



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN GASEOSA DE METALES SOBRE
RESIDUOS TÓXICOS INDUSTRIALES DE PROCESOS DE
GALVANOPLASTIA

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Q. BEATRIZ ADRIANA RIVERA ESCOTO



Santiago de Querétaro, Qro., México. Abril del 2009.



Director de Posgrado

PICYT – CIDESI

Querétaro


Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado de la alumna BEATRIZ ADRIANA RIVERA ESCOTO una vez leída y revisada la Tesis titulada "ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN GASEOSA DE METALES SOBRE RESIDUOS TÓXICOS INDUSTRIALES DE PROCESOS DE GALVANOPLASTIA", aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los Veintidós días del mes de Abril del año dos mil *nueve*


Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre
Presidente


Dr. Ricardo Guerra Sánchez
Secretario


Dra. Guadalupe García Jiménez
Vocal


Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez
Vocal


Dra. Juljeta Torres González
Vocal



El siguiente trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. bajo la dirección de

Dra. Julieta Torres González

Agradecimientos

Gracias a Dios porque sólo en él encuentro serenidad, consuelo y fortaleza.

A mis padres por llenarme de amor y apoyarme incondicionalmente. Gracias no sólo por ayudarme a subir un escalón más, sino por afianzar la escalera que me ha permitido llegar hasta aquí.

A cada uno de mis hermanos Güera, Paco, Pepe y Paola por ser mi principal ejemplo de vida y motivación.

A mis sobrinos Patty, Pedro, Diego, Mateo, Pato y Vale, por hacerme sonreír y llenarme de infinitas esperanzas de buscar un mejor futuro.

A mis asesoras Dra. Julieta y Lucí por sus enseñanzas, apoyo y paciencia, pero principalmente por su confianza y amistad ahora invaluable en mi vida.

A mis amigos que saborean junto conmigo las agruras y delicias de mi camino. Gracias en especial a aquellos que me dejaron sentir calor de hogar al estar lejos de casa.

A todas aquellas personas que me regalaron unos segundos de su tiempo que, para *mí*, equivale a una gran contribución en el desarrollo de este trabajo. Sin ustedes nada hubiera sido posible.

Gracias por llenar mi corazón.

No importa lo que hagas,
En tanto que cambies algo
respecto a cómo era antes de tocarlo,
convirtiéndolo en algo que sea como tú
después de que separes tus manos de ello.

-Ray Bradbury

Resumen

Este trabajo se desarrolló una tecnología de tratamiento de residuos de procesos de Galvanoplastia. Mediante la aplicación de esta tecnología, es posible reducir la cantidad de residuos sólidos generados y minimizar su impacto ambiental con la disminución de la carga metálica contaminante. Además de que ofrece la posibilidad de la reutilización del metal después de su recuperación.

La tecnología propuesta se basa en la aplicación de una extracción gaseosa de metales, que incluye la utilización de un reactivo orgánico volátil (fase gaseosa), como acetil acetona o metilisobutilcetona, el cual se hace pasar a través de un material en fase sólida; reaccionando selectivamente con el metal para formar un complejo metálico volátil.

La caracterización de muestras reales de sedimentos provenientes de procesos de cromado y niquelado, realizada en este trabajo, permitió la selección de estos dos metales como aquellos a recuperar mediante la extracción gaseosa.

Mediante un diseño de experimentos factorial 2^3 se evaluó el comportamiento de los factores: *Temperatura de extracción*, *Volumen de agente extractante* y *Peso de muestra*, sobre la variable de respuesta *Porcentaje de Remoción de metal* y se seleccionaron las condiciones más apropiadas para la extracción.

Las condiciones más apropiadas para la extracción de níquel se obtuvieron al utilizar 20 ml de metilisobutilcetona, una temperatura de extracción de 280 °C y 2 g de muestra. Mientras que, para el cromo, las condiciones de extracción más apropiadas del metal se obtuvieron con el empleo de 10 ml de acetil acetona, una temperatura de extracción de 230 °C y 1 g de muestra. Utilizando estas condiciones los porcentajes de remoción obtenidos son 22.49% para níquel y 38.78% para cromo.

Abstract

The aim of this work is to develop a waste treatment technology that allows the recovery of metals from metal finishing wastes. With the application of this technology it is feasible to reduce the amount of this kind of wastes and reduce their environmental impact by decreasing their metal content. It also offers the possibility of the reuse of the metals after their recovery .

This technology is based on a gas phase extraction that includes the use of an organic volatile reagent (gas phase), like acetylacetone or methylisobutylketone , that reacts selectively with the metal contained in the solid material (solid phase) to produce a volatile metal complex.

The characterization of sediments from nickel and chromium finishing process performed in this work, allowed the selection of nickel and chromium as the recovery metals from this wastes.

In order to assess the influence of Extraction Temperature (°C), Reagent amount (ml) and Sample amount (g), on the response Metal Removal (%); and to determine the best extraction conditions, a 2³ factorial design was employed. The best conditions yielding a nickel recovery were 20 ml of methylisobutylketone , a 280 °C temperature and 2 g of sample. For chromium the best conditions were 1 g of sample, 230 °C temperature and 10 ml of acetylacetone. By using these conditions, the maximum nickel recovery obtained was 22.49% and 38.78% for chromium.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	2
Recubrimientos metálicos de cromo y níquel en la industria de la Galvanoplastia	2
Generación de impurezas y residuos en la industria de la Galvanoplastia.	3
Recuperación de metales en la industria de la Galvanoplastia.	7
Situación actual de los residuos peligrosos generados en la industria de la Galvanoplastia.	8
Justificación	11
Hipótesis de Investigación	12
Objetivos	13
Objetivo General	13
Objetivos Específicos	13
Resultado e impacto esperado	14
Bibliografía	15
11. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS	17
Recuperación de metales a partir de matrices sólidas	18
Extracción de metales en fase líquida	18
Extracción de metales en fase gaseosa	21
Extracción gaseosa como tecnología de recuperación de metales a partir de sedimentos de la industria de Galvanoplastia	23
Etapas de la extracción gaseosa de metales	23
Volatilización del agente extractante	23
Extracción gas-sólido	24
3 Condensación del producto metálico	24
Uso de compuestos orgánicos como agentes extractantes	24
Reacción de complejación química reversible	25
Separación del metal y del agente extractante	27
Bibliografía	29
111. PROCEDIMIENTOS	32
Caracterización de sedimentos de cromado y niquelado	33
Muestras de sedimentos de baños de cromado y niquelado	33
Análisis de muestras de sedimentos de cromado y niquelado	33
Diseño y construcción del reactor 35	
Pruebas de extracción de metales mediante la tecnología de extracción gaseosa	40
Pruebas experimentales de extracción gaseosa de metales en muestras sintéticas	40
Pruebas experimentales de extracción gaseosa en muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado	42
Bibliografía	43

