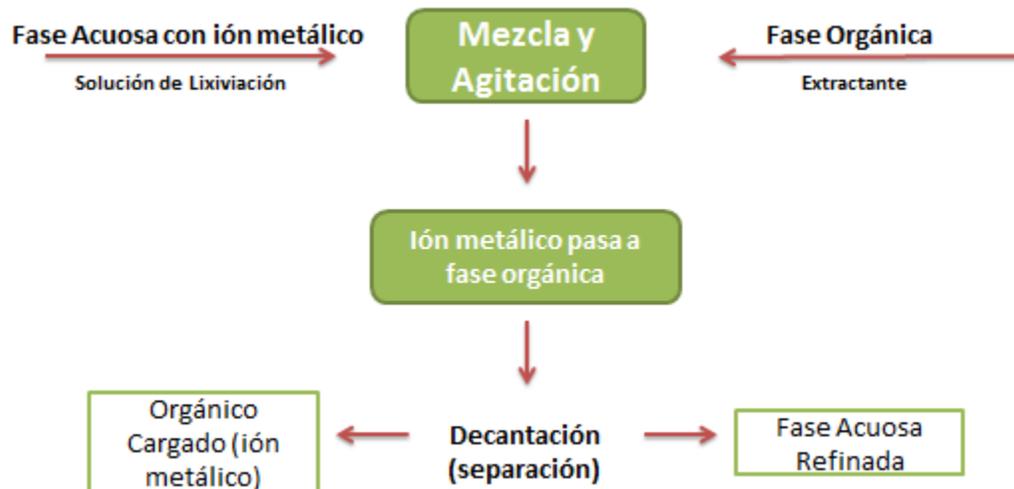


Figura 1.1. Diagrama de flujo del proceso de extracción por solventes.

Para llegar a tener una separación exitosa es necesario tener una fase orgánica óptima para el sistema, que se compone del extractante, el modificador y el disolvente. El extractante es el principal componente y su selección estará ligada al soluto que se quiera separar o extraer de la fase acuosa, el modificador tiene como objeto estabilizar la fase orgánica para evitar que se formen terceras fases y el disolvente cumple con la necesidad de disminuir la viscosidad de la fase orgánica principalmente, aunque de igual manera se usa para evitar la formación de terceras fases. Los modificadores más empleados y conocidos son, alcoholes de cadena larga, tributil fosfato (TBP) y TOPO (óxido de trioctilfosfina) [16].

1.3.1. Extractantes.

En la elección de una composición óptima del solvente para la recuperación de un ión metálico, se deben considerar los siguientes factores:

Selectividad: Un extractante selectivo es capaz de reaccionar tan sólo con aquellos iones metálicos de interés, dejando de reaccionar con todos los demás.

Coefficiente de distribución: Para conseguir la máxima extracción, el coeficiente de distribución deberá ser lo más alto posible, minimizando la cantidad de extractante.

Capacidad de carga: Corresponde a la máxima concentración del ión metálico de interés presente en la fase orgánica, a un pH y a una concentración de extractante dada.

Insolubilidad: Un alto grado de mutua insolubilidad entre el extractante y la fase acuosa, permite sea más fácil la recuperación y disminuye las pérdidas de fase orgánica.

Capacidad de regeneración: Siempre es necesario recuperar la mayor cantidad posible de extractante, para volverlo a utilizar favoreciendo así la reducción de costos.

Densidad: Es necesario que exista una diferencia de densidad entre las fases líquidas en contacto, cuanto mayor sea esta diferencia, mejor será separación de las fases, en la extracción convencional.

Viscosidad: Valores bajos del parámetro favorecen la transferencia de masa, la separación de fases y por consiguiente, la extracción.

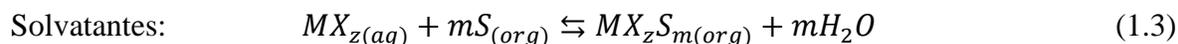
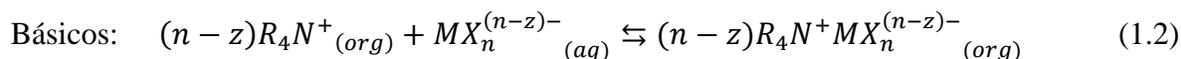
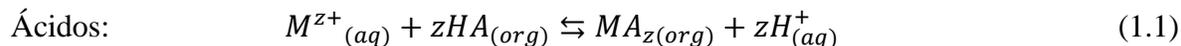
Tensión superficial: Cuanto mayor sea la tensión superficial, más rápida ocurrirá la coalescencia de las emulsiones, aumentando la separación de las fases.

Seguridad: Es importante que el solvente a utilizar presente niveles de toxicidad bajos y que no sea inflamable.

Estabilidad química: El solvente debe ser estable y químicamente inerte frente a los demás componentes del sistema [17].

Debido a que el ión metálico de interés se encuentra en la solución acuosa como un ión hidratado, las moléculas de agua deben ser remplazadas antes de que el metal pueda extraerse a una fase orgánica. Esto es posible de diferentes maneras, mediante el uso de tres

tipos de extractantes: ácidos, básicos y de solvatación, que extraen los metales de acuerdo con las siguientes reacciones de equilibrio:



Los extractantes ácidos, también llamados protógenos, son todos aquellos capaces de ceder fácilmente protones, cómo se observa en reacción química 1.1; para que la extracción se vea favorecida se debe disminuir la acidez y controlar el pH de extracción [18]. Como agentes de extracción ácidos se ha analizado y estudiado la familia de los ácidos fosfóricos como el ácido di-2-etil hexil fosfórico (D2EHPA), el ácido mono-2 etil hexil fosfórico (M2EHPA), entre otros [18, 19].

El proceso de intercambio catiónico puede dividirse a su vez en dos subgrupos:

- Extracción ácida: en la que se engloban los ácidos alquil-carboxílicos, ácidos organofosforados, sulfónicos, etc.
- Extracción por quelatación: a las que pertenecen los extractantes con grupos funcionales dicetonas, oximas, etc.

Por otra parte los extractantes básicos son los que presentan una fuerte tendencia a captar protones. Los extractantes de esta clase son principalmente aminas primarias, secundarias y terciarias y sales de amonio cuaternarias [18, 19].

1.3.2 Sistemas de extracción

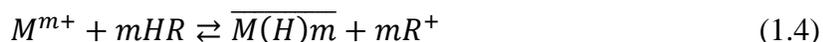
Los sistemas de extracción por solventes generalmente se pueden agrupar en dos categorías que se resumen a continuación:

Extracción por intercambio iónico. Los iones metálicos o los complejos metálicos se adsorben en sitios específicos en la molécula del agente de extracción, en virtud de su carga y de su tamaño. Extractantes de aminas primarias, secundarias, terciarias y secundarias con propiedades similares de intercambio iónico a las resinas con grupos funcionales amina, caen en esta categoría.

Extracción por solvatación. Las moléculas extractantes reemplazan el agua de solvatación alrededor de los iones metálicos en solución, haciéndolos solubles en la fase orgánica. Los extractantes adecuados son característicamente especies que contienen oxígeno, tales como éteres, cetonas y diversas moléculas que contienen fosfatos (tributil fosfato). Se piensa que los iones metálicos y los complejos metálicos son extraídos como pares de iones neutros [20].

1.3.2.1 Extracción por intercambio iónico

La extracción por intercambio iónico presenta la formación de uno o más enlaces entre el extractante y alguna especie acuosa, lo que da lugar a la formación de una sal. Este intercambio puede ser catiónico o aniónico, y de acuerdo a investigaciones de diversos sistemas de extracción se muestra que los extractantes intercambiadores catiónicos (ácidos carboxílicos y organofosforados), son una buena selección para la separación de metales. Cuya reacción se caracteriza porque intercambian su ión H^+ por algún catión en particular y puede ser escrita de la siguiente forma:

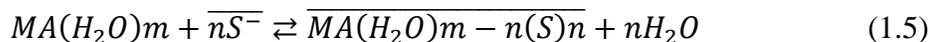


Donde las especies testadas se encuentran en la fase orgánica [15].

1.3.2.2 Extracción por solvatación

El mecanismo de extracción de los agentes solvatantes, se basa en rodear al metal formando moléculas o complejos neutros inorgánicos. Este sistema involucra el desplazamiento de algunas o todas las moléculas de agua de un catión metal por las moléculas del extractante,

formando especies que son solubles en la especie orgánica. La reacción de extracción involucrada se presenta por la ecuación de equilibrio 1.5:



Dónde:

$MA(H_2O)_m$ = complejo metálico solvatado

\overline{S}^- = extractante orgánico

Los compuestos organofosforosos fuertemente polares compiten favorablemente con las moléculas de agua y pueden reemplazarlas. La mayoría de los extractantes de este tipo son moléculas conteniendo oxígeno como éteres (C-O-C), ésteres (-COOR), alcoholes (-C-OH), cetonas (C=O) y compuestos organofosforosos neutros, por ejemplo fosfato de tributilo (TBP); fosfato de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfinatos de alquilo y óxidos de alquil fosfina [15].

1.3.3. Equilibrios en la extracción con solventes

El éxito de la extracción con solventes depende de las diferencias de solubilidad del compuesto o elemento a extraer en dos disolventes diferentes, como lo describe Nernst en su ley de distribución derivada en 1891 [21], la cual se refiere a la distribución de un soluto en la fase orgánica y acuosa, para obtener la reacción de equilibrio 1.6.



Donde $M_{(aq)}$ se refiere al soluto que se encuentra en la fase acuosa y $M_{(org)}$ se refiere al soluto que se encuentra en la fase orgánica.

Para que la extracción del metal tenga lugar mediante el solvente, es necesario que el coeficiente de reparto del metal entre ambas fases sea favorable para el solvente; este coeficiente es la relación de la concentración del metal en ambas fases como se observa en la siguiente ecuación (1.4):

$$E = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1.4)$$

Donde $[M]_w$ está relacionada a la solución acuosa que contiene al ión metálico, y $[M]_0$ al líquido orgánico que contiene el ión metálico. Una extracción puede ser considerada efectiva si el valor del coeficiente de reparto es mayor a 0.5; además es necesario considerar algunos factores tales como la relación de fases (org/aq), la concentración del extractante, el pH y la concentración del metal en la fase acuosa [16].

NOMBRE	FÓRMULA	DENSIDAD (g/ml)	PUNTO DE EBULLICIÓN (°C)	PELIGROSIDAD
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,7	> 60	Inflamable
Benceno	C ₆ H ₆	0,9	80	Inflamable, tóxico, carcinógeno
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	0,9	111	Inflamable
Acetato de etilo	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	0,9	78	Inflamable, irritante
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	1,3	41	Tóxico
Cloroformo	CHCl ₃	1,5	61	Tóxico
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	1,6	77	Tóxico
ácido etildiaminotetraacético (EDTA)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0.86	237	Tóxico
Fosfato de tributilo	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	0.98	289	Inflamable, Tóxico
Acido Di(2-etilhexil)fosforico	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	0.97	48	Tóxico

Tabla 1.1. Características de algunos extractantes y disolventes empleados en la separación de Fe.

En la práctica, en lugar de dicha constante, se utiliza el coeficiente de distribución, D, que corresponde a una relación molar total de la especie M en todas sus formas en ambas fases:

$$D = \frac{\overline{[M]}_T}{[M]_T} \quad (1.5)$$

En donde $\overline{[M]}_T$ representa la concentración total de la especie M en todas sus formas en fase orgánica al equilibrio y $[M]_T$ representa la concentración total de la especie M en todas sus formas en fase acuosa al equilibrio. Para poder aplicar el coeficiente de distribución es imprescindible que se haya alcanzado el equilibrio termodinámico entre ambas fases. Si el coeficiente de distribución D es igual a 1, el soluto se encontrará igualmente distribuido entre ambas fases.

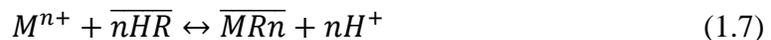
El porcentaje de extracción es la relación de la cantidad soluto M presente en la fase orgánica en el equilibrio con respecto a la cantidad de soluto inicial en la fase acuosa (ecuación 1.6).

$$\%E = \frac{[\overline{M}]}{[M]_0} * 100 \quad (1.6)$$

Donde $[\overline{M}]$ se refiere a la cantidad de soluto presente en la fase orgánica al equilibrio y $[M]_0$ se refiere a la cantidad inicial de soluto presente en la fase acuosa. El rendimiento de extracción también puede relacionarse con el coeficiente de distribución como lo muestra la ecuación 1.7.

$$\%E = \frac{100 * D}{(1 + D)} \quad (1.7)$$

El pH de equilibrio es el pH de la fase acuosa determinado después de que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Todos los extractantes de los tipos ácidos y de quelación utilizados en los procesos de extracción con solventes, liberan ión hidrógeno en la extracción de un metal. Lo anterior se puede expresar en reacción (1.7)



Esta ecuación indica que la extracción de un metal es fuertemente dependiente del pH de equilibrio de la fase acuosa. Por ejemplo en sistemas que contienen bajas concentraciones de metal en solución la cantidad de ión hidrógeno formado será muy poco y por lo tanto el pH de equilibrio no cambiará significativamente [22].

Otra concepto importante en los procesos de extracción por solventes es el índice de selectividad S que ayuda a describir que tan favorable puede llevarse a cabo la relación del metal de interés con respecto a las otras impurezas, es decir si en la fase acuosa existe más de una especie metálica en solución. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases

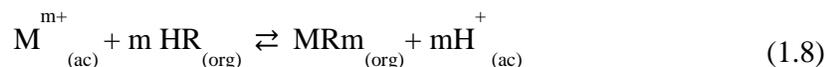
se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas (D_A y D_B), que mide la posibilidad de separación de las especies A y B (ecuación 1.8)

$$S = \frac{D_A}{D_B} \quad (1.8)$$

Otro concepto útil para el tema de extracción con solventes son los isotermas de extracción, este es el tipo más utilizado de representación, y básicamente consiste en graficar la concentración de un elemento específico en la fase orgánica contra la concentración del mismo elemento en la fase acuosa.

El inconveniente de su utilización radica en que el método no está estandarizado ya que depende de la temperatura, volumen del orgánico y acuoso, tiempo de contacto, etc. [23].

Para un caso general la reacción de extracción por solventes se puede escribir como:



La constante termodinámica que representa la reacción de extracción se puede expresar en función de la concentración de la siguiente manera (ecuación 1.9).

$$K_{eq} = \frac{[MRm]_{org}[H^+]_{ac}^m}{[HR]_{org}^m[M^{m+}]_{ac}} \quad (1.9)$$

Remplazando la ecuación 1.5 en la 1.9 se obtiene:

$$K_{eq} = D \frac{[H^+]_{ac}^m}{[HR]_{org}^m} \Rightarrow \log D = \log K + mH + m \log [HR]_{org} \quad (1.10)$$

En que K es una característica del sistema y depende solo de la temperatura y al observar la última ecuación se relaciona el coeficiente de distribución con el pH de la solución, la naturaleza de extracción y el metal acuoso [22].

1.4 Análisis de costos

El costo es convencionalmente utilizado como la base de la contabilidad; uno de los principales objetivos de la contabilización de los costos es determinar las utilidades y las pérdidas. El análisis de los costos empresariales permite conocer qué, dónde, cuándo, en qué medida y por qué paso, lo que posibilita una mejor administración del futuro de una empresa [24].

Es posible decir que el costo es el esfuerzo económico que se debe realizar para lograr un objetivo operativo (pago de salarios, compra de materiales, la fabricación de un producto, obtención de fondos para financiamiento, etc.). Cuando no se alcanza el objetivo deseado, se dice que una empresa tiene pérdidas.

1.4.1 Convenientes de la contabilidad de costos

Se entiende como costo la suma de las erogaciones en que incurre una persona o empresa para la adquisición de un bien o servicio, con la intención de que genere un bien para el futuro. Por medio de la contabilidad de costos es posible establecer:

- El costo de los productos
- Se valoran los inventarios
- Se controlan los distintos costos que intervienen en el proceso productivo
- Se mide en forma apropiada la ejecución y aprovechamiento de materiales
- Se establecen márgenes de utilidad para productos nuevos
- Se pueden elaborar proyectos y presupuestos
- Facilita el proceso decisorio, al poder determinar cuál será la ganancia y costo de las distintas alternativas [25].

1.4.2 Costos de producción

También llamados costos de manufactura, son los costos que incurren en la transformación de materia prima en producto o productos finales. Estos costos se pueden clasificar en:

- Material directo: materiales rastreables al bien o servicio que se está produciendo. Su costo puede cargarse directamente a los productos.
- Mano obra directa: trabajo rastreable hasta los bienes o servicios en producción. La observación física permite medir la cantidad de trabajo utilizado en la elaboración del producto o servicio.
- Gastos indirectos de fábrica (overhead): Todos los costos de producción diferentes a los materiales directos y de la mano de obra directa relacionados con la fabricación de un producto difíciles de costear por unidad (lubricantes y aceites de maquinaria, supervisores de producción, inspectores de calidad, alquiler, depreciación de maquinaria y equipo, entre otros) [26].