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
1 Resultados de caracterización de muestras de sedimentos de cromado y niquelado.	45
4.1.1 Composición química de los sedimentos de los baños de cromado y niquelado.	45
4.1.2 Caracterización morfológica de los sedimentos de cromado y niquelado	52
Metales a recuperar a partir de los sedimentos de cromado y niquelado	53
Resultados del diseño de experimentos para la remoción de cromo y níquel	
Resultados para la remoción de níquel	63
Resultados para la remoción de cromo	66
Remoción de cromo y níquel en muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado	73
4.5 Recuperación de cromo y níquel a partir de los productos de la extracción (solución de complejo metálico)	77
4.6 Discusión de resultados	79
4.7 Discusión de la aplicación industrial de la tecnología de la extracción gaseosa de metales sobre sedimentos provenientes de la industria de Galvanoplastia	83
4.8 Bibliografía	85
V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	86
VI ANEXOS	90

ÍNDICE DE TABLAS

Rendimientos de la industria de recubrimientos electrolíticos (⁶ 1.	4
11. Estimación de la carga contaminante generada por la industria del Acabado de Metales.	9
111. Comparación de porcentajes de recuperación de cromo empleando extracción ácida (¹⁵) y extracción gaseosa (^{13 14} 1.	23
IV. Variedad de metales con potencial de extracción con acetilacetona y metilisobutilcetona.	25
V. Complejos metálicos propuestos a partir de los ligandos acetilacetona y metilisobutilcetona con Fe ³⁺ , Cr ³⁺ y Ni ²⁺ .	27
VI. Temperaturas de volatilización de metilisobutilcetona y acetilacetona.	41
VII. Factores a estudiar en el diseño de experimentos 2 ³ del proceso de extracción gaseosa de metales.	42
VIII. Temperaturas de volatilización de los agentes extractantes y del producto metálico de la extracción utilizando metilisobutilcetona y acetilacetona	56
IX. Factores investigados en el diseño de experimentos 2 ³ para el proceso de extracción gaseosa de metales.	57
X. Experimentos realizados en el diseño de experimentos 2 ³ para la extracción gaseosa de níquel y cromo.	59
XI. Resultados obtenidos para la extracción de níquel mediante su tratamiento con metilisobutilcetona.	60
XII. Resultados obtenidos para la extracción de níquel mediante su tratamiento con acetilcetona.	60
XIII. Condiciones experimentales más apropiadas para la remoción de níquel determinadas mediante el diseño de experimentos 2 ³ .	66
XIV. Resultados obtenidos para la extracción de cromo mediante su tratamiento con metilisobutilcetona.	67
XV. . Resultados obtenidos para la extracción de cromo mediante su tratamiento con acetilcetona.	67

XVI. Condiciones experimentales más apropiadas para la remoción de cromo determinadas mediante el diseño de experimentos 2 ³ .	73
XVII. Resultados de remoción de níquel a partir de muestra real de sedimento de cromado.	74
XVII. Resultados de remoción de níquel cromo a partir de muestra real de sedimento de cromado	74
XIX. Resultados de recuperación de metales en muestras reales de sedimentos determinados mediante ICP.	78
XX. . Comparación de tecnologías de recuperación de cromo y níquel mediante la aplicación de extracción gaseosa .	81

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Esquematación de la generación de residuos en la industria de la Galvanoplastia	5
2.	Propósitos de la recuperación de metales en matrices sólidas utilizando extracción en fase líquida.	20
3.	Etapas involucradas en el proceso de extracción gaseosa de metales	24
	Diseño de los dispositivos empleados en las distintas etapas del proceso de extracción gaseosa de metales sobre sedimentos de cromado y niquelado	36
	Reactor para la extracción gaseosa de metales, contiene al sólido sostenido por dos membranas que permiten el flujo del gas.	37
4.	Condensador del producto metálico de la extracción conductor (O) y recipiente (E) que constituyen la etapa final de la extracción	38
5.	Reactor y conjunto de dispositivos montados en laboratorio para la extracción gaseosa de metales sobre sedimentos de cromado y niquelado.	
6.	Sedimento de niquelado y su contenido de metales	45
7.	Sedimento de cromado y su contenido de metales.	46
8.	Difractograma de sedimento de baño de niquelado.	
9.	Difractograma de sedimento de baño de cromado	
10.	Composición de materia orgánica e inorgánica en los sedimentos de Galvanoplastia	51
11.	Micrografía y espectro de emisión de Rayos X obtenido para el sedimento de niquelado con aumento de 100X.	53
12.	Micrografía y espectro de emisión de Rayos X obtenido para el sedimento de cromado con aumento de 3500X.	

13. Diagramas de efectos principales en sus distintos niveles (usando la media de los datos) para la remoción de níquel con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona.
63
14. Gráficos de superficie para la remoción de níquel vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando metilisobutilcetona para su tratamiento. 64
15. Gráficos de superficie para la remoción de níquel vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando acetilacetona para su tratamiento. 65
16. Gráficos de Pareto para la extracción de cromo con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona. 68
17. Diagramas de efectos principales en sus distintos niveles (usando la media de los datos) para la remoción de cromo con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona. 69
18. Gráficos de superficie para la remoción de cromo vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando metilisobutilcetona para su tratamiento. 70
19. Gráficos de superficie para la remoción de cromo vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando acetilacetona para su tratamiento. 71
20. Gráfica comparativa de la media de remoción de níquel y la remoción de este mismo metal en muestra de sedimento de

I. INTRODUCCIÓN

II. 1.1 Antecedentes

1.1.1 Recubrimientos metálicos de cromo y níquel en la industria de la Galvanoplastia

La industria de la Galvanoplastia tiene por objeto la producción de recubrimientos metálicos, estos son aplicados sobre piezas plásticas o metálicas para mejorar sus propiedades superficiales como resistencia al desgaste y a la abrasión, protección contra la corrosión y mejora de la apariencia, o incluso son utilizados como revestimientos múltiples (¹).

Existe una diversidad de técnicas y materiales utilizados para el recubrimiento de superficies en función de los objetivos concretos que se persigan, pero el propósito general se dirige a mejorar la superficie para modificar sus propiedades (²). En Galvanoplastia los procesos utilizados para la obtención de recubrimientos metálicos

consisten en depositar por vía electroquímica finas capas de metal sobre la superficie de una pieza que se encuentra sumergida en un electrolito (J)_ Mediante este tipo de tratamiento el material a depositar adquiere propiedades particulares del metal depositado sobre su superficie.

Entre los metales comúnmente utilizados para estos fines se encuentra el zinc, el estaño, el níquel, el cobre, el cromo, la plata, el oro y aleaciones diversas. El niquelado y el cromado son procesos de Galvanoplastia ampliamente utilizados por las características proporcionadas por estos metales y por tal motivo constituyen operaciones importantes de la industria Metal-Mecánica.

Algunas propiedades que confieren estos dos recubrimientos son las siguientes:

Los recubrimientos de níquel resultan ser una base apropiada para la mayoría de los recubrimientos decorativos (como latón, plata y oro) a partir de ciertos espesores (por arriba de 75µm), presentan buenas propiedades contra la corrosión por lo que utilizan tanto en aplicaciones decorativas como funcionales como pueden ser los componentes del automóvil y las herramientas. El electrolito de níquel más empleado es el denominado "Whatts" este contiene cloruros, sulfatos, ácido bórico y aditivos orgánicos en su composición. Existen diferentes variedades de electrolitos en función de sus aditivos y abrillantadores siendo los más empleados el níquel semi brillante y el níquel brillante.

El brillo, dureza y poder anticorrosivo son las cualidades más apreciadas de los recubrimientos de cromo. Los electrolitos de cromo contienen ácido crómico y cantidades relativamente pequeñas de ácido sulfúrico, así mismo en su composición pueden contener catalizadores fluorados. Cuando se aplica en bajos espesores (0.25 µm a 0.5 µm) en acabados decorativos y sobre depósitos de níquel, se denomina "cromo decorativo" y cuando se aplica sobre acero en grandes espesores (por arriba de 0.8 µm), como por ejemplo el caso de los amortiguadores, se denomina "cromo duro" ⁽³⁾, debido a que las piezas están sometidas a un desgaste constante.

Independientemente del material de recubrimiento que se trate, es necesario que la pieza a recubrir sea sometida a ciertas etapas de preparación y de acabado, antes y después del proceso de recubrimiento. Esto con la finalidad de conseguir las características adecuadas de funcionalidad y resistencia del objeto recubierto, que en algunas ocasiones se ven afectadas si alguna de estas operaciones no se ha realizado de forma eficiente ⁽²⁾.

1.1.2 Generación de impurezas y residuos en la industria de la Galvanoplastia.

Con frecuencia se considera que la adherencia del depósito metálico, está asociada a la eficacia del acondicionamiento de la pieza destinada a recibir el depósito electrolítico (4). En términos generales este acondicionamiento o pre-tratamiento, consiste en operaciones de limpieza y enjuague de la pieza, antes de recibir el recubrimiento electrolítico. Esto debido a que la mayoría de las veces, las piezas a recubrir contienen películas de componentes como grasas, aceites, lubricantes, u óxidos producidas durante el proceso de manufactura (operaciones de corte, trefilado o pulido, entre otras), por lo que es necesario una limpieza o desengrase, que provea de las condiciones adecuadas para recibir el recubrimiento.

Sin embargo, aun realizando las operaciones de acondicionamiento, en el proceso de depósito, es casi imposible prevenir la introducción de material indeseable en el electrolito, que puede tratarse de impurezas metálicas como cromo (111), hierro (11 y 111), níquel (11) y cobre u otros compuestos orgánicos e inorgánicos que, dependiendo de su concentración, pueden llegar a afectar la eficiencia y calidad de los depósitos producidos.

El cálculo del rendimiento de un baño electrolítico da una idea de la cantidad de metal depositado en la pieza, con respecto a la concentración del metal presente en el electrolito y esto se traduce como la eficiencia en el uso de químicos durante el proceso electrolítico.

En la Tabla 1 se resumen los rendimientos electrolíticos de procesos de cromado y niquelado en la industria de la Galvanoplastia (Gl.

Tabla I. Rendimientos de la industria de recubrimientos electrolíticos ¹⁶.

Proceso	Rendimiento del baño electrolítico (%)
Cromo brillante	8- 12
Cromo duro	12-28
Níquel	90- 100

En el caso del recubrimiento de cromo, el rendimiento obtenido es considerablemente menor que la del recubrimiento de níquel. Hablar de una eficiencia del 8 % significaría que sólo el 8 % del cromo, presente en el electrolito es transferido a la pieza. Se debe considerar que dichas eficiencias corresponden únicamente al rendimiento de los baños y si se suma la presencia de alguna impureza, estas podrían verse todavía disminuidas.

Esto último es el motivo principal por el cual las soluciones de los baños necesitan ser sometidas a operaciones de purificación con objeto de remover las impurezas que pudieran ser causantes de estas bajas eficiencias.

La generación de dichas impurezas en los baños electrolíticos, además puede desencadenar la producción de cierto tipo de residuo en las operaciones de la industria de Galvanoplastia; no obstante, dicho sector industrial, por su naturaleza química y eléctrica, es generador de una gama de residuos que comprenden los tres estados de la materia. A continuación, se observa en la Figura 1 un esquema de los distintos tipos de residuos y su origen, posteriormente se aborda una descripción resumida.

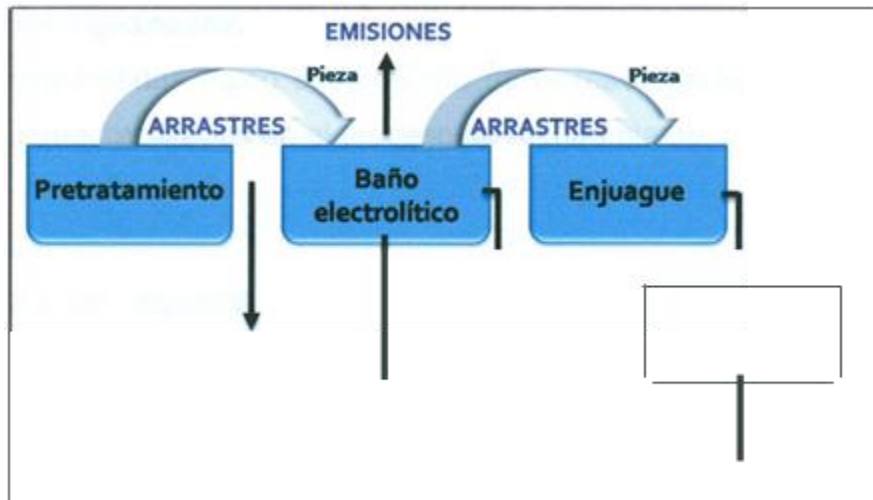


Figura 1. Esquemización de la generación de residuos en la industria de la Galvanoplastia.