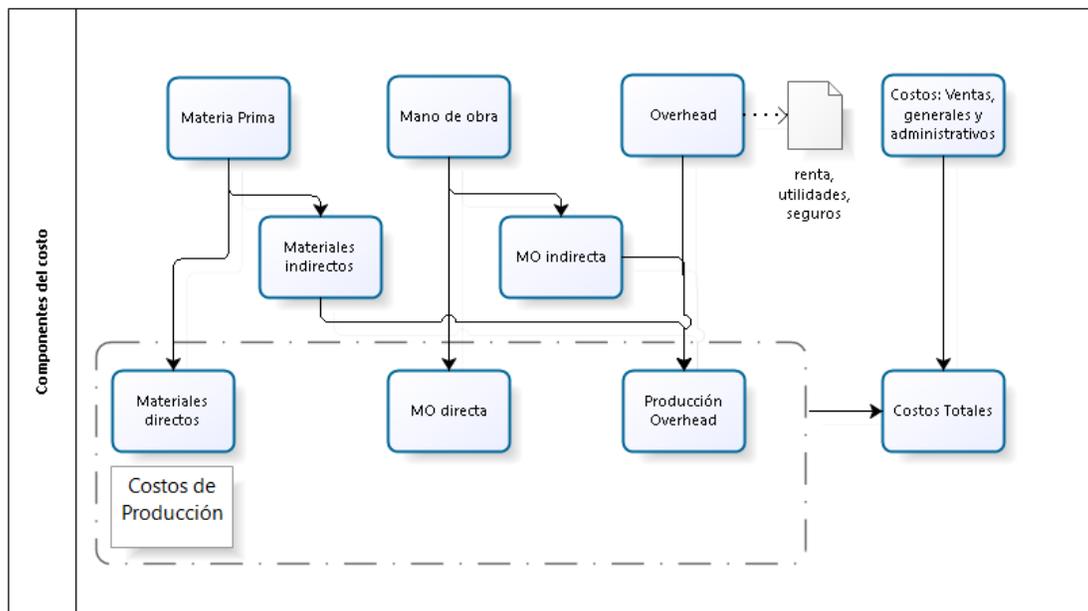


Figura 1.2. Componentes de los costos de producción.

Para llegar al cálculo total de producción es necesario conocer los costos fijos (sueldos, alquiler, herramientas, servicios, mobiliarios, etc.) y los costos variables de la producción (materia prima, transporte, mano de obra, etc.).

$$C_T = C_F + C_V \quad (1.11)$$

$$C_U = \frac{C_T}{Q} \quad (1.12)$$

Dónde:

C_T = Costos totales de producción

C_F = Costos Fijos

C_V = Costos Variables

C_U = Costo de producción unitario

Q = Capacidad de la planta

Para llegar a un buen análisis de costos, es necesario determinar cuidadosamente los rubros y montos referentes a los costos fijos y costos variables para lograr una comparación adecuada de cada opción y llegar a una conclusión que presente mayores ganancias.

1.4.2.1 Costos fijos

Se consideran costos fijos, generales o del periodo, al resto de costos en los que incurre la empresa y que no están en función del nivel de actividad de la misma. Aquí se enmarcan los siguientes costes:

- Sueldos y salarios
- Gastos de servicios
- Impuestos
- Gastos financieros (financiamiento)
- Amortización
- Etc.

1.4.2.2 Costes variables

Se considera que un costo es variable cuando está directamente relacionado con el nivel de actividad o ventas de la empresa. El costo variable más fácilmente identificable es el costo en materias primas o mercaderías, también se considera costo variable el gasto en mano de obra que se pueda imputar directamente a la fabricación o venta del producto, electricidad consumida en la fabricación, etc...

REFERENCIAS

1. Rodríguez T., Botelho D., Cleto E., “*Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*”, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, No. 46 (2008), pp. 24-38.
2. D. Pokhrel, t. Viraraghavan. “*Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater—A Review*”. Science of the Total Environment. Vol. 333. (2004). pp. 37-58.
3. Rigola Lapeña M., “*Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*”, Barcelona, España: MARCOMBO S. A. (1990).
4. McFarland M. L., Dozier M. C., “*Problemas del agua potable: el hierro y el manganeso*”, L-5451s, Cooperativa de Texas, Sistema Universitario de Texas A&M, Instituto de recursos de agua de Texas, 2004, pp. 1-6.
5. Galleano M., Puntarulo S., “*Sobrecarga de hierro y radicales libres*”, Cátedra de Físicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, 1998, pp. 1-7.
6. Fontecave M., Pierre J. L., “*Iron: Metabolism, toxicity and therapy*”, Biochimie, Vol. 75 (1993), pp. 767-773.
7. “*Lixiviación, Información sobre Lixiviación y Biolixiviación en un solo sitio. ¿Qué es la Lixiviación?*” [en línea] 22 de diciembre del 2007 [Consulta: 27 de mayo de 2015]. Disponible en: <http://www.lixiviacion.com/pagina/lixiviacion-definicion>.
8. Cárdenas F., Díaz M., Guajardo C., “*Lixiviación de minerales mediante pilas y bateas*”, Tupper, no. 2069, (2000), p.p 1-7.
9. Elías X., Cols. “*Los Residuos Mineros: Reciclaje de Residuos Industriales*”, Madrid, España, Ediciones Díaz de Santos, 2000, pp. 689-692.
10. Burkin A. R., “*The Chemistry of Hydrometallurgical Processes*”, M. SC., F. R. I. C., 1966, pp. 43-143.
11. Domic E. M., “*Hidrometalurgia, fundamentos procesos y aplicaciones*”, Chile, Agosto 2011.
12. Malhotra D., Taylor P., Spiller E., LeVier M., “*Recent Advances in Mineral Processing Plant Design*”, Littleton, Colorado, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 2009, pp. 140-320.
13. Veglio F., Toro L., “*Process development of kaolin pressure bleaching using carbohydrates in acid media*”, International Journal of Mineral Processing, Vol. 41, 1994, pp. 239-255.
14. Martínez M. R., “*Reutilización de Residuos de Rapa para la Eliminación de Metales Tóxicos en Efluentes Líquidos*”, Universidad Politécnica de Catalunya, Departamento de Ingeniería Química, 2004, pp. 11-30.
15. Hernández L., Hernández L. E., Legorreta F., “*Revisión sobre la Aplicación de Líquidos Iónicos como Solventes Orgánicos en la Recuperación de Metales*”, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, 2013, pp. 1-5.
16. Kislik V.S., “*Solvent Extraction, Classical and Novel Approaches*”, Oxford, UK, ELSEVIER, 2012.

17. García Bernal, E., de los Ríos, A.P. y Hernández Fernández, F.J., “*Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química*”, Investigaciones ETSII, España, 2009, pp. 66-68.
18. Pickering W. F., “*Modern analytical chemistry*”, New York, Mercel Dekker, 1980, pp. 553-656.
19. Principe F., Demopoulos G. P., “*The solubility and stability of organophosphoric acid extractants in H₂SO₄ and HCl media*”, Hydrometallurgy, Vol. 68 (2003), pp. 115-124.
20. Marsden J. O., Iain House C., “*The Chemistry of Gold Extraction*”, 2da. Edición, Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), 2006, pp. 310-360.
21. Kormos Barkan D., “*Walther Nernst and the Transition to Modern Physical Science*”, New York: Cambridge University Press, 2011.
22. Hernández Poblete M. A., (2007) “*Control de hierro en el circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra*”, Memoria para optar al título de ingeniero civil de minas, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería de Minas, Santiago de Chile.
23. Hernández Cruz L. E., (1992). “*Construcción de los diagramas de equilibrio cuasiternarios MSO₄-H₂O-Solvente a 25°C*”, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México, D.F.
24. Jiménez Boulanger F., Espinoza Gutiérrez C. L., “*Costos Industriales*”, Cartago, Costa Rica, Editorial Tecnológica de Costa Rica, 2006.
25. Rojas Medina R. A., “*Sistema de Costos. Un proceso para su Implementación*”, Colombia, Ed. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, 2007.
26. Society for Mining. Metallurgy and Exploration, Inc. “*Mineral Production Costs: Analysis and Management*”, United States of America, SME, 1999.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

En este apartado se expondrán los antecedentes que fungieron de base para la elaboración del presente trabajo, detallando las investigaciones relevantes en los procesos de tratamiento de efluentes industriales, la lixiviación de caolín y la extracción con solventes del hierro (II) y hierro (III).

Un aspecto muy importante que debe considerarse en el desarrollo económico de un país, es el consumo cada vez mayor de los recursos naturales tales como el agua, el aire, las materias primas, etc., con lo cual, si no se toman las medidas oportunas, podría llegarse a un agotamiento de estos recursos. Es por este motivo que se deben emplear cada vez más esfuerzos en investigación y desarrollo para el tratamiento y la reutilización de los recursos naturales y la remoción de todo aspecto contaminante en los mismos.

La actividad industrial es un factor muy importante en el desarrollo económico de un país. Sin embargo, dicho desarrollo provoca una degradación del medio ambiente a causa de los desechos y efluentes generados [1].

En México una de las principales actividades industriales, con cientos de años de tradición, es la minería, con la cual nuestro país a llegando a ocupar los primeros lugares en la producción mundial de algunos minerales metálicos y no metálicos. Estudiar los minerales metálicos es de gran importancia, pero también lo es el área de estudio de los minerales no metálicos, ya que México cuenta con muchas reservas de ellos, dentro de los cuales se encuentran las arcillas caoliníticas. La importancia de su purificación radica en que pueden ser usadas como materia prima de diversas industrias con una gran variedad de usos y propiedades que dependen básicamente de su estructura o composición mineral.

Numerosos métodos de extracción de hierro del caolín (blanqueo) han sido investigados, pudiendo clasificarse los mismos en métodos físicos y químicos [2]. Mientras los procesos físicos utilizan la flotación, separación magnética de alta intensidad (HGMS), floculación selectiva o un conjunto de estos procedimientos, los tratamientos químicos emplean la disolución de hierro en soluciones ácidas (lixiviación).

Las descargas de las operaciones mineras son potencialmente dañinas al ambiente ya que contienen sólidos suspendidos, metales pesados como el hierro, así como muchos compuestos químicos tóxicos en solución, en su mayoría agentes de flotación y sus productos de degradación [3].

Para el tratamiento de los efluentes líquidos, existen diferentes métodos físico-químicos, siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes: precipitación química, intercambio iónico, extracción por solventes, electro obtención, técnicas de adsorción y procesos basados en tecnología de membrana. Al finalizar el tratamiento de estos efluentes líquidos, el agua obtenida es total o parcialmente purificada, pudiéndose reutilizar en diversas actividades o ser arrojada al efluente más cercano sin perjudicar al medio ambiente [4].

El uso de la técnica de extracción por solventes es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar los metales que se encuentren en soluciones provenientes de procesos de lixiviación, motivo por el cual será el tema central a tratar en este trabajo de investigación.

2.1 Efluentes industriales

El tratamiento de efluentes industriales es un proceso de cierta manera complejo, pues a diferencia de los vertidos urbanos que presentan impurezas minerales y orgánicas cuya naturaleza y concentración son bastantes similares de una ciudad a otra, los vertidos industriales necesitan una investigación propia de cada tipo de industria.

Dunbabin y Bowmer en 1992 hicieron un estudio sobre la purificación de aguas residuales a través de humedales artificiales, que son sistemas tipo charcos de agua abiertos al medio ambiente que contienen sedimentos y plantas sumergidas como Typha, Schoenoplectus, Phragmites o Cyperus. En general las plantas son las que influyen en el almacenamiento del metal contenido en los efluentes, mediante la modificación del sustrato a través de la oxigenación, la regulación del pH y adicionando materia orgánica. Las ventajas de este tipo de sistemas es que son auto-sostenibles, no requieren la recolección regular y son muy

productivas, especialmente en los climas templados, pero la captación total de la planta es generalmente menor al 50% de la carga total del metal [5].

En 1993 Chang y colaboradores, realizaron un estudio referente a las aplicaciones de extracción con solventes para la eliminación de metales pesados tóxicos tales como el cobre y el cromo contenidos en aguas residuales industriales, utilizando módulos de fibra hueca microporosa hidrofóbica (MHF). El extractante utilizado para la extracción del cobre fue 5-20% v/v de LIX 84 diluido en n-heptano y para la extracción del cromo se utilizó 30% v/v de TOA (tri-n-octilamina) diluido en xileno, obteniendo extracciones eficientes de los contaminantes presentes en los efluentes [6].

También se ha utilizado el carbón activado para el tratamiento de efluentes industriales, en este sentido Kadirvelu y colaboradores (2001) publicaron un estudio empleando carbón activado preparado con médula de coco por un método de activación química y caracterización. En general se estudió la adsorción de metales pesados tóxicos contenidos en los efluentes como Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) y Cu(II), trabajando a pH entre 2 y 6. Los resultados obtenidos con este proceso muestran que la médula de coco puede ser utilizada efectivamente para la remoción de iones metálicos contenidos en efluentes industriales reales [7].

En el año 2005 Hossein Mahvi y colaboradores llevaron a cabo un estudio para la eliminación de metales pesados contenidos en aguas residuales industriales utilizando como adsorbente natural los residuos de té. En sus experimentos obtuvieron de un 94% a un 100% de remoción de plomo utilizando 0.5 y 1.5 g del adsorbente para soluciones con concentraciones de 5 y 10 mgL⁻¹ de plomo, y para la eliminación de níquel la eficiencia del sistema superó el 85.7% de eliminación de este metal, demostrando con estos resultados la viabilidad de utilizar este sistema en una planta de tratamiento de aguas residuales [8].

En el año 2007 otro estudio sobre la purificación de efluentes industriales utilizando la extracción por solventes resultó un éxito. Wen-Shing Chen y colaboradores recuperaron nitrotoluenos de aguas residuales resultando en un estudio muy importante ya que se conoce la alta toxicidad y carcinogenicidad de estos compuestos [9].

2.2 Purificación de arcillas caoliníticas

Los métodos convencionales de beneficio de arcillas caoliníticas son dispersión seguida de asentamiento-centrifugación, separación magnética, lixiviación química, flotación en espuma, etc. Estas técnicas pueden ser ineficaces cuando los contaminantes minerales son de tamaño muy fino y coloidal. El problema de la disolución de óxidos de hierro es de particular interés para los productores de minerales industriales como el caolín, ya que muchos de los principales depósitos de tales materiales están contaminados por cantidades (0.5-3%) de minerales de hierro. En particular hierro (III) da un tinte de color anaranjado para el caolín y por lo tanto reduce en gran medida su valor comercial. El hierro ferroso es también indeseable en la cerámica, ya que se oxida en hierro férrico cuando los productos son secados.

La reducción de hierro férrico a hierro ferroso produce un gran aumento en la velocidad de disolución debido a la mayor labilidad del enlace Fe(II)-O al enlace Fe(III)-O. Por esta razón que Veglio y colaboradores (1996) realizaron un estudio sobre la remoción de hierro contenido en una arcilla caolinítica empleando ácido oxálico y ácido ascórbico, en soluciones de ácido sulfúrico, determinando los principales factores que tienen influencia sobre la eliminación del hierro (temperatura y concentraciones de ácido). En las condiciones estudiadas, el rendimiento máximo de extracción de hierro fue de 43% a 45% después de 3 a 4 horas de tratamiento [10].

Otro estudio realizado para el blanqueo de una arcilla caolinítica (Asmatulu R., 2002) se ocupó de la flotación y la floculación selectiva para la eliminación de las impurezas de titanio (TiO_2) utilizando ácidos grasos, calcita, silicato de sodio, e hidróxido de amonio a pH 9.5. Las pruebas de lixiviación se aplicaron a las muestras tratadas para disolver las impurezas de hierro (Fe_2O_3) utilizando hidrosulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a pH 3; lograron mejorar la blancura de las muestras aproximadamente de 82% a 91%. Posteriormente, las muestras se acondicionaron con lixivaciones de dodecilamina y después se añadió un adyuvante de deshidratación para hacer super hidrófobas a las partículas finas de la arcilla. Encontrándose que la humedad de las muestras tratadas se redujo de 42.3% a 31.4%, llegando a ser un excelente método para obtener arcillas de calidad para la industria [11].

De igual manera las bacterias heterótrofas y hongos que crecen en la presencia de materiales sólidos son capaces de lixiviar metales pesados. El ataque a los minerales es debido al efecto de los ácidos orgánicos (ácido oxálico, cítrico y glucónico), aminoácidos y otros metabolitos que se excretan en el medio de cultivo. De esta forma los metales pesados se disuelven por desplazamiento directo de iones metálicos de la matriz mineral por iones de hidrógeno y por la formación de quelatos y complejos metálicos solubles. Para el crecimiento de éstos organismos es necesaria una fuente de carbono orgánico. Debido a que este tipo de lixiviaciones es muy sencilla, baja en costos, bajos niveles de energía necesarios y libre de contaminación al medio ambiente, esta técnica es de gran importancia para el futuro de tratamiento de materiales. Es así como Cameselle y colaboradores (2003), llevaron a cabo este método de lixiviación bacteriana utilizando el hongo filamentoso *Aspergillus Niger*, considerando factores como la cepa utilizada, el pH del medio y la relación: medio de cultivo/masa de caolín. El método consistió en dos etapas, en primer lugar el hongo se cultivó en condiciones óptimas para la producción de metabolito activo y posteriormente se utilizó el agente gastado como medio de lixiviación, obteniendo un 80% de índice de blancura del caolín [12]. Sin embargo, los métodos biológicos son sumamente lentos.