a) Arrastres de los baños electrolíticos hacia los enjuagues

El paso de la pieza de trabajo en las diferentes operaciones del proceso de recubrimiento, es el origen de este tipo de residuos que son acarreados desde los concentrados de los baños electrolíticos hacia los enjuagues y se acumulan en los tanques debido a que son removidos de la pieza por el flujo de las soluciones.

b) Vertidos

Se les denomina así a los baños electrolíticos cuya actividad química ha disminuido con el paso del tiempo y está por debajo de un nivel aceptable, por lo que es necesario descargarlos, para su regeneración o disposición final.

c) Derrames

Su fuente de origen es por lo general de forma accidental, es decir, debido a imprevistos generados en el proceso. Se puede tratar de derrames de sustancias químicas de los tanques, goteos de las piezas de trabajo, escurrimientos de agua de la limpieza de equipo, entre otros, y por tanto su composición es del tipo heterogénea.

d) Emisiones gaseosas

Son desprendidas como subproducto de la reacción de depósito o de otras operaciones realizadas en el proceso de recubrimiento.

e) Lodos

Se trata de aquellos residuos sólidos producidos en los procesos de depuración de diferentes flujos contaminados, por ejemplo, del tratamiento del agua utilizada en el proceso.

f) Sedimentos

Al igual que los lodos son residuos sólidos, la diferencia se basa principalmente en su origen, ya que éste tipo de residuos son generados directamente en el baño electrolítico. Esto como subproducto de las reacciones químicas ocurridas en el electrolito, la acumulación de impurezas acarreadas por la pieza de trabajo o incluso el desgaste de los dispositivos empleados en el proceso de depósito (electrodos, portabastidores, bastidores y celda electrolítica). Los conjuntos de estas impurezas llegan a alcanzar una concentración tal que sedimentan en el fondo de la celda y es necesario removerlo.

La remoción de impurezas generadas en los baños electrolíticos, entre ellas los sedimentos, es necesaria para prevenir que se vea afectada la calidad del recubrimiento. Una vez que dichos sedimentos son retirados de la celda electrolítica, son considerados como un residuo peligroso, derivado de su alto contenido metálico y finalmente dispuesto. La elevada carga metálica contenida en este residuo lo ubica como objeto de estudio del presente trabajo.

1.1.3 Recuperación de metales en la industria de la Galvanoplastia.

Los métodos convencionales Utilizados en la industria de la Galvanoplastia, para la reducción o reutilización de residuos se enfocan principalmente en operaciones para el mantenimiento de soluciones y reciclaje de agua de los enjuagues (7); esto significa que la mayoría de las tecnologías de recuperación de metales se dirigen al tratamiento de soluciones o residuos líquidos. El mantenimiento de estas soluciones es llevado a cabo principalmente para alargar la duración y eficiencia de los baños electrolíticos y se realizan mediante la aplicación de operaciones para la remoción de impurezas, como puede ser la sedimentación, filtración, electrólisis, electrodiálisis, entre otras. La problemática de estas operaciones es que su utilización involucra la precipitación del metal como hidróxido, o algún otro compuesto menos soluble, que hace imposible la reutilización del metal, causando la generación de un residuo secundario denominado lodo (a), que finalmente tendrá que ser dispuesto de manera controlada. Además, tienen como desventaja que no son del todo rentables debido a los altos costos y volúmenes de los efluentes producidos por la regeneración (9). Existe poca información reportada acerca de la recuperación de metales a partir de los sedimentos generados durante el electro depósito, siendo que contribuyen al total de residuos peligrosos producidos por estas industrias. En este sentido es importante desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento para este tipo de residuos sólidos, que permitan revalorizar los metales contenidos en ellos, tratando de disminuir los volúmenes de efluentes y los costos involucrados en su aplicación industrial.

Distintas técnicas de extracción de metales han sido empleadas para el tratamiento de matrices sólidas, sin embargo, la técnica de extracción gaseosa presenta ciertas ventajas útiles en su aplicación, como por ejemplo la formación de un complejo metálico volátil a partir del cual pueda ser recuperado el metal para su posterior reutilización.

Esto y otras características se discutirán más ampliamente en el Capítulo 11, correspondiente a los antecedentes y fundamentos del presente trabajo.

1.1.4 Situación actual de los residuos peligrosos generados en la industria de la Galvanoplastia.

La generación de residuos provenientes de procesos de recubrimientos metálicos, es de especial atención tanto en México como en el mundo, esto debido a que la elevada carga química contaminante, contenida en ellos, eventualmente será descargada al ambiente (aire, agua o suelo), de forma directa o en el mejor de los casos después de un tratamiento para su disposición final. Por tanto, su reducción, es un tema de interés actual, siendo los principales aspectos a considerar: el impacto ambiental que puede estar involucrado, su toxicidad y la gran cantidad o volumen de residuos peligrosos que es generada por estas industrias

Se estima que a nivel nacional la industria del acabado de metales, donde se ubican las operaciones de Galvanoplastia, genera una carga contaminante de químicos tóxicos que asciende a 88,796 toneladas por año (ver tabla 11), de las cuales, 1.07% se descargan al agua, 26.73% se emiten a la atmósfera 0.13% se depositan en el suelo y 72.07% corresponden a residuos peligrosos.

Tabla 11. Estimación de la carga contaminante generada por la industria del Acabado de Metales ¹¹¹¹.

<u>Recurso impactado o contaminante</u>	<u>Carga contaminante</u> (kg por año)
Agua	952 982
Aire	23 733 406
Suelo	116 483
Residuos Peligrosos	63 992 733
Total	88 795 604

Actualmente el control de emisión de residuos generados en procesos de recubrimientos metálicos es de riguroso control en diversas partes del mundo, incluyendo México. Un ejemplo de ello es el EPER (Europea Pollutant Emission Register, por sus siglas en inglés), que es el Inventario Europeo de Emisiones, decretado por la Unión Europea (Directiva 96/61/CE), que obliga a las empresas europeas con operaciones de recubrimientos metálicos, a registrar periódicamente la cantidad de residuos que son descargados al ambiente.

En México, se cuenta con el Registro de Emisión y Transmisión de Contaminantes (RETC) y la Cédula de Operación Anual (COA), herramientas con las que las empresas mexicanas generadoras de residuos peligrosos, entre ellas el sector de Galvanoplastia, deben registrarse como tales y reportar periódicamente el volumen de sus emisiones. Esto de acuerdo a lo decretado por la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) (¹³ y su Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos) (¹⁴ .

Comúnmente, el paso siguiente a la generación y disminución de residuos peligrosos es su disposición, en donde generalmente están involucrados sistemas de tratamiento de residuos, que se encargan de la precipitación de metales en forma de lodos, que por su peligrosidad se depositan de forma controlada mediante un confinamiento

Aproximadamente el 33 % de los residuos generados por la industria de la Galvanoplastia son confinados, el 11 % recibe un tratamiento fisicoquímico, el 14 % se deposita en un relleno sanitario y más del 20 % se distribuye de forma inadecuada en prácticas como, almacenamiento temporal en planta y descarga al drenaje municipal (¹⁷ .

No obstante, es importante resaltar que, para la mayoría de estos residuos, existe la opción de reutilización o reciclaje antes de su disposición final. Sin embargo, esto no es muy practicado, sólo el 18 % de estos residuos son reciclados o reutilizados (¹⁷, siendo que el alto contenido de metales pesados en estos materiales y el precio de éstos en el mercado, ubica a los residuos como un recurso importante para la obtención de metales.

Otro aspecto más importante a considerar para la elección de una de las dos formas de manejo de residuos, ya sea disposición o reciclaje, es el económico. De acuerdo con datos proporcionados por la EPA (Environmental Protection Agency), en 1986 se estimó que, para un lapso de tan solo 4 años, el aumento en costo de disposición de suelo, para confinamiento de residuos peligrosos, sería de cerca del 10 %, dato que correspondería para el año de 1990. Esta tendencia es un indicativo de que el reciclaje y en particular la recuperación de metales, resulta ser económicamente más atractiva como método de tratamiento de residuos peligrosos (18).

1.2 Justificación

Este trabajo surge en respuesta a la búsqueda de tecnologías, económicamente viables, de reducción de residuos y de métodos para la recuperación de metales que pueden ser valiosos como el cromo y níquel, a partir de residuos de la industria de la Galvanoplastia. Esto orientado a generar un resultado ambientalmente favorable, ya que, al disminuir su volumen, se disminuye su impacto ambiental y finalmente su reutilización puede estar acompañada de una disminución de costos operacionales, de manejo y de disposición de residuos.

1.3 Hipótesis de Investigación

Comúnmente en una línea de producción de recubrimientos electrolíticos, la pieza a recubrir, pasa por diferentes etapas del proceso electrolítico en donde son generados una variedad de residuos, que, en el caso de ser líquidos, la opción más empleada como método de tratamiento es una operación de depuración de flujos contaminados, o bien una tecnología de recuperación de metales, previa a su disposición. Cuando se trata de residuos sólidos, como los sedimentos, éstos carecen de algún tratamiento y generalmente son llevados a un confinamiento. Bajo este contexto, resulta deseable caracterizar sedimentos provenientes de baños electrolíticos de Galvanoplastia con el propósito de evaluar su contenido metálico para posteriormente recuperar y reutilizar los metales presentes en estos residuos antes de su disposición final.

El presente trabajo, tiene como hipótesis de investigación que ***la técnica de extracción gaseosa de metales, puede ser aplicada a residuos sólidos de la industria de la Galvanoplastia, disminuir con ello la cantidad de residuos sólidos que se generan y mediante la remoción de metales reducir su impacto ambiental.***

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Probar la técnica de extracción gaseosa de metales como método de tratamiento de residuos sólidos, tóxicos, provenientes de procesos de Galvanoplastia, en particular de procesos de cromado y niquelado.

1.4.2 Objetivos Específicos

- a. Caracterizar muestras de sedimentos sólidos provenientes de baños de cromado y niquelado para identificar los metales presentes con potencial de recuperación.
- b. Determinar el agente extractante a utilizar.
- c. Diseñar y construir un reactor para la extracción gaseosa de metales que permita la recuperación de dichos metales utilizando el agente extractante seleccionado.

1.5 Resultado e impacto esperado

Se busca desarrollar una tecnología para la revaloración de metales aplicable a sedimentos de Galvanoplastia, esto mediante la utilización de una extracción gaseosa sobre estos residuos, de forma que se genere al mismo tiempo, una disminución en el impacto ambiental mediante la reducción de la carga metálica contaminante y en los costos de disposición final de residuos.

Se pretende que esta tecnología pueda ser utilizada por industrias del giro Metal-Mecánico de existencia predominante en la región, que utilizan comúnmente procesos de recubrimientos metálicos generadores de este tipo de residuos.

Finalmente, la construcción del reactor para la extracción gaseosa de metales permitirá generar un mayor conocimiento científico del sistema gas-sólido.

1.6 Bibliografía

1. Moore, H. D., y Kibbey, D. R., (2002), Materiales y procesos de fabricación: Industria metalmecánica y de plásticos. Acabado de Superficies, 28^{Edición}, Editorial Limusa, México, pp. 823-827 y 836-840
2. Madrid, (2003), Tecnologías Medioambientales en el sector de recubrimientos metálicos. Informe de Vigilancia Tecnológica Sectorial para la asociación ASOREM, pp. 4-6.
http://www.madrimasd.org/vt/Biblioteca/Downloads_GetFile.aspx?id=3223.pdf
3. Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones, pp.36-382.
[http://www.ihobe.es/publicaciones/descarga/LB %20Recubrimientos. pdf](http://www.ihobe.es/publicaciones/descarga/LB%20Recubrimientos.pdf).
4. Rodríguez, P. C., (1998), Galvanoplastia aplicada: Teoría y práctica, Editorial Alsina, Buenos Aires, Argentina, pp. 6-142.
5. Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani S. B., (2005), Iron Removal and Simultaneous Regeneration of Hexavalent Chromium in Spent Plating Solutions, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2), D26-D33.
6. Ortega, J. A., (1990), Corrosión Industrial, Editorial MARCOMBO S. A., Barcelona, España, pp. 12-13.
7. CNPML (2003), Guía de Producción Más Limpia para el sector de recubrimientos electrolíticos en Colombia.
<http://www.cnpml.org/html/archivos/GuiasDocumentos/GuiasDocumentos-ID6.pdf>
8. Urbansky, T. S., Chmielewsky, A. G., (1993), An Electrochemical Oxidation and Ion Exchange Method for Recovery of Chromium, *Metal Finishing*, November, pp. 55-59
9. Pattanayak, J., Mondal, K., Wiltowsky, T., (1993), Recovery of Metallic

Impurities from Chromium Plating Solutions by Electromigration

10. Jiménez, E., (2000), Objetivos Alcances y beneficios de la Auditoría Ambiental en la Industria de la Galvanoplastia, XVI Congreso Nacional de la Industria de la Galvanoplastia CANACINTRA, Boca del Río, Veracruz, México.
11. EPER, (2003), <http://eper.eea.europa.eu/eper/>
12. DOF. LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE. (2005), México.
13. DOF. LEY GENERAL PARA LA PREVENCIÓN Y GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS (2007), México.
14. CMP+L (1993), <http://www.cmpl.com.mx/Portai/Cmpi/Origen.asp>
16. Ortega, R., (2000), Prevención de la contaminación: Conceptos y prácticas para el acabado y recubrimiento de metales, XVI Congreso Nacional de la Industria de la Galvanoplastia CANACINTRA, Boca del Río, Veracruz, México.
17. Concepto de Manejo de Residuos Peligrosos e Industriales para el Giro de la Galvanoplastia, (1998), Manual de Minimización, 17. Tratamiento y Disposición de la Comisión Ambiental Metropolitana en colaboración con GTZ (Sociedad Alemana de Cooperación Técnica TÜV ARGE- MEX), México, pp.6-9.
18. Brooks, C. S., Brooks, P. L.; Hansen, G., McCarthy, L. A., (1991), Metal Recovery Economics, Lewis Publishers, Michigan, United States of America, pp. 171-208.