Otra arcilla caolinítica de la región noreste de la India, cuyos principales contaminantes son cuarzo, alumina (Al_2O_3) y siderita (FeCO_3), se blanqueó llevando a cabo diferentes métodos. Primeramente la arcilla se suspendió en agua mediante agitación (270 rpm) y la fracción sólida se separó mediante tamizado en húmedo, ésta misma fracción se sometió a un separador en húmedo de alta intensidad magnética (WHIMS) (intensidad del campo magnético de 1.3T). Posteriormente, la fracción obtenida se sometió a un proceso de lixiviación con soluciones equimolares de ácido cítrico, ácido malónico, ácido oxálico y EDTA + ácido oxálico bajo condiciones idénticas, bajo agitación y a temperatura ambiente (30°C). Las muestras de arcilla lixiviadas se separaron y se lavaron varias veces con agua destilada por el método de sedimentación y decantación. Una evaluación preliminar de las propiedades tecnológicas de la arcilla blanqueada indicó que el tratamiento con EDTA y ácido oxálico mejora la calidad de la arcilla reuniendo casi todos los requisitos para obtener un caolín grado 1 como se describe en la especificación estándar de la India [13].

Un estudio sobre el tratamiento de caolines contaminados con metales pesados (cobre (Cu) y plomo (Pb)) y compuestos orgánicos (p-xileno y fenantreno) utilizando el proceso UESR (remediación de suelos por electrocinética hacia arriba). Los factores estudiados fueron la densidad de corriente, la cámara catódica (0.01M de ácido nítrico como solución de flujo), duración del tratamiento, el tamaño del reactor y el tipo de contaminantes bajo el campo eléctrico vertical no uniforme (UESR). Los resultados de los experimentos con duración de 6 días muestran eficiencias de remoción de fenantreno, p-xileno, Cu y Pb de 67%, 93%, 62% y 35%, respectivamente [14]. Sin embargo este sistema tiene la desventaja del tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento del caolín, además de la utilización de ácido nítrico que es altamente corrosivo.

Recientemente y a diferencia de los otros métodos estudiados, Olvera-Venegas (2014) investigó la disolución del hierro contenido en una arcilla caolinítica proveniente del municipio de Huayacocotla (Veracruz. México), utilizando como agente reductor al tiosulfato de sodio y como agente complejante al ácido cítrico, obteniendo hasta un 99% de reducción de hierro. El procedimiento se realizó por medio de agitación magnética (80rpm), ajustando la lixiviación a pH 3 y calentando a 90°C en un período de 240 minutos utilizando un reactor de vidrio con capacidad de un litro [15].

Este último proceso de blanqueo de arcillas caoliníticas funge como plataforma para llevar a cabo este trabajo de tesis, pues al pretenderse llevar a un nivel industrial es necesario considerar las opciones de vertido de los licores de lixiviación de dichas arcillas para minimizar el efecto contaminante al medio ambiente.

2.3 Extracción por solventes

La literatura técnica tiene cientos de referencias sobre el uso de la SX como procedimiento de separación, ligado fuertemente con el proceso de lixiviación, que es la etapa que le precede. La extracción por solventes (SX), es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar los metales valiosos que se encuentran en las soluciones enriquecidas, provenientes de procesos de lixiviación. Este proceso

encuentra su principal aplicación en la separación selectiva de metales, que luego se recuperan mediante el proceso de electro-obtención.

Saji y Reddy (2001) investigaron la extracción de Fe(III) a partir de soluciones de ácido clorhídrico utilizando un sistema de disolvente mixto que consiste en 70% vol. TBP (fosfato de tri-n-butilo) y 30% vol. MIBK (cetona metil isobutil), utilizando para el despojo del extractante cargado se utilizó agua destilada en tres etapas, recuperando satisfactoriamente cloruro de Fe(III) de alta pureza [16]. Sin embargo el licor de lixviación utilizado para este trabajo de tesis contiene mayor cantidad de Fe (II) y por tal motivo éste sistema que utiliza TBP y MIBK no podría ser utilizado para nuestros fines.

Otra ruta hidrometalúrgica de extracción líquido-líquido utiliza Cyanex 272 como agente de extracción para la recuperación y separación selectiva de valores metálicos como zinc, manganeso, hierro, potasio, mercurio, plomo, níquel, cadmio y cobalto, contenidos en pilas alcalinas gastadas. Se obtuvieron altos porcentajes de separación de dichos metales a diferentes concentraciones y tiempos de contacto [17].

Otro estudio para la eliminación de Fe (III) contenido en soluciones de ácido sulfúrico y sulfato de zinc se desarrolló comparando fosfato ácido de octilfenilo (OPAP) y ácido di- (2 etilhexil) fosfórico (D2EHPA), probando dos temperaturas de extracción 20 y 50 °C. Se obtuvieron los mejores resultados tanto para la extracción de Fe (III) y Zinc utilizando 0.95 M de OPAP a 20°C en un período de 10 minutos [18].

Otro método para la especiación, preconcentración y separación de Fe (II) y Fe (III) en diferentes matrices se desarrolló utilizando la extracción con solventes (Yaman M., Kaya G., 2005). Se empleó como reactivo complejante 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) para el Fe (II) y cloroformo como disolvente orgánico. El complejo de Fe (II)-PAN se extrajo en fase de cloroformo en el intervalo de pH de 0.75 a 4 y Fe (III) permanece en fase acuosa en el intervalo de pH 0.75 a 1.25. Las condiciones óptimas de trabajo para la máxima recuperación de Fe (II) (95%) y la mínima recuperación de Fe (III) (15%) se determinaron utilizando pH 1, 20 minutos de tiempo de agitación, la cantidad de 0.5 mg PAN y el volumen de 8 mL de cloroformo [19].

La industria metalúrgica y de acabado de metales también comprende una fuente importante de desechos industriales tóxicos, de naturaleza corrosiva y con concentraciones altas de Fe (II) disuelto. Se ha estudiado la posibilidad de recuperar y reutilizar el ácido y hierro disueltos en dichas soluciones, con la finalidad de obtener un efluente ambientalmente benigno. Agrawal y colaboradores (2007) utilizaron como agente de extracción Alamine 336, D2EHPA, MIBK y como diluyente y modificador de fase se utilizaron queroseno, MIBK, PDD, benceno y hexano. El Fe(II) se extrajo satisfactoriamente con la mezcla apropiada de D2EHPA y MIBK [20]. Sin embargo no se logró trabajar con este sistema por la falta de MIBK (cetona metil isobutil).

Otra investigación que utilizó D2EHPA para la extracción líquido-líquido de varios metales contenidos en efluentes industriales es el que realizaron Pereira y colaboradores (2007). Se trabajó a una temperatura de 28°C y a diferentes valores de pH, llegando a concluir que al hacer la extracción con un valor de pH 2.5 y una concentración de 5% v/v de D2EHPA se recupera un 85% del hierro contenido en los efluentes [21].

Con la finalidad de evitar impactos negativos al medio ambiente, Bari y colaboradores (2009), estudiaron la utilización de microcápsulas de poliestireno recubiertas con Cyanex 272 para la extracción y separación de Cu (II), Zn (II), Fe (II) y Ni (II). La relación de Cyanex 272 utilizado para la elaboración de las microcápsulas muestra un efecto importante en el rendimiento de extracción. El pH óptimo para la recuperación de Fe (II) fue con un valor de 5, obteniendo un 100% de extracción de este ion con un tiempo de contacto de 5 minutos, para el proceso de despojo del orgánico cargado, se utilizó una solución de 0.5M de ácido sulfúrico obteniendo un despojo total de Fe (II) [22].

La extracción con solventes de hierro (III) a partir de un líquido industrial de decapado de residuos se investigó usando óxido de trialkilfosfina diluida con queroseno (Agrawal A. et al, 2011). Se estudiaron varios parámetros para optimizar una condición adecuada para la extracción máxima de hierro. La composición de la alimentación acuosa utilizada en el experimento fue de 60.88 gL⁻¹ de Fe (III), 53 gL⁻¹ de ácido con los rastros de Cu, Ni y Co. Trabajando a una temperatura de 30°C se logró una cinética aceptable y eficacia de carga para el 40% de óxido de trialkilfosfina con una capacidad de carga saturada de 51,85 gL⁻¹ en cuatro contactos en relación O / A de 1/1 en un modo de contacto múltiple. El hierro de

la carga orgánica se separó usando varias descargas tales como agua destilada, H_2SO_4 y ácido oxálico. Dado que sólo el 32% de carga de Fe podría ser despojado con 2M de H_2SO_4 en cinco contactos, la última descarga se complementó con 5% de ácido oxálico que mostró un resultado muy prometedor. Se encontró que casi 100% de Fe (III) podría ser despojado a cabo con ácido oxálico al 5% a O / A de 1/1 en cinco contactos [23].

Los líquidos iónicos también representan una alternativa importante para la recuperación de valores metálicos en soluciones acuosas. Regel-Rosocka y colaboradores (2012) realizaron una investigación sobre la aplicación exitosa de dos sales de fosfonio cuaternario para la eliminación de Zn (II) y los iones de hierro a partir de soluciones de cloruro en las membranas de extracción y de inclusión de polímero líquido-líquido clásicos. Trihexil (tetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101) y trihexil (tetradecil) fosfonio bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato (Cyphos IL 104) fueron investigados como portadores para extraer Zn (II), Fe (II) o Fe (III) a partir de medios clorados. Cyphos IL 101 y 104 a bajas concentraciones recuperaron Zn (II) y Fe (III) de forma rápida y casi completamente (eficacia de extracción cerca de 100%). La descripción del mecanismo de extracción propuesto fue el intercambio iónico. Para el proceso de despojo del extractante cargado se utilizó ácido sulfúrico obteniendo resultados óptimos. Aunque el proceso es lento, el transporte más eficiente a través de la membrana (con Cyphos IL 101 como un portador) se observa para Fe (III) [24].

De igual manera, Hernández (2012), realizó un estudio de la extracción por líquido-líquido del Zn (II) y Fe (III), utilizando como agente extractante un líquido iónico trihexiltetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida (Cy IL 109), empleando decanol como modificador y queroseno como diluyente, obteniendo buenos resultados para la recuperación del Fe (III), con un total de 60% de extracción [25].

De la revisión presentada anteriormente queda clara la importancia de seleccionar adecuadamente el método de separación y los extractantes a utilizar. En el siguiente Capítulo se describirá la metodología seguida y las características de los mismos.

REFERENCIAS

1. Saucedo Medina, T.I., “*Técnicas de purificación del agua mediante procesos químicos*”, Memorias del III Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia., Ponencia 11 (2006), pp.1-6.
2. González J. A., Perino E. y Ruiz M. del C., “*Blanqueado de Arcillas Mediante la Eliminación de Hierro en la Etapa de Quemado*”, Jornadas SAM CONAMET Simposio Materia, Vol. 9, No. 10 (2003), pp. 768-771.
3. Rodríguez T., Botelho D., Cleto E., “*Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*”, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, No. 46 (2008), pp. 24-38.
4. Reyes Toris E. D., Cerino Córdoba F. de J., Suárez Herrera M. A., “*Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa*”, Ingenierías, Vol. IX, No. 31 (2006), Facultad de Ciencias Químicas, UANL, pp. 59-64.
5. Dunbabin J. S., Bowmer K. H., “*Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals*”, The Science of the Total Environment, Vol. 111 (1992), pp. 151-168.
6. Yun C. H., Prasad R., Guha A. K., Sirkar K. K., “*Hollow fiber solvent extraction removal of toxic heavy metals from aqueous waste streams*”, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32 (1993), pp. 1186-1195.
7. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C., “*Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste*”, Bioresource Technology, Vol. 76 (2001), pp. 63-65.
8. Hossein Mahvi A., Naghipour D., Vaezi F., Nazmara S., Center for Environmental Research, “*Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters*”, American Journal of Applied Sciences, Vol. 2, No. 1 (2005), pp. 372-375.
9. Chen W. S., Chiang W. C., Lai C. C., “*Recovery of nitrotoluenes in wastewater by solvent extraction*”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 145 (2007), pp. 23–29.
10. Veglio F., Passariello B., Toro L., Marabini A. M., “*Development of a Bleaching Process for a Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic, and Sulfuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design*”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35 (1996), pp. 1680-1687.
11. Asmatulu R., “*Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering*”, Turkish J. Eng. Env. Sci., Vol 26 (2002), pp. 447-453.
12. Cameselle C., Ricart M.T., Nuñez M.J., Lema J.M., “*Iron removal from kaolin. Comparison between in situ and two-stage bioleaching processes*”, Hydrometallurgy, Vol. 68 (2003), pp. 97–105.
13. Saikia N. J., Bharali D.J., Sengupta P., Bordoloi D., Goswamee R.L., Saikia P.C., Borthakur P.C., “*Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India*”, Applied Clay Science, Vol. 24 (2003), pp. 93– 103.
14. Wang J. Y., Huang X. J., Kao J. C. M., Stabnikov O., “*Simultaneous removal of organic contaminants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process*”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 144 (2007), 292–299.

15. Olvera Venegas P. N., (2014). "*Estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación*", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Hidalgo, México.
16. Saji J., Reddy M.L.P., "*Liquid–liquid extraction separation of iron III/ from titania wastes using TBP–MIBK mixed solvent system*", Hydrometallurgy, Vol. 61 (2001), pp 81–87.
17. Salgado A. L., Veloso A. M. O., Pereira D. D., Gontijo G. S., Salum A., Mansur M. B., "*Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272*", Journal of Power Sources, Vol. 115 (2003), pp. 367–373.
18. Principe F., Demopoulos G.P., "*Comparative study of iron(III) separation from zinc sulphate–sulphuric acid solutions using the organophosphorus extractants, OPAP and D2EHPA*", Hydrometallurgy, Vol. 74 (2004), pp. 93–102.
19. Yaman M., Kaya G., "*Speciation of iron (II) and (III) by using solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry*", Analytica Chimica Acta, Vol. 540 (2005), pp. 77–81.
20. Agrawal A., Kumari S., Ray B. C., Sahu K.K., "*Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route*". Hydrometallurgy, Vol. 88 (2007), pp. 58–66.
21. Dayrell Pereira D., Ferreira Rocha S. D., Borges Mansur M., "*Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)*", Separation and Purification Technology, Vol. 53 (2007), pp. 89–96.
22. Bari M. F., Hossain M. S., Mujtaba I. M., Jamaluddin S. B., Hussin K., "*Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272*", Hydrometallurgy, Vol. 95 (2009), pp. 308–315.
23. Agrawal A., Kumari S., Sahu K.K., "*Studies on solvent extraction of iron(III) as a step for conversion of a waste effluent to a value added product*", Journal of Environmental Management, Vol. 92 (2011), pp. 3105-3111.
24. Regel-Rosocka M., Nowak L., Wisniewski M., "*Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids*", Separation and Purification Technology, Vol. 97 (2012), pp. 158–163.
25. Hernández Perales L., Hernández Cruz L. E., Ávila Rodríguez M., Mena García B., Legorreta García F., "*Extracción líquido-líquido de Zn(II)-Fe(III) a partir de sulfatos en medio ácido empleando líquidos iónicos*", CÁTEDRA NACIONAL DE QUÍMICA CUMex, "Dr. Mario Molina" (2012), pp. 276-280.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe lo referente a la parte experimental para el análisis y estudio de las pruebas de lixiviación del caolín, la saturación de los licores y la extracción de hierro contenido en dichos licores. Se describen los reactivos, equipos utilizados, metodología, condiciones experimentales y las técnicas de caracterización utilizadas para analizar los resultados de las pruebas y así proponer las condiciones de purificación de los licores de lixiviación del caolín.

3.1 Desarrollo general

Para que los licores de lixiviación, provenientes del blanqueo de la arcilla caolinítica, puedan ser vertidos al medio ambiente, sin causar perjuicios a nuestro planeta, o bien puedan ser reutilizados en un nuevo proceso de blanqueo de caolín, éstos deben someterse a estudios que permitan determinar el método y las condiciones de purificación para cumplir con estas metas. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso experimental de este trabajo que a continuación se describirá.

Cabe mencionar que el caolín utilizado es proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero, en el municipio de Huayacocotla del estado de Veracruz (México), el cual se sometió a un proceso de lixiviación para su blanqueo utilizando el método propuesto por Olvera [1]. Para la primera parte del diagrama de flujo, se utilizaron pH y molaridades diferentes a las condiciones establecidas para comprobar la efectividad de la lixiviación de la arcilla caolinítica. En la Tabla 3.1 se resumen los diferentes experimentos realizados en esta etapa.

Tabla 3.1. Experimentos realizados para la obtención de los licores de lixiviación de la arcilla Caolinítica. (Ajustado a 90°C por un tiempo de 240 min.)

Experimento	A. Cítrico (M)	Tiosulfato S. (M)	pH
1	0.7	0.5	3
2	0.9	0.5	3
3	0.5	0.1	3
4	0.9	0.5	3
5	0.5	0.5	3
6	0.9	0.8	2.6

Después de realizar la lixiviación, la mezcla se filtró utilizando un embudo buchner y un matraz kitazato, con la finalidad de separar y obtener los licores de lixiviación, en cada caso. La caracterización del caolín blanqueado se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) para verificar el blanqueo de la arcilla, y los licores de lixiviación se analizaron químicamente por espectroscopia de absorción atómica (AA) y/o espectroscopia por inducción de plasma acoplado (ICP) con la finalidad de conocer las concentraciones de los iones metálicos presentes.