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

2.1 Recuperación de metales a partir de matrices sólidas

2.1.1 Extracción de metales en fase líquida

Puesto que la recuperación y revalorización del contenido metálico presente en los residuos sólidos provenientes de la industria de la Galvanoplastia ha sido poco investigada, en este capítulo se revisarán algunos tipos de matrices sólidas, que por su contenido metálico reciben algún tratamiento para la recuperación de metales.

En primer lugar, tenemos que el suelo, por tratarse de una matriz sólida de importancia ambiental, ha sido ampliamente investigada su contenido de metales pesados, esto debido a la descarga o derrame de sustancias peligrosas, que ha originado su contaminación trayendo consigo consecuencias alarmantes tanto para el ecosistema como para la salud humana (1, como ejemplo de ello tenemos la contaminación de mantos acuíferos por la infiltración de contaminantes. Dicha cuantificación de metales se realiza con el objetivo de estimar el posible impacto ambiental de algún sitio contaminado y así mismo establecer metodologías útiles para su remediación.

La extracción simple (2, 3• 4) y secuencial (5• 6• 7) son herramientas comúnmente empleadas para la extracción de sustancias contaminantes del suelo, entre ellas los metales. Particularmente la extracción secuencial, permite estudiar la biodisponibilidad y toxicidad (7) de los metales presentes en un suelo contaminado. Esta comprende varias etapas, en las que se utilizan reactivos de distinta fuerza para separar las especies metálicas en distintas fracciones. Por su parte, la extracción simple utiliza un solo reactivo para separar un componente de interés (s). Los mecanismos involucrados pueden ser de oxidación, reducción o disolución de metales, dependiendo de los reactivos utilizados. Permite recopilar información acerca de la especiación de los metales, su movilización (6) y a partir

de esto lograr determinar los riesgos ambientales (3) asociados a ello;

Además de los estudios en suelo, la extracción secuencial ha sido aplicada sobre lodos provenientes de plantas de tratamiento de agua residual (?) y en cenizas generadas por incineradores de residuos sólidos municipales (9). En estos residuos y de igual forma que en el suelo, su uso se limita a la obtención de información del contenido metálico presente en ellos, es decir su caracterización.

La elección adecuada de los distintos reactivos, la determinación de los volúmenes y la relación extractante/sedimento, son necesarias para la obtención de una selectividad favorable. Esta complejidad y la existencia de una posible readsorción (B) son algunas desventajas, del igual modo que el tiempo de extracción involucrado en su aplicación.

En cuanto a residuos sólidos industriales, la recuperación de valores metálicos ha sido investigada sobre escorias de la industria del latón (10) y residuos de la industria del acero (11). Los métodos empleados tienen base en técnicas hidrometalúrgicas, utilizando extractantes ácidos o básicos. Su aplicación se basa en la disolución selectiva del metal a recuperar y en comparación con la extracción secuencial, lo que se busca es un menor consumo de reactivos, así como la disminución en la generación de un residuo secundario (11).

Sobre los lodos, producto de procesos de depuración de flujos contaminados, de la industria de Galvanoplastia (12), también se ha empleado la hidrometalurgia para la recuperación de cromo presente en este tipo de residuos. Se reporta la utilización de ácido clorhídrico como agente extractante, pero es necesaria una previa oxidación de Cr (11) a (VI) involucrando la utilización de reactivos químicos distintos al extractante, como es el caso de peróxido de hidrógeno.

En cualquiera de los tratamientos anteriores, hidrometalurgia, extracción simple o secuencial, la disolución de metales en solución involucra reacciones altamente dependientes del pH (2). El control de esta variable y la asistencia de calor y/o agitación, se vuelve indispensable para lograr una separación eficiente (5 l).

Una vez que las especies metálicas son extraídas de la matriz sólida, se genera un residuo de menor peligrosidad, esto debido a que estas se encontrarán disueltas en soluciones que posteriormente son tratadas mediante neutralización o precipitación, como resultado se obtiene un residuo secundario que se dispone sin la revalorización de los metales contenidos en éstos, o en el mejor de los casos, ya existen investigaciones sobre la posibilidad de que dichos residuos sean reutilizados, como por ejemplo en la industria de la construcción.

El diagrama de la Figura 2 muestra cómo se ubica a la recuperación de metales en las matrices sólidas anteriormente revisadas, así como los propósitos de dicha recuperación para la cual fueron investigadas.

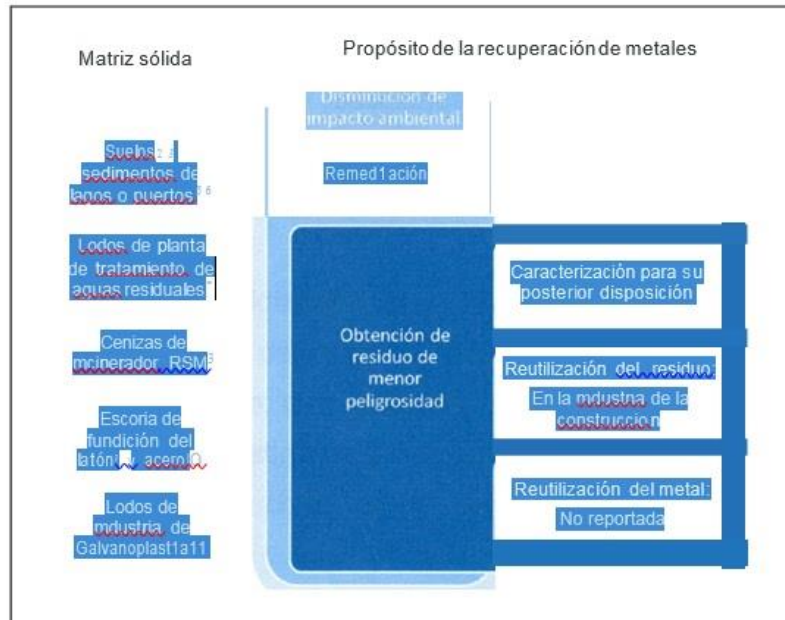


Figura 2. Propósitos de la recuperación de metales en matrices sólidas utilizando extracción en fase líquida.

En resumen, se tiene que la extracción de metales en fase líquida, es un método aplicable para la recuperación de metales en distintos tipos de matrices sólidas, incluyendo residuos de la industria de Galvanoplastia. Sin embargo, su aplicación tiene distintas limitantes como son el estricto control de variables (pH, calentamiento, agitación, concentración), el consumo de tiempo, de distintos volúmenes y de variedades de reactivos químicos. Además de que el propósito general de dicha recuperación se basa en la obtención de un residuo de menor peligrosidad, sin reportarse aún la reutilización de los metales recuperados.

2.1.2 Extracción de metales en fase gaseosa

La aplicación de sistemas gas-sólido ha sido muy utilizada desde hace tiempo en operaciones industriales tales como filtración, intercambio iónico, extracción de solventes, absorción de contaminantes, secado o enfriamiento < 14l. En un sistema gas-sólido puede ocurrir un fenómeno denominado fluidización, el cual es un proceso de contacto, donde la fase sólida o partículas sólidas se levantan y agitan por medio de una corriente ascendente de fluido para formar una suspensión que se comporta como un fluido denso. El objetivo principal es que las fases reaccionantes entren en contacto de forma tal, que las reacciones químicas sean favorables para proporcionar la energía necesaria y finalmente permitir la separación de los productos.

La utilización de procesos de fluidización tiene fines diversos que han sido utilizados principalmente por la industria del petróleo y en procesos catalíticos, como por ejemplo la síntesis de acrilonitrilo; o simplemente para llevar a cabo reacciones gas. - sólido < 14l.

Actualmente se investiga este tipo de sistemas para la combustión de carbón, que permita reducir el costo de las calderas y disminuir la emisión de contaminantes < 14l.

Existen aplicaciones fluidización de interés ambiental, sin embargo, el fluido lo constituye un líquido, como, por ejemplo, como la neutralización de escurrimientos y la remoción de metales pesados disueltos en agua residual, proveniente de una planta de desulfuración de gases, y de agua subterránea < 16l. Esta última investigación reporta una reducción en el contenido de níquel, cadmio y cinc en un 99%, 92% y 97% respectivamente.

La fluidización gas-sólido de interés en este trabajo, se refiere al estudio de la extracción gas-sólido como método de recuperación de metales, a partir de residuos sólidos industriales de operaciones metalúrgicas de la industria del acero (HI, de cenizas producidas en la incineración de residuos sólidos o en plantas generadoras de electricidad (combustión de carbón) (18).

Los experimentos se realizan a partir de un compuesto orgánico volátil, que se hace pasar a través de una matriz sólida, reaccionando selectivamente con el metal dando lugar a la formación de un complejo metálico volátil, que posteriormente permite la recuperación del metal, es decir su revalorización, resultado que con las metodologías antes mencionadas no era posible obtener.

En la extracción gas-sólido las reacciones involucradas no son dependientes del pH, dado que no es necesario la disolución del metal en fase líquida, sin embargo, la utilización de calor es importante debido a que la principal herramienta de selectividad del agente extractante sobre el metal a extraer, está determinada por la utilización de temperaturas de volatilización de cada metal (17 18).

Se sugiere como método aplicable para recuperación de metales a partir de residuos sólidos de la industria de la Galvanoplastia, debido a que este proceso puede alcanzar la extracción de metales de matrices muy complejas (minerales de baja ley, aceite, sedimentos, catalizadores, escorias y desechos industriales, etc.), además de que los porcentajes de recuperación obtenidos son altos, en comparación con otras operaciones y procesos metalúrgicos (17). A continuación, en la Tabla 111 se muestra una comparación entre los porcentajes de recuperación de cromo utilizando la metodología descrita en el párrafo anterior y la extracción ácida en fase líquida (19).

Tabla 111. Comparación de porcentajes de recuperación de cromo empleando extracción ácida ¹¹⁹¹ y extracción gaseosa ^{117, 181,}

Método	Recuperación de Cr (%)	Referencia
Extracción simple: ácida	5.7	Cohen y col. (1997)
Extracción gaseosa	13.6	Allimann y col. (2002)
	48.2	Potgieter y col. (2006)

Además de los altos porcentajes de recuperación de metales, en este caso el cromo, los estudios de extracción gaseosa presentan un nuevo enfoque que constituye el estudio de la utilización de reactivos para la extracción que permiten recuperar el metal a partir de ellos, dando lugar a la regeneración del agente extractante para su continua reutilización.

2.2 Extracción gaseosa como tecnología de recuperación de metales a partir de sedimentos de la industria de la Galvanoplastia

Las secciones anteriores proporcionan los fundamentos que permiten seleccionar a la extracción gaseosa como tecnología de recuperación de metales sobre los sedimentos de la industria de la Galvanoplastia. Enseguida se revisan las diferentes etapas involucradas en el proceso de extracción gaseosa, los agentes extractantes a utilizar, así como las reacciones que explican dicho proceso.

2.2.1 Etapas de la extracción gaseosa de metales

2.2.1.1 Volatilización del agente extractante

En esta etapa se deben proporcionar las condiciones de presión y temperatura adecuadas para que un reactivo orgánico volátil que hace las veces de agente extractante, alimentado en forma líquida, pase a su estado gaseoso.

2.2.1.2 Extracción gas – sólido

El agente extractante se hace pasar a través de un material sólido, de manera que el gas fluye entre las partículas permitiendo que se lleve a cabo la extracción gas-sólido. El producto de la extracción ocurrida en el reactor es compuesto metálico volátil que, bajo la influencia de calor, es conducido por el flujo de vapor hacia la siguiente etapa del proceso.

2.2.1.3 Condensación del producto metálico

El vapor que contiene al compuesto metálico pasa a una etapa de condensación donde se obtiene una solución líquida la cual puede ser tratada mediante procesos de separación para la liberación del metal y del agente extractante. En la Figura 3 podemos ubicar estas etapas.



2.2.2 Uso de compuestos orgánicos como agentes extractantes

Las cetonas son compuestos orgánicos muy estudiados y reportados para la remoción y recuperación de metales pesados, mediante la extracción. El acetil acetona <H. 18 20· 21> y la metilisobutilcetona <20 · 21 · 23· 24> resultan ser efectivos para gran cantidad de metales (ver Tabla IV), su uso comercial y costo en el mercado los ubican como buenos candidatos para tales propósitos.