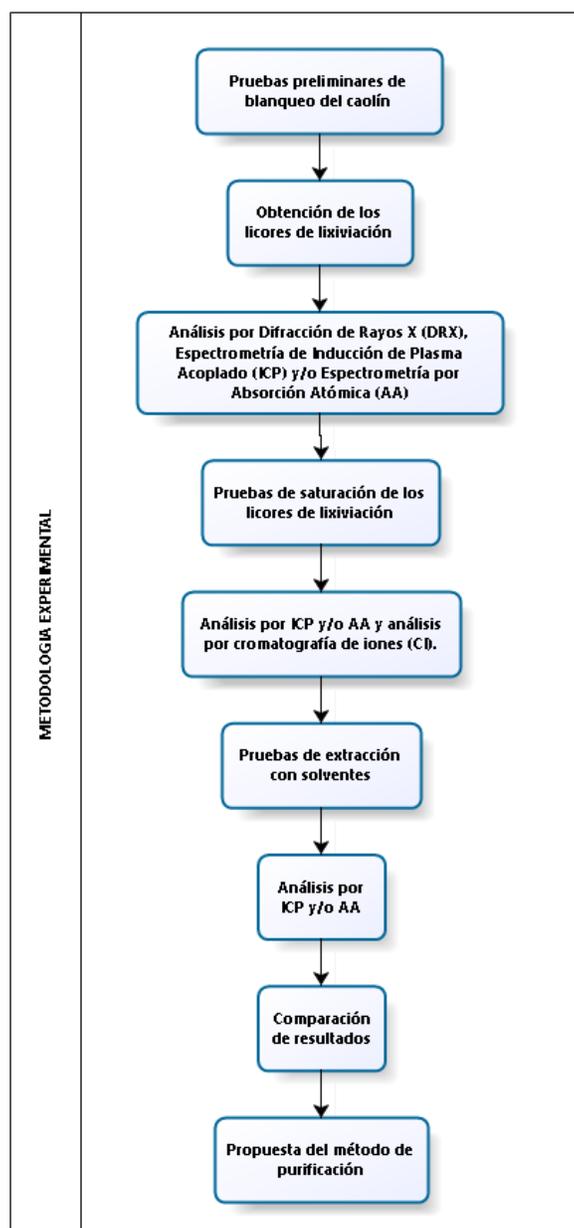


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

En las pruebas de saturación de los licores de lixiviación se realizaron dos métodos que son descritos en el apartado 3.1.1 de este capítulo.

El siguiente nivel del diagrama muestra que a partir de saturar y conocer los metales contenidos en los licores de lixiviación se realizaron las pruebas de extracción con solventes, seleccionando el extractante con las características necesarias para lograr la mejor interacción química y la máxima selectividad posible para la extracción de los metales. También se realizaron las pruebas del despojo del solvente utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4). Las cuales se mencionan más adelante.

Llevado a cabo el proceso de extracción con solventes y el despojo del solvente, cada una de las fases acuosas fue analizada por espectrometría de absorción atómica (AA) o por espectrometría de inducción de plasma acoplado (ICP).

La comparación de resultados fue realizada a las pruebas de saturación, como a las pruebas de extracción con solventes. Se analizaron en cada caso la efectividad del método junto a los costos aproximados del uso de reactivos.

Por último se propuso el método de purificación de los licores de lixiviación, el cual satisface tanto la saturación como la extracción del hierro contenido en ellos, logrando el objetivo de reducir el impacto ambiental y los costos de producción al implementar éste proceso a un nivel industrial.

3.1.1 Proceso de lixiviación

Cada uno de los experimentos de lixiviación llevados a cabo, se realizaron en un reactor de vidrio con capacidad de 1 L, se utilizó un condensador Graham, una parrilla de calentamiento y agitación magnética, una barra magnética de agitación, un pHmetro (marca ORION pH/ISE meter, modelo 710a), un electrodo de vidrio y un termómetro de mercurio, para mantener la temperatura a $90^{\circ}C$ y la agitación a 80 rpm durante 240 minutos (ver Figura 3.2). Se empleó tiosulfato de sodio y ácido cítrico a diferentes concentraciones

y valores de pH (ver tabla 3.1), el pH se ajustó agregando hidróxido de sodio y se utilizó 12.5 g de arcilla caolinítica por 250 mL de solución. Para recuperar los licores provenientes de la lixiviación del caolín, las mezclas obtenidas se filtraron con un embudo de buchner, papel filtro y un matraz kitazato.



Figura 3.2 Dispositivo experimental para las pruebas de lixiviación de la arcilla caolinítica.

Para las pruebas de saturación de los licores de lixiviación se realizaron dos métodos. El primero de ellos consistió en duplicar la cantidad de arcilla caolinítica, es decir, en lugar de utilizar 12.5g se lixivió 25g de arcilla en 250 mL de solución con ácido cítrico (0.9M) y tiosulfato de sodio (0.5M), a 80 rpm, a una temperatura de 90°C, pH 3 y durante 300 minutos. Se tomaron alícuotas cada 30 minutos, que fueron filtradas para su análisis en AA y/o ICP.

Por otra parte se llevó a cabo la lixiviación con las condiciones ya establecidas. Al terminar este proceso, se filtró la solución para tener por separado el caolín blanqueado y el licor de lixiviación, éste último fue recirculado, es decir se regresó al reactor de vidrio para su calentamiento a 90°C, se ajustó nuevamente el pH a 3, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) en granalla o ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, y se agregó nuevamente 12.5 g de arcilla caolinítica para lixiviar durante 240 minutos. Entre cada recirculación se obtuvo una pequeña muestra del licor para su análisis químico por AA o por ICP. También cada

muestra se analizó utilizando la técnica de cromatografía iónica (CI) para conocer la descomposición que presentan tanto el ácido cítrico como el tiosulfato de sodio en cada recirculación.

Una vez saturados los licores de lixiviación, la siguiente etapa fue llevar a cabo la extracción con solventes.

3.1.2 Proceso de extracción con solventes

Para iniciar con las pruebas de extracción con solventes, se realizó una búsqueda bibliográfica para determinar los extractantes comerciales que tuvieran la capacidad de recuperar el hierro contenido en los licores de lixiviación. Posteriormente se desarrollaron experimentos utilizando dichos extractantes y solventes (ver Tabla 3.2) con la finalidad de conocer cuál de estos compuestos presentaba las mejores características para la purificación de los licores.

Tabla 3.2 Extractantes y solventes utilizados para la purificación de los licores de lixiviación.

		prueba 1	prueba 2	
		%V/V	(M)	
Fase orgánica	EXTRACTANTE	SOLVENTE		
	D2EHPA	Queroseno	50%	1.5, 0.6
	TBP	Queroseno	50%	--
	CYPHOS IL 109	Queroseno	50%	--
	Cyanex 302	Tolueno	50%	--
	CYPHOS IL 101	Tolueno	50%	--
	Cyanex 272	Tolueno	50%	1.7, 3.0
	D2EHPA/Cyanex 272	Queroseno	--	0.2/2.0

Para estas pruebas se prepararon, como fase acuosa, soluciones sintéticas de sulfato férrico $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ (marca Karal con un 73% de pureza) y otra solución de sulfato ferroso $[\text{FeSO}_4]$ (marca Meyer, q.p.), ambas a una concentración de 0.05 gL^{-1} y ácido cítrico (marca J.T. Baker con 99% de pureza) a una concentración de 0.9M. Se ajustó el pH a 3 con hidróxido de sodio (marca Meyer con una pureza de 97%) y/o ácido sulfúrico (marca UT Baker a una pureza del 98.08%), utilizando un medidor de pH (marca Orion 710A con un electrodo

marca Thermo Scientific). Se utilizó el licor de lixiviación de la arcilla caolinítica sin modificarla. Se emplearon diferentes solventes para preparar la fase orgánica (ver tabla 3.2), a diferentes porcentajes V/V o concentraciones molares de extractante y disolvente.

También se prepararon soluciones sintéticas de sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] (marca Karal con un 73% de pureza) y otra de sulfato ferroso [FeSO_4] (marca Meyer, q.p.), a una concentración de 8 gL^{-1} , 0.9 M ácido cítrico, 0.5 M tiosulfato de sodio a pH 3, para ser utilizadas en las pruebas de extracción con D2EHPA y Cyanex 272.

Por último se preparó una fase orgánica con una mezcla de D2EHPA a una concentración de 0.2M con Cyanex 272 a una concentración de 2.0M diluido en queroseno. Para realizar el despojo del solvente cargado en todos los experimentos se preparó una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 200 gL^{-1} .

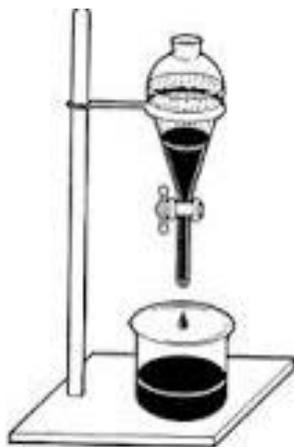


Figura 3.3 Diagrama experimental de las pruebas de extracción con solventes.

Los experimentos de extracción tanto para las soluciones sintéticas, como para el licor de lixiviación estudiados, se realizaron colocando en frascos de vidrio (con capacidad de 200mL, con tapa plástica), volúmenes iguales de fase acuosa y orgánica. Se agitaron las mezclas a 80 rpm en una parrilla de agitación magnética (marca Corning) y una barra magnética, lo que promovió un contacto homogéneo y directo de ambas fases, durante un periodo de 60 minutos para todas las pruebas y de 90 minutos para la mezcla de D2EHPA y Cyanex 272. Después de este tiempo las fases se separaron por decantación en embudos de

separación. Para el procedimiento de despojo de la fase orgánica (extractante cargado) se puso en contacto con un volumen igual de solución de ácido sulfúrico (200 g L^{-1}) y los experimentos se trabajaron de la misma manera que en la extracción. En ambos casos (extracción y despojo) se determinó la concentración del metal en la fase acuosa, utilizando un espectrómetro de absorción atómica (AA), y a partir de un balance de materia se calculó el porcentaje de extracción y de despojo en cada experimento.

3.2 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados para este estudio se muestran en la tabla siguiente, sin ninguna modificación.

Tabla 3.3 Reactivos utilizados

REACTIVO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR	PUREZA (%)	PROVEEDOR
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$192.124 \text{ g mol}^{-1}$	99.0-102	Baker's Analyzed
Tiosulfato de Sodio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$158.11 \text{ g mol}^{-1}$	99.75	Alyt
Hidróxido de sodio	NaOH	$39.997 \text{ g mol}^{-1}$	99	JT Baker
Sulfato férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$399.845 \text{ g mol}^{-1}$	98	Merck
Sulfato ferroso	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$278.01 \text{ g mol}^{-1}$	99	Meyer
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98.06 g mol^{-1}	98.08	JT Baker
D2EHPA	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$	$322.42 \text{ g mol}^{-1}$	97	Aldrich
TBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	$202.32 \text{ g mol}^{-1}$	93.5	---
Cyanex 272	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$	$290.42 \text{ g mol}^{-1}$	90	Cytec
Cyanex 923	Mezcla de cuatro óxidos de trialquilfosfina	348 g mol^{-1}	93	Cytec
Cyphos IL 109	$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$	764 g mol^{-1}	96	Cytec
Cyphos II 101	$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{ClP}$	$519.31 \text{ g mol}^{-1}$	95	Cytec
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92.14 g mol^{-1}	80	Reasol
Queroseno	Mezcla hidrocarburos	170 g mol^{-1}	98	FAFC

3.2.1 Ácido cítrico

El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarbóxico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja. Su fórmula química es $C_6H_8O_7$. El ácido cítrico es uno de los ácidos orgánicos más utilizados [2].

3.2.2 Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA)

Es un extractante catiónico (alquilfosfórico), el cual tiene la capacidad de formar dímeros debido al enlace de hidrógeno intermolecular (figura 3.4). En este caso la dimerización no es conveniente debido a que disminuye la cantidad de extractante que puede reaccionar y para poder evitarlo se hace uso de modificadores (generalmente alcoholes) [3]. Es un líquido incoloro, corrosivo cuando su pureza es mayor al 95%.

El D2EHPA es un agente de extracción muy eficiente y versátil en procesos de extracción líquido-líquido para la purificación, enriquecimiento, separación y recuperación de metales. También puede ser utilizado como un precursor de agentes humectantes y otros auxiliares textiles y también como agente de liberación de molde [4].

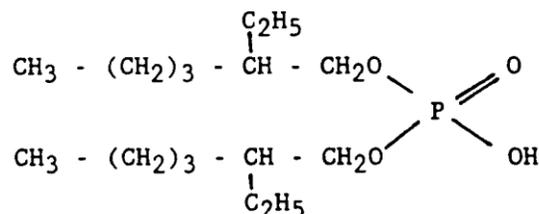


Figura 3.4 Estructura del ácido di (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA).

3.2.3 Fosfato de tributilo (TBP)

Es un compuesto organofosforado con la fórmula química $(OC_4H_9)_3PO$, es un líquido incoloro e inodoro utilizado generalmente como agente de extracción y plastificante. Es un éster de ácido fosfórico con n-butanol (C_4H_9OH). El TBP es elaborado por la esterificación del ácido fosfórico con n-butanol, en el laboratorio se realiza la síntesis con cloruro de fosforilo ($POCl_3$) (Reacción. 3.1).



Forma complejos hidrofóbicos estables con algunos metales, estos complejos son solubles en solventes orgánicos, los principales usos del TBP en la industria son como componente de fluido hidráulico en aeronaves y como disolvente para la extracción y purificación de metales de tierras raras y otros elementos en sus minerales. Como no tiene olor encuentra uso como agente antiespumante en soluciones detergentes y en varias emulsiones de pinturas y adhesivos [5].

3.2.4 Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272)

Los extractantes Cyanex son compuestos organofosforados. Dependiendo de sus composiciones químicas y propiedades estructurales, existen diferentes tipos de compuestos Cyanex (272, 301, 302, 923, 921, 471x, etc), todos son productos a base de fósforos que actúan en dos diferentes caminos: extracción del tipo quelante y por solvatación. Específicamente el Cyanex 272 es un extractante por solvatación, es decir se coordina con ciertos complejos metálicos reemplazando sus áreas de hidratación, el complejo órgano-metalico resultante, al haber perdido sus sales de hidratación, se vuelve insoluble en agua y así pasa fácilmente a la fase orgánica [6]. El Cyanex 272 se desarrolló específicamente para la separación de cobalto por extracción con solventes; se estima que el 40% de cobalto en el hemisferio occidental se produce utilizando Cyanex 272, la estructura de éste extractante se muestra en la figura 3.5.

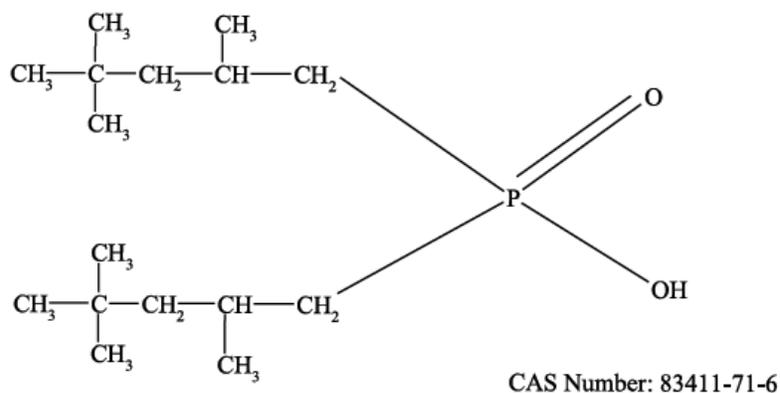


Figura 3.5 Estructura del ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272).

3.2.5 Líquidos Iónicos Cyphos (101 y 109)

Los líquidos iónicos a base de fosfonio exhiben una amplia gama de características y beneficios que permiten soluciones únicas para aplicaciones exigentes. La naturaleza del catión fosfonio sintonizable en tres dimensiones permite muchas propiedades físicas para ser adaptados a las necesidades propias del proceso. Dentro de sus características está el de su presión de vapor ultra baja, no es inflamable, estabilidad electroquímica, polaridad inherente, habilidades de disolución únicas, etc. Cada uno de los diferentes compuestos de los líquidos iónicos presenta características dependiendo de su estructura, en la figura 3.6 se muestra la estructura del extractante imida trihexil tetradecilfosfonio bis (trifluorometilsulfonil) (Cyphos IL 109) y en la figura 3.7 se muestra la estructura del extractante cloruro trihexil tetradecilfosfonio (Cyphos IL 101) [7].

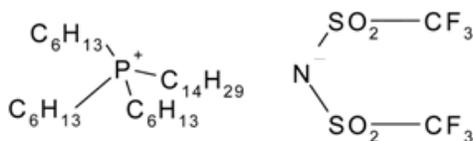


Figura 3.6 Estructura del extractante imida trihexil tetradecilfosfonio bis (trifluorometilsulfonil) (Cyphos IL 109).

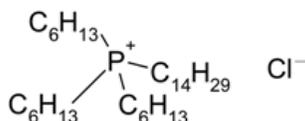


Figura 3.7 Estructura del extractante cloruro trihexil tetradecilfosfonio (Cyphos IL 101).

3.3 Técnicas de caracterización y análisis químico

A continuación se presentan las técnicas de caracterización y análisis químico necesarias para llevar a cabo este trabajo de investigación. La técnica de difracción de rayos X fue empleada para comprobar la purificación de la arcilla caolinítica por medio de la

lixiviación. El equipo de espectroscopia de absorción atómica (AA) y el equipo de espectroscopia por inducción de plasma acoplado (ICP) fueron empleados para analizar los iones presentes en los licores de lixiviación y las fases acuosas de las pruebas de extracción con solventes. Y por último la cromatografía de iones (CI) para conocer la descomposición de los reactivos utilizados en la lixiviación de la arcilla caolinítica.

3.3.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una técnica no destructiva y ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico y es posible identificar fases tanto cuantitativamente como cualitativamente. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra. Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de difracción de rayos X se convierte en la única opción realista para una determinación de la estructura cristalina de estos materiales.

En el presente estudio se utilizó un difractómetro XRD GBC MMA, con un paso de 0.02° en el rango de $10-110^\circ$ (2θ) utilizando radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para conocer las especies presentes en las arcillas caoliníticas. Este equipo basa su funcionamiento en la aplicación de un haz de rayos X a la muestra, si el haz difractado cumple con la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia de dicho haz, se observa una interferencia constructiva, la cual se representa por medio de señales (picos) en un difractograma. La ecuación de la ley de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.2)$$

Donde: n: El orden de difracción, cualquier número entero.

λ : Longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} : Es el espaciado de la familia de planos hkl.

θ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [8].

La difracción de rayos X fue realizada con el difractómetro de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K (Figura 3.8).



Figura 3.8 Equipo de difracción de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K.

3.3.2 Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplado (ICP)

En esta técnica de análisis químico la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son ionizados generando espectros de emisión atómicos de líneas características, éstos espectros se dispersan por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades y por último ésta información es procesada por el sistema informático. Los elementos que no pueden leerse por este método son los alógenos y los gases [9].



Figura 3.9 Equipo de espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP).

Para el análisis de los licores de lixiviación y las fases acuosas del proceso de extracción con solventes se utilizó la técnica de espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP). Para esto se utilizó un equipo de ICP de marca Perkin Elmer Optima 3000XL (Figura 3.9).

3.3.3 Espectroscopia por absorción atómica (AA)

Esta técnica permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos en rangos desde 0.003% hasta 30% de concentración. Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito (ión metálico en solución) en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador prequemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito sea por el método "de llama". La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por la dicha llama, ó una Lámpara de Cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL). En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra [9].

Para la cuantificación de los iones metálicos presentes en los licores de lixiviación y en las fases acuosas de las pruebas de extracción con solventes se utilizó un equipo de absorción atómica con flama marca Varian spectrAA, modelo 220 y un equipo Perkin-Elmer, modelo 2380 (Figura 3.10).

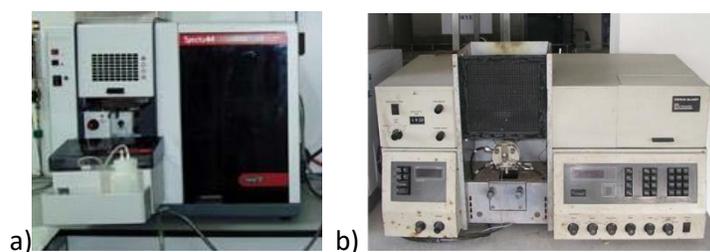


Figura 3.10 Equipo de absorción atómica marca **a)** Varian spectrAA mod. 220 y **b)** Perkin-Elmer mod. 2380.

3.3.4 Cromatografía de iones (CI)

En la actualidad la cromatografía iónica se ha convertido en una de las técnicas más empleadas para el análisis de trazas de aniones y cationes. Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes se separan debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV, entre otros) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica que cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo) [10]. Para determinar el comportamiento tanto del ácido cítrico como del tiosulfato de sodio en los licores de lixiviación y en las pruebas de saturación de éstos mismos, se empleó un equipo de cromatografía iónica marca DIONEX ICS 3000 (Figura 3.11).



Figura 3.11 Equipo de cromatografía iónica marca DIONEX ICS 3000

REFERENCIAS

1. Olvera Venegas P. N., (2014). *“Estudio del blanqueo de arcillas caoliníticas por medio de lixiviación”*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Hidalgo, México.

2. Sigma Aldrich. "*Citric acid ACS reagent, $\geq 99.5\%$* " [En línea]. Misuri, EE. UU. Sigma-Aldrich. 2016. [Citado el: 4 de diciembre del 2016]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/>.
3. Appold H., Feiler K., Reinhard A., Schmidt P., "*Tecnología de los metales*". Barcelona (España): Ed. Reverte, 2005. ISBN: 84-291-6014-0.
4. Hernández Cruz L. E., (1992). "*Construcción de los diagramas de equilibrio cuasiternarios MSO_4-H_2O -solvente a $25^\circ C$* " (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México, D.F.
5. LanXess, Energizing Chemistry. *Baysolvex® D2EHPA Technical Information*, [En línea] Noviembre del 2013. [Citado el: 25 de septiembre del 2015]. <https://techcenter.lanxess.com/fcc/emea/en/products/datasheet/24394960.pdf?docId=24394961&gid=24394954&pid=1093>.
6. Schulz W.W.; Navratil J.D.; Bess T. (eds.), "*Science and technology of tributyl phosphate*". Florida (United States): Ed. CRC Press, Inc., 1987. ISBN: 0-8493-6398-5.
7. García Izquierdo C., Rosas Mayoral J. G., Sánchez Morán M. E., "*De Residuo a Recurso. El camino hacia la sostenibilidad*". Madrid (España): Ed. Mundiprensa, 2014. ISBN: 978-84-8476-692-6.
8. Cytec Industries Inc., "*Phosphine Specialties. CYPHOS® Ionic Liquids*", [Documento gráfico]. Estados Unidos de América: Cytec, 2013. 2 cuartillas.
9. Cullity B. D., Stock S. R., "*Elements of X-Ray Diffraction*", 3era. Edición, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 2001. ISBN: 9780201610918.
10. Walton H. F., Reyes J., "*Análisis químico e instrumental moderno*", España: Editorial Reverté, 2005. ISBN: 8429175199.
11. Harris D. C., "*Quantitative Chemical Analysis*", 6a. Edición, New York, U.S.A.: W. H. Freeman and Company, 2003.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la purificación de los licores de lixiviación de una arcilla caolinítica del estado de Veracruz. Estos se dividen en cuatro bloques. Primero, el análisis de los licores de lixiviación y caracterización del caolín blanqueado, para conocer el o los constituyentes presentes que sean precisos remover, así como las pruebas de saturación de dichos licores con los iones de hierro. Segundo, el análisis de lixiviar una mayor cantidad de caolín y la posibilidad de recircular los licores en nuevos procesos de blanqueo de arcillas caoliníticas, llevando un análisis por espectrometría de absorción atómica (AA) y por cromatografía iónica (CI). El tercer bloque trata de las pruebas de extracción con solventes y despojo, empezando por la selección del extractante adecuado en base a sus propiedades fisicoquímicas que favorezcan la extracción de Fe^{2+} y Fe^{3+} contenido en soluciones sintéticas de sulfato férrico y sulfato ferroso así como del hierro disuelto en los licores de lixiviación, modificando la concentración del extractante y llevando a cabo una mezcla de dos extractantes. Por último se hace una comparación de costos para el proceso de saturación de los licores, considerando los costos directos de producción.

4.1 Pruebas preliminares de lixiviación

Con la finalidad de verificar la efectividad del método propuesto del blanqueo de arcillas caoliníticas [1], se realizaron pruebas preliminares modificando el pH, la concentración del ácido cítrico y del tiosulfato de sodio, obteniendo de esta manera los licores para su estudio.

El análisis de los licores de lixiviación se llevó a cabo por espectrometría de inducción de plasma acoplado (ICP). Los resultados muestran importantes concentraciones de hierro y silicio y una menor cantidad de titanio como se observa en la Tabla 4.1.

Bajo las condiciones de trabajo establecidas para la lixiviación de la arcilla con ácido cítrico (0.9 M), tiosulfato de sodio (0.5 M) y pH 3, la concentración de hierro, encontrada en los licores, son excesivos (8.776 mg L^{-1}), si los comparamos con los límites máximos permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), que menciona un

límite máximo permisible (LMP) para el hierro en el agua potable de 0.3mgL^{-1} , motivo por el cual no pueden ser vertidos directamente al ambiente sin un tratamiento previo. Para este mismo experimento se encontró una concentración de titanio de 0.017 mgL^{-1} y 9.894mgL^{-1} de silicio. En general, para cualquiera de las pruebas de lixiviación realizadas las concentraciones del ión Fe son excesivas, además de los otros componentes de la solución lixivante, y pueden generar problemas ambientales y de salud.

Tabla 4.1 Resultados del análisis de los licores de lixiviación del caolín por ICP

Muestra	Reactivo	(M)	Elemento	mgL-1
1	A. Cítrico	0.7	Fe	10.8
	Tiosulfato S.	0.5	Si	10.23
	pH	3	Ti	0.093
2	A. Cítrico	0.9	Fe	8.776
	Tiosulfato S.	0.5	Si	9.894
	pH	3	Ti	0.017
4	A. Cítrico	0.5	Fe	12.37
	Tiosulfato S.	0.1	Si	9.094
	pH	3	Ti	0.089
6	A. Cítrico	0.9	Fe	8.458
	Tiosulfato S.	0.5	Si	6.999
	pH	2	Ti	0.007
7	A. Cítrico	0.5	Fe	9.21
	Tiosulfato S.	0.5	Si	7.284
	pH	2	Ti	0.015
9	A. Cítrico	0.9	Fe	9.463
	Tiosulfato S.	0.8	Si	9.827
	pH	2.6	Ti	0.021

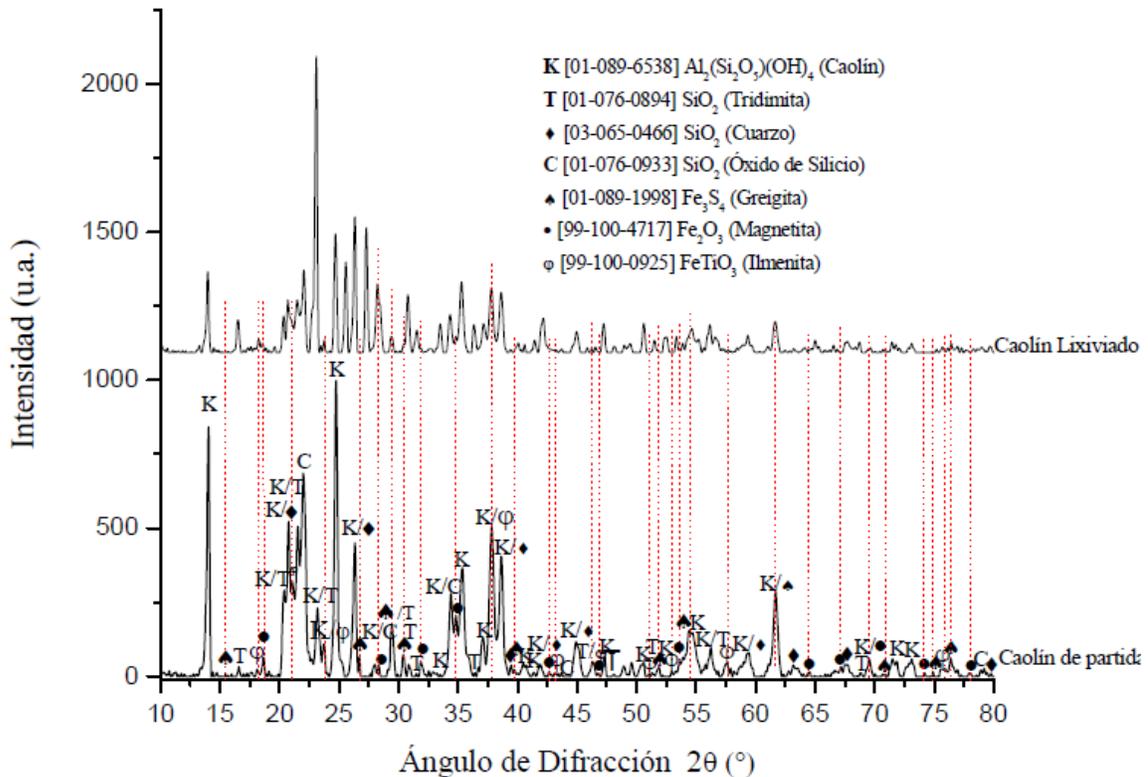


Figura 4.1 Difractogramas del mineral caolinítico proveniente de Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas, antes y después de ser lixiviado con 0.9 M ácido cítrico, 0.5 M tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C.

En la Figura 4.1, se muestra el difractograma del caolín de partida y se hace una comparación con el del caolín lixiviado (condiciones óptimas). Se puede observar que para los picos relacionados a las diferentes especies de titanio y algunos óxidos de silicio, su intensidad disminuyó significativamente y los picos de las especies de hierro (greigita, magnetita e ilmenita) desaparecieron. Los difractogramas de los demás experimentos, con diferentes concentraciones de ácido cítrico y tiosulfato de sodio, mostraron la misma tendencia y por lo mismo no se presentan en este trabajo.

4.2 Pruebas de saturación de los licores de lixiviación

Para las pruebas de saturación de los licores de lixiviación, se llevaron a cabo dos procesos, el primero de ellos consistió en duplicar la cantidad de arcilla caolinítica utilizada normalmente en el proceso de blanqueo (1), sin modificar las concentraciones de ácido cítrico y de tiosulfato de sodio, el pH, temperatura, tiempo y agitación.

En la Figura 4.2 se comparan las extracciones de hierro con las diferentes cantidades de caolín (12.5 y 25 g en 250 mL, equivalentes a 50 y 100 gL⁻¹) y se observa que el tiempo necesario para lograr el 99% de extracción del hierro es de 240 min cuando se trabaja con 12.5 g de mineral, en cambio cuando se duplica la cantidad de arcilla solamente se alcanza el 45% de extracción en el mismo periodo de tiempo, además se presenta una cinética muy lenta a partir de los 30 minutos.

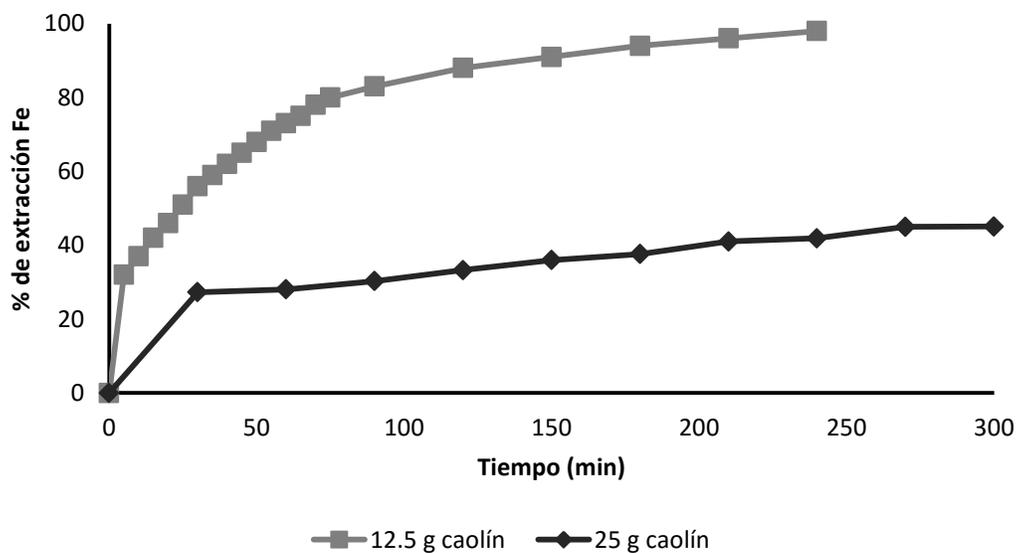


Figura 4.2 Extracción de hierro al lixiviar 12.5 g y 25 g de caolín en 250 mL de solución lixivante.

Es importante resaltar que cualquier modificación en las condiciones de lixiviación (temperatura, tiempo, rpm, etc.) puede llegar a afectar o mejorar significativamente este proceso y para este caso, al aumentar la cantidad de arcilla, se ve la necesidad de aumentar el tiempo de lixiviación para el óptimo blanqueo del caolín.

Posteriormente se llevaron a cabo recirculaciones del licor de lixiviación, donde se observa que se sigue extrayendo el mismo porcentaje de hierro hasta el tercer uso. Por lo tanto, es posible reutilizar el licor hasta por tres ocasiones; en la Tabla 4.2 se muestra el porcentaje de hierro extraído en cada una de las lixiviaciones, resaltando cómo el porcentaje de extracción de hierro disminuye a partir de la cuarta recirculación del licor.

Tabla 4.2 Recirculaciones del licor de lixiviación en el blanqueo de 12.5g de caolín con 0.5M de tiosulfato de sodio, 0.9M de ácido cítrico, pH 3 y 90°C por un tiempo de 240min.

Lixiviación	% Extracción de Fe
1	99%
2	98.90%
3	98.94%
4	86.50%

Mediante el análisis en cromatografía de iones se observa como el pico referente al tiosulfato de sodio presenta cambios significativos en cada una de las recirculaciones del licor de lixiviación, de igual manera el ácido cítrico presenta cambios aunque en menor medida (Figura 4.3). Es importante mencionar que el tiosulfato es el principal reactivo que se descompone en cada una de las etapas y por lo mismo es importante reponer cada uno de los componentes en recirculaciones posteriores.

4.3 Extracción con solventes

Las primeras pruebas de extracción con solventes se realizaron con diferentes extractantes y con soluciones sintéticas de hierro a una concentración de 0.05g L^{-1} . Los resultados de estos experimentos se observan en la Figura 4.4.

Para la extracción de 0.05g L^{-1} de Fe contenido en las soluciones sintéticas, los mejores resultados se obtuvieron al emplear D2EHPA y Cyanex 272, llegando a extraer, en cada caso, un 100% de Fe^{2+} y Fe^{3+} . En cuanto al Cyanex 302 los porcentajes fueron de 63% para la recuperación de Fe^{2+} y de 65.5% para el Fe^{3+} , el extractante Cyphos IL 109 extrajo un

37.3% de Fe^{2+} y 42% de Fe^{3+} , al emplear Cyphos IL 101 se obtuvo un 23.5% de Fe^{2+} y 29.1% de Fe^{3+} . Por último el que tuvo menor porcentaje de extracción fue el extractante TBP, obteniendo 21.6% de recuperación de Fe^{2+} y 15.7% de Fe^{3+} .

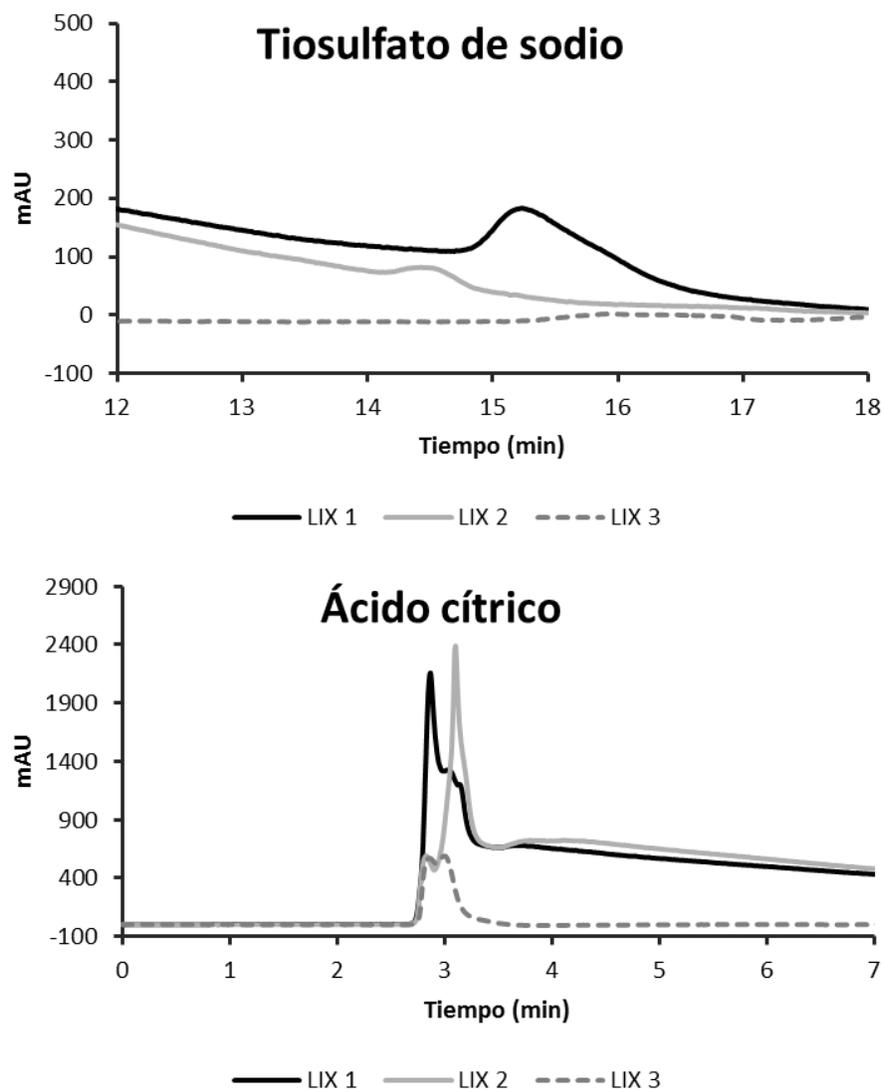


Figura 4.3 Análisis en Cromatógrafo de Iones (CI) del comportamiento de la concentración de tiosulfato de sodio y ácido cítrico al recircular los licores de lixiviación de la arcilla caolinítica.

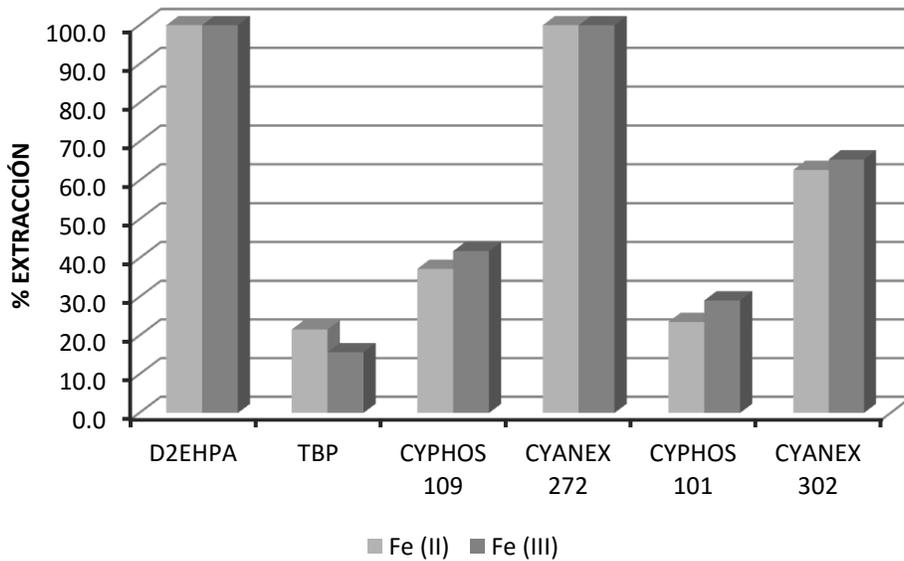


Figura 4.4 Porcentajes de extracción de Fe^{2+} y Fe^{3+} contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 0.05gL^{-1} y pH 3, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm, utilizando diversos extractantes comerciales.

Por otra parte al llevar a cabo el proceso de despojo de los solventes cargados, utilizando como solución de despojo ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una concentración de 200gL^{-1} , los porcentajes fueron de 0% de extracción tanto para el D2EHPA como para el Chypos IL 101, para el despojo del TBP los resultados muestran un 1% de Fe^{2+} y Fe^{3+} , al despojar el Cyanex 302 los resultados fueron 10.9% para el Fe^{2+} y 14.6% para el Fe^{3+} , al tratar de despojar el Cyphos IL 109 se obtuvo 15.4% de Fe^{2+} y 25.6% de Fe^{3+} , para el despojo del Cyanex 272 los porcentajes fueron mejores, despojando un 29.5% de Fe^{2+} y 29% de Fe^{3+} (Figura 4.5).

Teniendo en consideración los resultados mencionados anteriormente, se realizó la siguiente etapa en las pruebas de extracción con solventes, ahora con los extractantes que presentaron 100% de extracción de hierro y como solución acuosa las soluciones sintéticas de sulfato férrico y ferroso a una concentración de 8g L^{-1} y el licor de lixiviación saturado. Primeramente se utilizaron como extractantes al D2EHPA (1.5M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (1.67M) diluido en tolueno. Los resultados mostraron mejores resultados utilizando D2EHPA, pues se extrajo 99.8% de Fe^{2+} , 98.7% de Fe^{3+} y 98.73% de Fe^{3+} .

contenido en los licores saturados. Al contrario del Cyanex 272 cuyos porcentajes fueron un poco bajos, recuperando 26% de Fe²⁺, 44.6% de Fe³⁺ y 26.6% de Fe del licor de lixiviación (ver Figura 4.6).

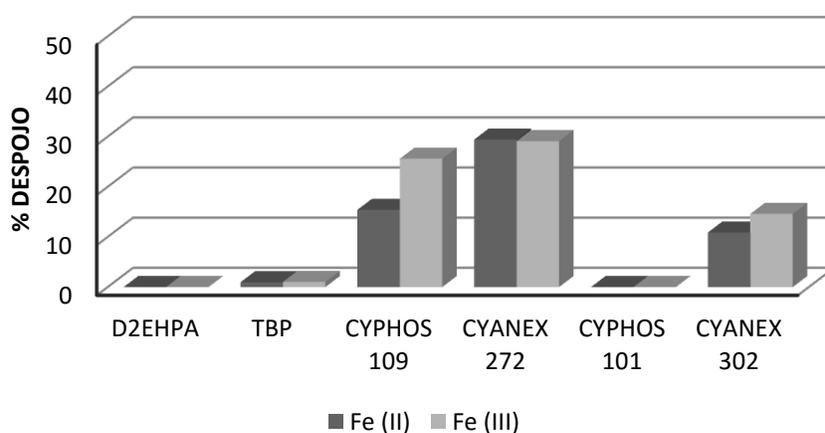


Figura 4.5 Porcentaje de despojo de solventes cargados con Fe²⁺ y Fe³⁺ provenientes de soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 0.05gL⁻¹ y pH 3, utilizando H₂SO₄ como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

Para el despojo de los solventes cargados en el experimento anterior, también se utilizó una solución de ácido sulfúrico a una concentración de 200 g L⁻¹. Los resultados se muestran en la Figura 4.7. El despojo para el solvente D2EHPA no fue satisfactorio en cualquier caso, y para el despojo del Cyanex 272 fue de 37.3% únicamente para el Fe que se extrajo del licor de lixiviación.

Teniendo en consideración los resultados antes mencionados, se modificó la concentración de los extractantes. Se redujo la concentración de D2EHPA de 1.5M a 0.6M, pues extrajo entre el 90% y 100% del hierro contenido en las soluciones, considerando que a menor cantidad de D2EHPA se pudiera obtener los mismos resultados de extracción y mejores porcentajes de despojo. En cuanto al extractante Cyanex 272 se consideró aumentar la molaridad de 1.7M a 3.0M, para mejorar la cantidad de extracción de Fe. De acuerdo a lo anterior se realizaron los experimentos utilizando D2EHPA a 0.6 M diluido en queroseno y

Cyanex 272 a 3.0 M diluido en tolueno. Todos los demás factores no fueron modificados. En la Figura 4.8 se muestra que aunque se utilizó menor cantidad de D2EHPA, los porcentajes de extracción se mantienen llegando a recuperar 100% de Fe^{2+} , 98.5% de Fe^{3+} y 84.2% de Fe contenido en los licores. Por otra parte, al aumentar la concentración de Cyanex 272 el porcentaje de extracción aumentó, recuperando 70% de Fe^{2+} , 74% de Fe^{3+} y 36.4% de Fe contenido en los licores.

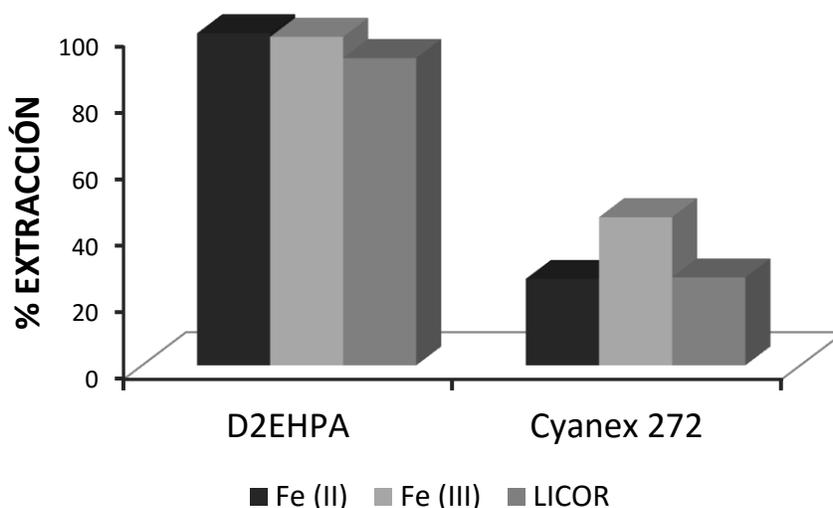


Figura 4.6 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 8 g L^{-1} y del hierro contenido en los licores de lixiviación, utilizando D2EHPA (1.5M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (1.7M) diluido en tolueno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

El despojo de D2EHPA cargado con Fe siguió mostrando porcentajes muy bajos, obteniendo despojos de 2.5% para Fe^{2+} , 2.1% para Fe^{3+} y 2.7% para Fe de los licores. En cambio para el despojo de Cyanex 272 los porcentajes mejoraron, llegando a obtener 91.5% de Fe^{2+} , 70.5% de Fe^{3+} y 100% de Fe de los licores (ver Figura 4.9).

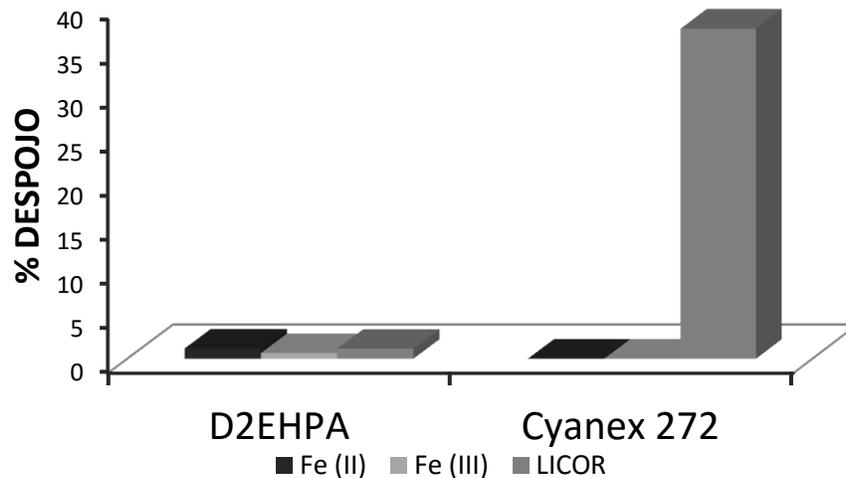


Figura 4.7 Porcentaje de despojo de los solventes cargados con Fe extraído de soluciones sintéticas de hierro (sulfato ferroso y férrico a 8 g L^{-1}) y extraído de los licores de lixiviación, utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

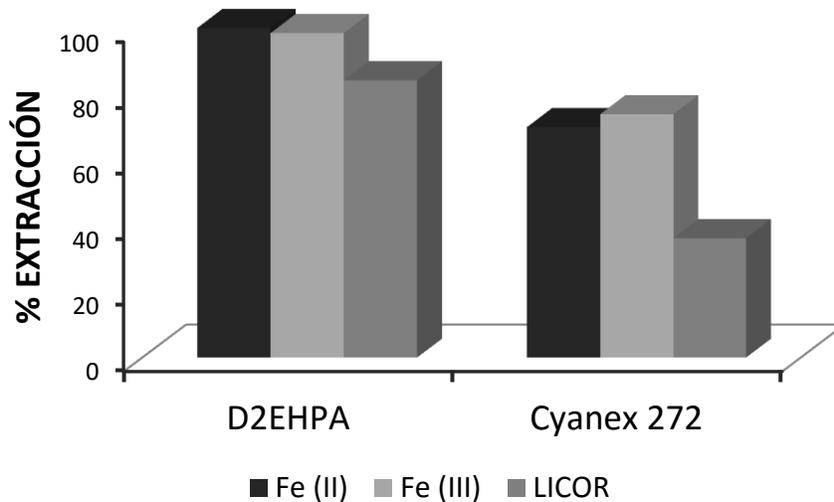


Figura 4.8 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso y férrico a una concentración de 8 g L^{-1} y del hierro contenido en los licores de lixiviación, utilizando D2EHPA (0.6M) diluido en queroseno y Cyanex 272 (3.0M) diluido en tolueno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

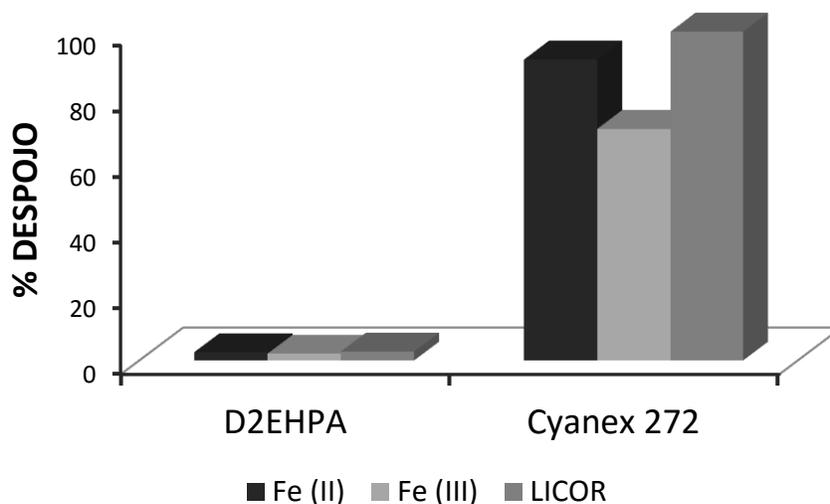


Figura 4.9 Porcentaje de despojo de los solventes cargados con Fe extraído de soluciones sintéticas de hierro (sulfato ferroso y férrico a 8 g L^{-1}) y extraído de los licores de lixiviación, utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de 60 minutos a 80 rpm.

Como se puede observar no se obtuvieron buenos resultados en el despojo para el D2EHPA cargado, ni para el caso del Fe de las soluciones sintéticas, ni del Fe de los licores de lixiviación. Se realizaron pruebas con este extractante, modificando su concentración para observar su comportamiento en la extracción y en el despojo del Fe.

En la Figura 4.10 se observa que a medida de que la concentración de D2EHPA disminuye, también disminuye la extracción del Fe de las soluciones sintéticas y del licor de lixiviación. Por otra parte, en la Figura 4.11 es notable como al disminuir la cantidad de D2EHPA utilizado en las pruebas de extracción, el porcentaje de despojo aumenta para el Fe que fue extraído del licor de lixiviación y disminuye muy poco para el Fe de la solución de sulfato ferroso.

Con el objetivo de mantener porcentajes de extracción entre 80% y 100% y mejorar los niveles de despojo, se preparó un orgánico con una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex 272 (2.0M) diluidos en queroseno, ya que se observó que el extractantes D2EHPA, aún a molaridades bajas, obtiene excelentes resultados de extracción y el Cyanex 272, a molaridades elevadas, mejora su extracción y el despojo funcionó con la solución de ácido

sulfúrico a 200gL^{-1} . La extracción con esta mezcla de solventes se realizó por un período de 60 minutos de agitación a 80 rpm, los resultados muestran porcentajes de extracción para el Fe^{2+} de 99.3% y 80% para el licor de lixiviación (ver Figura 4.12), y para el despojo del orgánico cargado se obtuvo 76% de Fe^{2+} y 44% de Fe del licor (ver Figura 4.13).

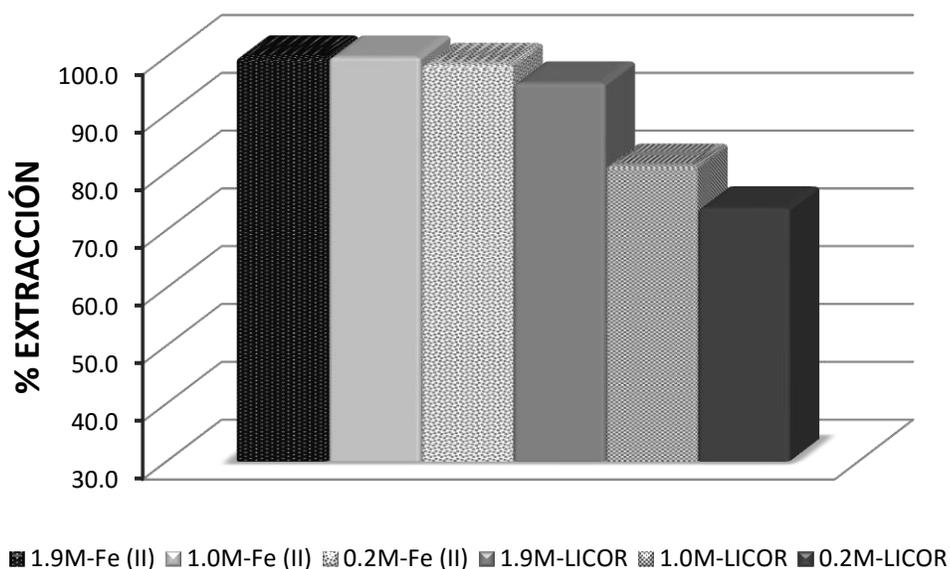


Figura 4.10 Porcentaje de extracción de hierro contenido en soluciones sintéticas de sulfato ferroso a una concentración inicial de 8gL^{-1} y del licor de lixiviación a diferentes concentraciones de D2EHPA (1.9M, 1.0M y 0.2M) en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

Al obtener mejores resultados con la mezcla de ambos solventes, se aumentó el tiempo de contacto, de 60 a 90 minutos, para la extracción y el despojo. En la Figura 4.14 se muestran los resultados de la extracción con la mezcla a 90 minutos, para el Fe^{2+} el porcentaje de recuperación fue del 93.2% y para el Fe contenido en los licores fue de 94.2%, lo que indica que el tiempo es un factor muy importante en las pruebas de extracción con solventes.

También el despojo del orgánico cargado mejoró al aumentar el tiempo de contacto de 60 a 90 minutos con la solución de 200 g L^{-1} de ácido sulfúrico. En estas pruebas se logró despojar 97.7% de Fe^{2+} y 71.3% del hierro del licor de lixiviación, lo que indica,

nuevamente que al aumentar el tiempo de contacto aumenta el porcentaje de despojo de los extractantes (ver Figura 4.15).

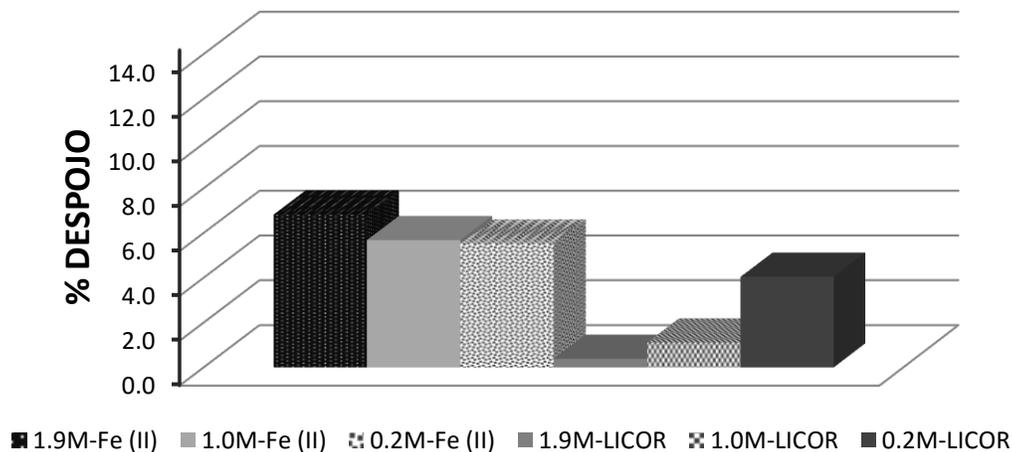


Figura 4.11 Porcentaje de despojo de Fe extraído (solución sintética de sulfato ferroso (8 g L^{-1}) y del licor de lixiviación) del D2EHPA (1.9M, 1.0M y 0.2M), utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

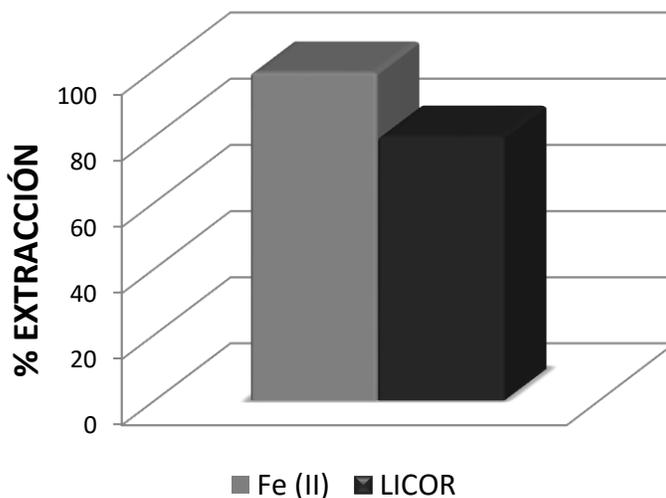


Figura 4.12 Porcentaje de extracción de hierro contenido solución sintética de sulfato ferroso a una concentración de 8 g L^{-1} y del licor de lixiviación utilizando una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex (2.0M) diluido en queroseno, con un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

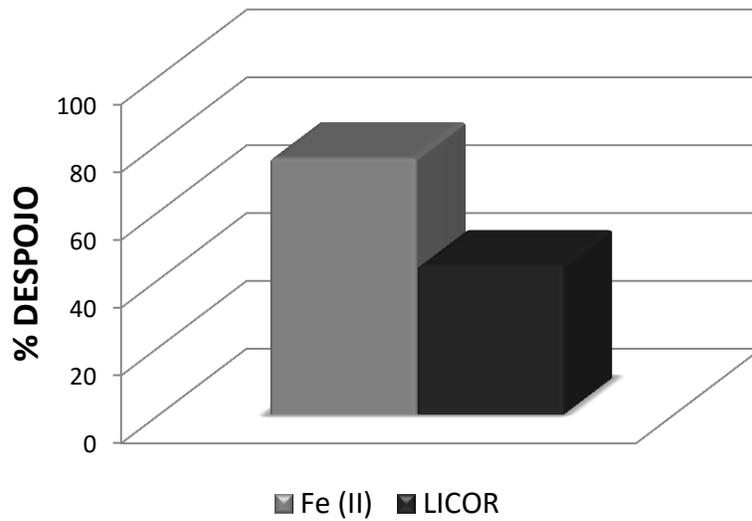


Figura 4.13 Porcentaje de despojo de la mezcla de solventes cargados con Fe extraído de solución sintética de sulfato ferroso (8gL^{-1}) y del licor de lixiviación, utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 60 minutos a 80 rpm.

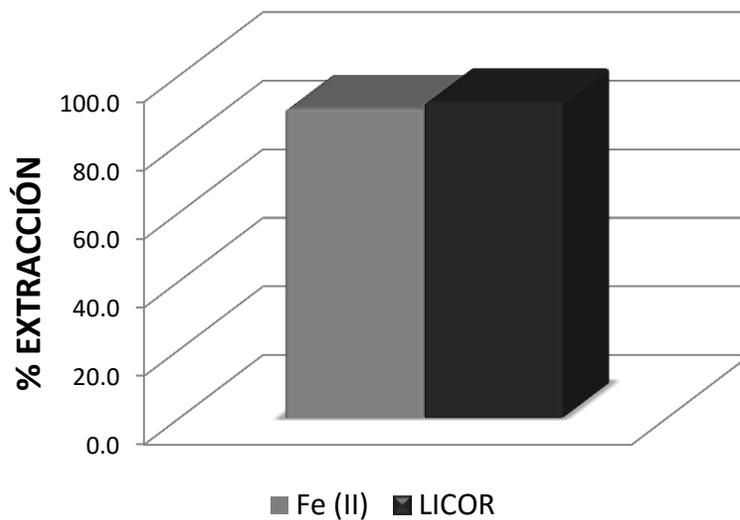


Figura 4.14 Porcentaje de extracción de hierro contenido solución sintética de sulfato ferroso a una concentración de 8 g L^{-1} y del licor de lixiviación, utilizando una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex (2.0M) diluido en queroseno, con un tiempo de contacto de 90 minutos a 80 rpm.

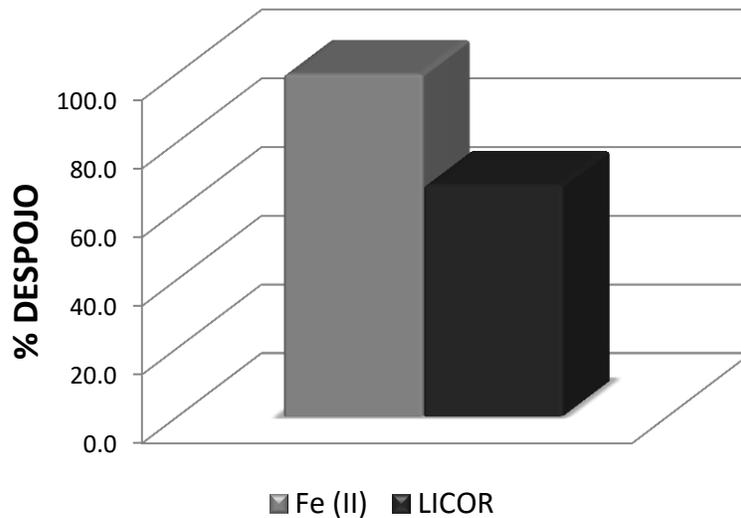


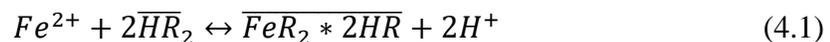
Figura 4.15 Porcentaje de despojo de la mezcla de solventes cargados con Fe extraído de solución sintética de sulfato ferroso (8 g L^{-1}) y del licor de lixiviación, utilizando H_2SO_4 como solución de despojo, en un tiempo de contacto de 90 minutos a 80 rpm.

Comparando los resultados obtenidos, es posible mencionar que los mejores resultados, para la purificación de los licores de lixiviación, son utilizando la mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex 272 (2.0M) diluidos en queroseno y empleando un tiempo de 90 minutos de contacto entre ambas fases.

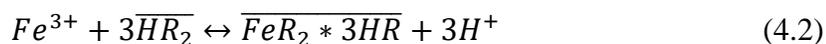
4.4. Determinación del coeficiente de distribución y la constante de extracción

Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de extraer el hierro disuelto contenido en los licores de lixiviación de la arcilla caolinítica a pH 3 utilizando D2EHPA y Cyanex 272. Por lo tanto se llevó a cabo el cálculo de los coeficientes de distribución (D) y la constante de extracción (K_{ext}) para ambos extractantes en la separación de Fe^{2+} y Fe^{3+} .

Para el caso de la extracción de Fe^{2+} con D2EHPA o con Cyanex 272 el equilibrio está dado por la siguiente ecuación (4.1):



El equilibrio para la extracción de Fe^{3+} con D2EHPA o con Cyanex 272 se describe en la ecuación (4.2):



Siendo para ambos casos HR, $(HR)_2$ y $FeR_2 * nHR$ el extractante, su dímero y el complejo con el metal, respectivamente [1].

Para determinar las constantes de extracción para cada sistema, utilizando D2EHPA o Cyanex 272, se empleó la ecuación 1.17 presentada anteriormente en el Capítulo I, donde la constante termodinámica que representa la reacción de extracción se puede expresar en función de la concentración [2]. También depende de las condiciones del medio y es característica de cada sistema. En cuanto al cálculo del coeficiente de distribución se utilizó la ecuación 1.11 [1]. Este dato permite conocer la eficiencia del sistema de extracción. En la Tabla 4.3 se observan los resultados de estos cálculos.

$$K_{eq} = \frac{[MRm]_{org}[H^+]_{ac}^m}{[HR]_{org}^m[M^{m+}]_{ac}} \quad (1.17)$$

Dónde:

$[MRm]_{org}$: Concentración del metal en la fase orgánica.

$[H^+]_{ac}^m$: Concentración de iones hidrógeno en la fase acuosa.

$[HR]_{org}^m$: Concentración de iones hidrógeno en la fase orgánica.

$[M^{m+}]_{ac}$: Concentración del metal en la fase acuosa.

Por ejemplo a partir de las ecuaciones anteriores se presenta el cálculo de la constante de equilibrio de distribución para Cyanex 272 con Fe^{2+} y con Fe^{3+} .

Se tiene que para Fe^{2+} las lecturas en absorción atómica fueron las siguientes:

$$[M^{m+}]_{ac} = 1.41 \text{ gL}^{-1}$$

$$1 \text{ mol } Fe^{2+} = 55.9 \text{ gmol}^{-1} \therefore [M^{m+}]_{ac} = \mathbf{0.025 M}$$

$$[MRm]_{org} = 3.98 \text{ gL}^{-1}$$

$$1 \text{ mol Fe}^{2+} = 55.9 \text{ g mol}^{-1} \therefore [MRm]_{org} = \mathbf{0.071 M}$$

$$\text{El pH del orgánico fue de } -0.2833 \therefore [HR]_{org} = 10^{[0.2833]} - 2[MRm]_{org}$$

$$[HR]_{org} = 1.92 - 2[0.071] = 1.92 - 0.142 = \mathbf{1.778 M}$$

El pH de la solución acuosa fue de 3, por lo tanto:

$$[H^+]_{ac} = 0.001 + 2[MRm]_{org} = 0.001 + 2[0.071] = 0.001 + 0.142 = \mathbf{0.143 M} \quad \therefore$$

sustituyendo en la ec. 1.17:

$$K_{eq} = \frac{[0.071][0.143]^2}{[0.025][1.778]^2} = 0.018$$

Dónde:

[0.071] = Concentración del FeR_2 en la fase orgánica.

[0.143] = Concentración de H^+ en la fase acuosa.

[0.025] = Concentración del Fe^{2+} en la fase acuosa.

[1.778] = Concentración de HR en la fase orgánica.

Y para Fe^{3+} :

$$K_{eq} = \frac{[0.055][0.166]^3}{[0.045][0.819]^3} = 0.010$$

Dónde:

[0.055] = Concentración molar del ión Fe fase orgánica.

[0.166] = Concentración molar de iones hidrógeno en la fase acuosa.

[0.045] = Concentración molar del ión Fe en la fase acuosa.

[0.819] = Concentración molar de iones hidrógeno en la fase orgánica.

En el cálculo para D se consideró que $\overline{[M]}_T$ representa la concentración total de la especie M en todas sus formas en fase orgánica al equilibrio y $[M]_T$ representa la concentración

total de la especie M en todas sus formas en fase acuosa al equilibrio tal y como se mencionó en el capítulo I.

$$D = \frac{[M]_T}{[M]_T} \quad (1.11)$$

Por lo que substituyendo valores para el sistema Cyanex 272 con Fe^{2+} y Fe^{3+} se tiene que:

Para Fe^{2+} :

La lectura en absorción atómica tanto para las soluciones sintéticas fue de:

Convirtiendo a molaridad se obtiene:

$$D = \frac{[0.071]}{[0.025]} = 0.028 \times 10^2$$

Dónde:

[0.071] = Concentración molar del ión Fe en la fase orgánica

[0.025] = Concentración molar del ión Fe en la fase acuosa.

Para Fe^{3+} :

$$D = \frac{[0.055]}{[0.045]} = 0.012 \times 10^2$$

Dónde:

[0.055] = Concentración molar del ión Fe en la fase orgánica

[0.045] = Concentración molar del ión Fe en la fase acuosa.

Los datos para los cálculos se tomaron de acuerdo a las lecturas en AA de la solución acuosa, de la extracción y despojo del solvente.

Con los resultados del coeficiente de distribución y los resultados obtenidos en las pruebas de extracción con solventes, se observa que efectivamente al utilizar D2EHPA, la extracción de Fe^{2+} o Fe^{3+} es eficiente, pues para cualquier concentración de este extractante se obtuvo entre 80% y 100% de recuperación de Fe. En cuanto al utilizar Cyanex 272 los porcentajes fueron buenos aunque no excelentes (30% a 75%). Esto es observable en el cálculo del coeficiente de distribución. En el mismo sentido la constante de extracción es mayor con D2EHPA que con Cyanex 272.

Tabla 4.3 Valores de la constante aparente de extracción y del coeficiente de distribución del ion metálico para el D2EHPA y el Cyanex 272.

SISTEMA	k_{ext}	D
Cyanex 272- Fe^{2+}	0.018	0.028×10^2
Cyanex 272- Fe^{3+}	0.01	0.012×10^2
D2EHPA- Fe^{2+}	0.187×10^2	0.596×10^3
D2EHPA- Fe^{3+}	0.142×10^2	0.0938×10^3

4.5 Comparación de costos

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de saturación de los licores de lixiviación, es posible recircular dichos licores en nuevos procesos de blanqueo del caolín o aumentar la cantidad de caolín a lixiviar. Para llegar a una conclusión del mejor método de saturación es necesario comparar los costos de cada uno, de esta manera se calcularon los costos del material [3][4] que cada método utiliza. Para el precio del agua se revisó el costo de servicio industrial establecido por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), específicamente para el estado de Hidalgo.

No obstante, para simplificar en cierta medida el cálculo de los costos variables se ha optado por utilizar el % de margen de contribución al beneficio, por medio del cual, podremos cuantificar el valor de los costes variables sin perder rigor analítico.

Para determinar en este trabajo los costos se consideraron los siguientes diagramas de proceso:

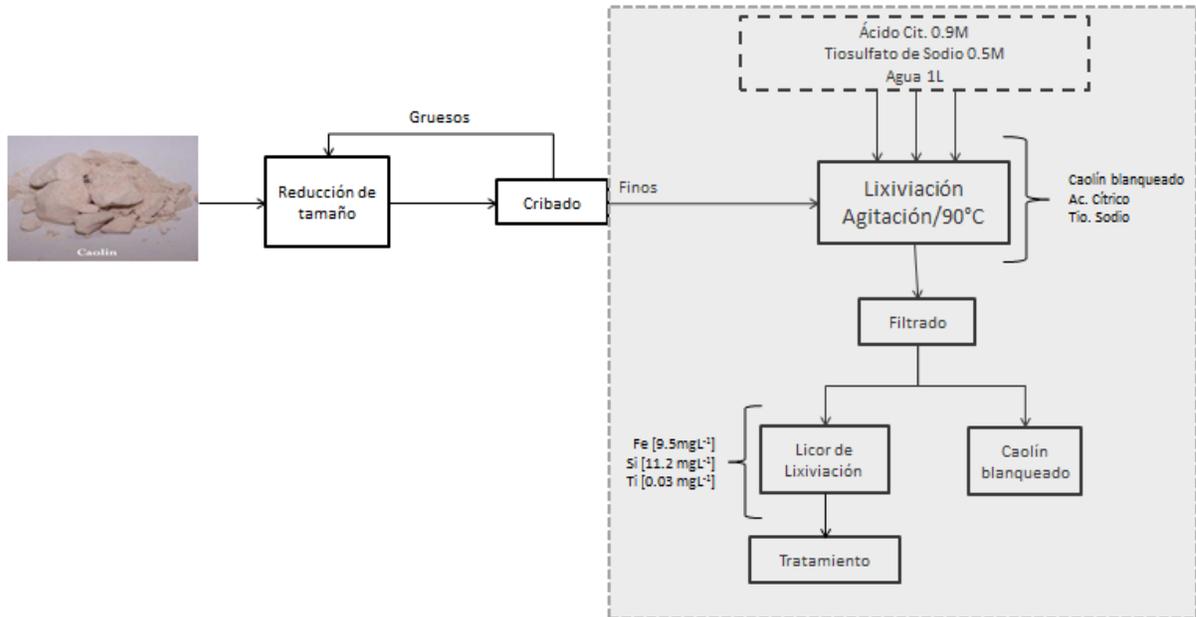


Figura 4.16 Diagrama general del proceso de blanqueo de arcillas caoliníticas

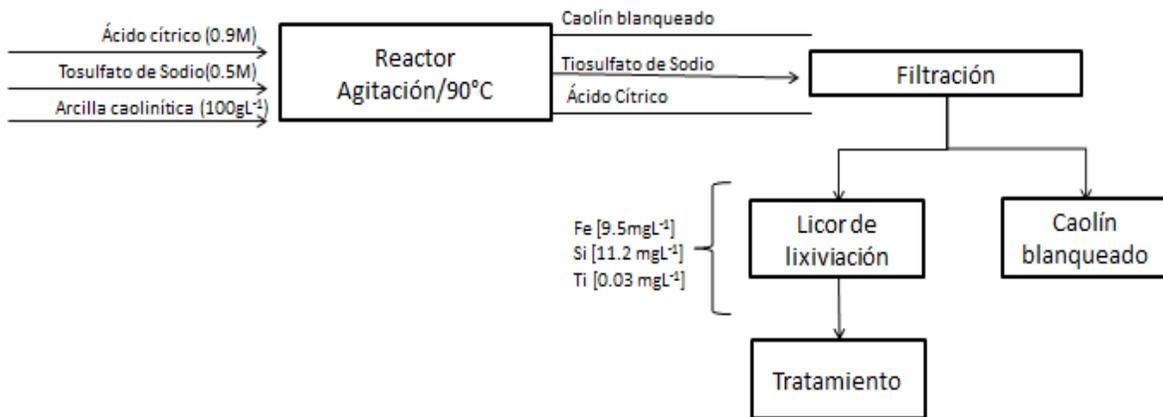


Figura 4.17 Diagrama de proceso de lixiviación de una doble cantidad de caolín (100 g L^{-1}) para saturar el licor de lixiviación con hierro.

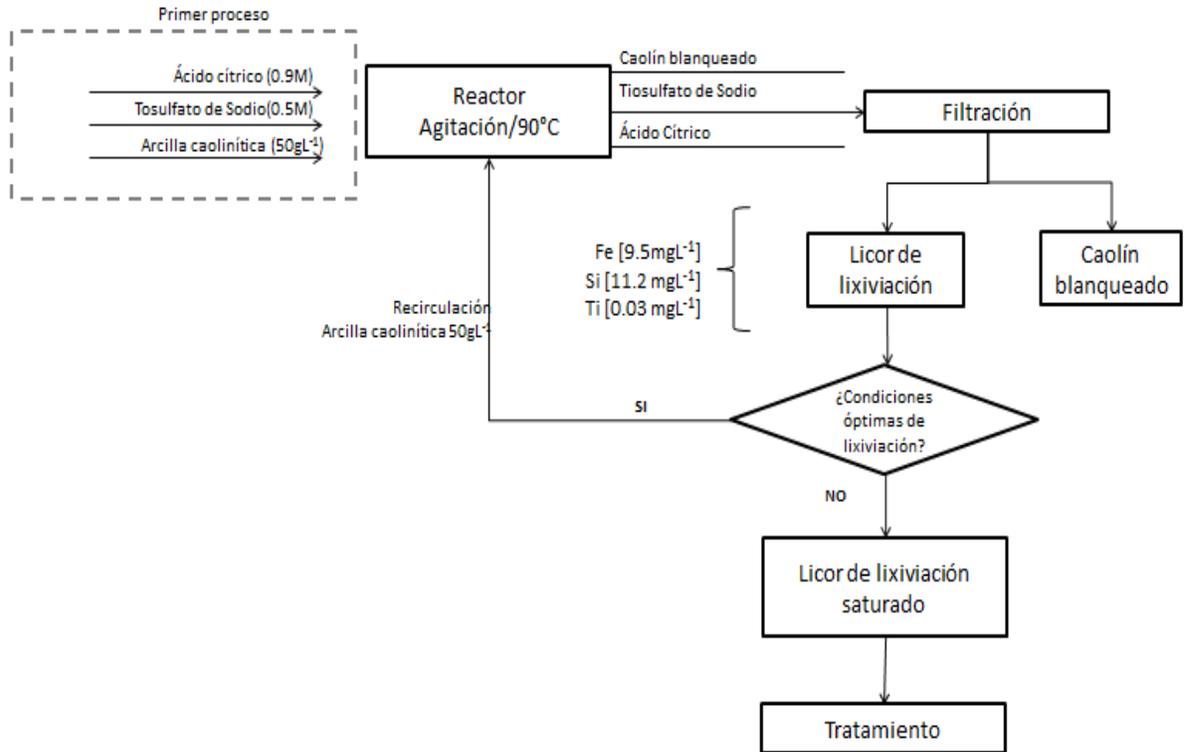


Figura 4.18 Diagrama de proceso de la recirculación de los licores de lixiviación para saturar el licor de lixiviación con hierro.

Al tener los costos aproximados por litro de solución, se calculó el costo total al realizar cuatro lixivaciones con el mismo licor y el costo total por lixiviar una doble cantidad de caolín que la indicada en el método propuesto. Aunque las recirculaciones presentan un mayor costo igual a \$271.40 (MXN), se logra el blanqueo de 200g de caolín, lo que es mayor a lixiviar sólo 100g que implica un costo de \$256.70 (MXN).

Tabla 4.4 Costos de reactivos para la saturación de Fe de los licores de lixiviación.

Material	P/U (MXN)	Precio (MXN)
Ácido Cítrico	0.84	158.9
Tiosulfato de sodio	1.052	83.2
agua (1L)	0.021	0.0
TOTAL=		242.1
Recircular (4 lixivaciones)=		271.4
Lixiviar 100g⁻¹=		256.7

Considerando que el precio de una tonelada de caolín a pie de mina oscila entre 200 y 300 pesos [6], es posible estimar y comparar el costo aproximado, aunque no real (faltarían ahondar en otros costos fijos y variables como la mano de obra, traslado, etc.), y las ganancias obtenidas al purificar la arcilla (ver Tabla 4.5).

De esta manera se observa que recircular los licores de lixiviación es un proceso que, además de disminuir las afectaciones ambientales, genera un mayor rango de ganancias que el lixiviar una mayor cantidad de caolín.

Tabla 4.5 Cálculo de la ganancia aproximada al purificar la arcilla caolinítica, saturando los licores a través de recirculaciones del licor de lixiviación o al duplicar la cantidad propuesta a lixiviar.

	Recircular 200g	Lixiviar 100g
Subtotal costo	271.4	256.7
Arcilla (\$)	6000.0	3000.0
Total costo	6271.4	3256.7
Precio Venta	200000	100000
Ganancia aprox	\$193,728.57	\$96,743.26

REFERENCIAS

1. Hernández Poblete M. A., (2007) “Control de hierro en el circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra”, Memoria para optar al título de ingeniero civil de minas, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería de Minas, Santiago de Chile.
2. Marsden J. O., Iain House C., “The Chemistry of Gold Extraction”, 2da. Edición, Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration , Inc. (SME), 2006, pp. 310-360.
3. Sigma-Aldrich. “Product Directory Home” [en línea]. Misuri, EE.UU.: Sigma-Aldrich, 2015. [Consulta: 12 de Octubre de 2015]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>
4. Gerencia de Fortalecimiento de Organismos Operadores. “Sistema nacional de tarifas” [en línea]. México, D.F.: CONAGUA, octubre 2015. [Consulta 12 de Octubre de 2015]. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/Tarifas/Consultas.aspx>

5. Secretaria del Trabajo y Previsión Social (STPS). *“Salarios mínimos vigentes a partir del 1° de enero del 2015”*[en línea]. México, D.F. : STPS, octubre de 2015. [Consulta 16 de Octubre de 2015]. Disponible en: http://www.conasami.gob.mx/pdf/tabla_salarios_minimos/2015/01_01_2015.pdf
6. Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Hidalgo, *“Construcción de una planta piloto de alta tecnología para la producción de caolín de alta pureza y su proyección a nivel industrial”*, [Convocatoria]. Hidalgo, D.F.: Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Hidalgo, 2012. 1 carpeta.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la posibilidad de purificar los licores de lixiviación de una arcilla caolinítica del Estado de Veracruz. Al realizar las pruebas de lixiviación con el método propuesto por Olvera (2014) se obtuvieron el caolín blanqueado y el licor de lixiviación, para su estudio. La caracterización del caolín blanqueado se realizó por DR-X, lo que mostró que efectivamente los picos referentes a las especies de silicio y titanio disminuyeron su intensidad y que los picos de las especies de hierro fueron eliminados. Al analizar químicamente los licores de lixiviación, empleando la técnica de ICP, se determinaron los elementos presentes en los licores, así como la concentración de los mismos, observando una concentración excesiva de hierro (8mg L^{-1}), la cual impide que dichos licores puedan ser vertidos al medio ambiente sin un tratamiento previo.

Se estudió la viabilidad de saturar con hierro los licores de lixiviación, antes de su tratamiento, observando, de acuerdo a los resultados de A.A., que es posible recircular los licores hasta por tres ocasiones más, obteniendo 99% de eliminación de Fe en cada una. Al lixiviar una cantidad doble de arcilla es necesario aumentar el tiempo de lixiviación para lograr eliminar en el mismo porcentaje, el hierro contenido en el caolín. Para determinar el consumo del ácido cítrico y del tiosulfato de sodio, que son los agentes lixiviantes, dentro de esas pruebas de recirculación, se utilizó la técnica de CI se identificó que es el tiosulfato de sodio (el agente que se degrada en mayor cantidad). Cuando se llevó a cabo el análisis económico se llegó a la conclusión que conviene más recircular los licores de lixiviación, pues de esta manera se generan menores costos.

Al realizar las primeras pruebas de extracción con solventes, se concluyó que utilizar los extractantes D2EHPA y Cyanex 272 pues fueron los mejores para extracciones del hierro contenido en soluciones sintéticas (sulfato ferroso y férrico a una concentración de 0.05g L^{-1}). A partir de estos resultados, se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de D2EHPA (0.6 y 1.5M) y Cyanex 272 (1.7 y 3M), diluidos en queroseno y tolueno respectivamente. Se observó que aunque la cantidad de D2EHPA disminuyera, las extracciones seguían siendo favorables, obteniendo entre 90% y 100% de recuperación del

hierro contenido en las soluciones sintéticas (sulfato ferroso y férrico a una concentración de 8gL^{-1}) y en el licor de lixiviación. Sin embargo, el despojo de dicho solvente, utilizando H_2SO_4 , no fue satisfactorio. En cambio al usar Cyanex 272 se observó que el porcentaje de despojo era mucho mayor a cualquier concentración. Cuando se utilizó la mezcla de D2EHPA (0.2 M) y Cyanex 272 (2.0 M) diluidos en queroseno, en un tiempo de contacto de 90 minutos a 80 rpm, se obtuvo 93% de extracción de Fe^{2+} y 94% de Fe total contenido en los licores. Además el porcentaje de despojó también mejoró significativamente llegando a despojar 97% del orgánico cargado con Fe^{2+} y 71% de despojo del orgánico cargado con el Fe de los licores de lixiviación.

Con todos los resultados obtenidos y de manera general se concluye que es posible purificar los licores de lixiviación de la arcilla caolinítica por medio de la extracción con solventes, utilizando una mezcla de D2EHPA (0.2M) y Cyanex 272 (2.0M). Además de que, antes de este proceso, los licores de lixiviación también pueden ser recirculados hasta por tres ocasiones en nuevos procesos de blanqueo del caolín, con lo cual se disminuye el impacto ambiental y los costos de operación en la lixiviación de la arcilla caolinítica. Así se demostró la factibilidad técnica de llevar a nivel industrial el blanqueo de dichas arcillas.