Tabla IV. Variedad de metales con potencial de extracción con acetilacetona y metilisobutilcetona.

Agente extractante y su fórmula química	Metales
<p>Acetilacetona</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Be, Mg, Se, La, Ti, Mo, Pd, Co, Hg, Ga, In, Sn y Pb ⁽²¹⁾ Fe ^(17,18, 21), Ni y Zn ^(18,21), Al ^(18,22), Cr ⁽¹⁷⁾, V ^(17,18)</p>
<p>Metilisobutilcetona</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Pb ^(22, 23), Co y Ni ^(20, 22), Cf ^(23,24) Zn, Mg, Mo y V ⁽²²⁾</p>

Figura 3. Etapas involucradas en el proceso de extracción gaseosa de metales

La acetilacetona tiene un punto de ebullición de 140 oc y ha sido utilizada desde hace tiempo en separaciones cromatografías debido a la formación de complejos metálicos volátiles térmicamente estables, que luego pueden ser reducidos mediante la utilización de hidrógeno gaseoso para la obtención del metal de elevada pureza. Dicha separación facilita la opción de recuperar el agente extractante y este pueda ser recirculado (18).

La metilisobutilcetona se utiliza en la recuperación de metales sobre efluentes contaminados (22· 23· 24), así como en la recuperación de níquel y cobalto presente en matrices sólidas minerales (20); es un compuesto orgánico volátil ampliamente utilizado en separaciones industriales (25) y su punto de ebullición (114 °C) lo hace útil para la separación de los compuestos metálicos volátiles.

2.2.3 Reacción de complejación química reversible

Tanto la acetilacetona como la metilisobutilcetona pueden ser clasificados como agentes separadores de masa (26), dichos agentes se caracterizan por la capacidad de incorporar un soluto deseado y su habilidad de discriminar entre solutos proporcionando selectividad.

Se considera que los agentes separadores de masa operan mediante una reacción de complejación química reversible, en donde el soluto de la fase sólida alimentada, se "disuelve o reacciona" con la fase de contacto y forma un complejo químico con el agente complejante volátil, es decir, en su estado de alta afinidad.

La afinidad del agente complejante puede ser alterada mediante un cambio de estado, por ejemplo, condensación al estado líquido. En esta forma de menor afinidad, el complejo se puede disociar y el soluto pueda ser liberado (27). La reversibilidad es importante ya que el soluto puede ser recuperado y el agente complejante puede ser reciclado para su rehuso. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 ilustran las fases de las que consta el proceso:

Por otro lado, la química de coordinación establece, que un ligando es aquel compuesto que posee uno o más átomos donadores de pares electrónicos, que pueden ser aceptados por un ion metálico (27). Así en la Tabla IV, se tiene que la metilisobutilcetona, posee un átomo de oxígeno, mientras que la acetilacetona posee dos.

En ambos casos estos átomos de oxígeno son capaces de donar pares electrónicos a un ion metálico para formar un complejo o compuesto de coordinación. Por tanto, la metilisobutilcetona, que sólo posee un átomo donador de electrones, podemos clasificarlo como ligando monodentado, y como ligando bidentado a la acetilacetona que posee dos átomos donadores de electrones.

De acuerdo a esto y a la carga del ion metálico (que acepta los electrones del oxígeno presente), éste se puede coordinar con varias moléculas del ligando para la formación de complejos metálicos. En la Tabla V se muestran algunos ejemplos de complejos metálicos a partir de los ligando que se utilizarán en la extracción de metales (acetilacetona y metilisobutilcetona), y metales de transición con estados de oxidación 2 y 3.

Tabla V. Complejos metálicos propuestos a partir de los ligandos acetilacetona y metilisobutilcetona con Fe^{3+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} .

Metal	Número de coordinación	Ligando	
		Acetilacetona (acac)	Metilisobutilcetona (mibc)
Ni^{2+}	4	$Ni(acac)_2$	$Ni(mibc)_4$
Fe^{3+}	6	$Fe(acac)_3$	$Fe(mibc)_6$
Cr^{3+}	6	$Cr(acac)_3$	$Cr(mibc)_6$

Los acetilacetatos enlistados en la Tabla anterior ya han sido estudiados con anterioridad, por el contrario los complejos a partir de metilisobutilcetona, no han sido reportados, es por ello que los compuestos enlistados para este ligando han sido propuestos en base al número de coordinación de metal y al átomo donador de electrones de ligando, con el fin de tener información base de la reacción de complejación que ocurre entre los agentes extractantes a utilizar (ligandos) y algunos metales de transición.

2.2.4 Separación del metal y el agente extractante

Como se mencionó anteriormente, la separación del metal y el agente extractante constituye una ventaja y una etapa importante a considerar en la aplicación de esta tecnología. Esto se debe a que mediante su realización el agente extractante puede ser regenerado y reutilizado.

La reversibilidad de la reacción involucrada, hace que esta opción sea factible por lo que se ha investigado acerca de la separación del metal y el agente extractante. Se ha propuesto la aplicación de una hidrólisis, a partir de la cual se precipitan a los hidróxidos de metal, obteniéndose también como producto la solución gastada de agente extractante.

Posteriormente esta solución puede pasar a una etapa de purificación mediante su destilación y de ello obtener su reúso y recirculación en el proceso. El precipitado de hidróxido de metal recuperado puede ser reducido en presencia de un gas reductor como el hidrógeno y obtener el elemento en su forma metálica (19), todo esto como etapa posterior al proceso de extracción del metal.

En conclusión, lo anterior permite definir las etapas necesarias para realizar la extracción gaseosa de metales sobre sedimentos de Galvanoplastia, así como las reacciones involucradas en este proceso. Por lo tanto, el siguiente paso es definir los procedimientos que permitan seleccionar los metales a extraer, esto mediante la caracterización de los residuos; diseñar y finalmente construir el reactor que permita llevar a cabo la separación de tales metales para su revalorización. En el capítulo siguiente se detallan los procedimientos utilizados para estos fines.

2.3 Bibliografía

1. Vaxevanidou, K., et al., (2007), Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques, *Chemosphere* 70, pp. 1329-1337
2. Cappuyns, V., Swennenb, R., (2008), "Acid extractable" metal concentrations in solid matrices: A comparison and evaluation of operationally defined extraction procedures and leaching tests, *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta.2008.01.047
3. Reís, A. P., et al., (2004), Combining multiple correspondence analysis with factorial kriging analysis for geochemical mapping of the gold-silver deposit at Marraneas (Portugal), *Applied Geochemistry* 19, pp. 623-631
4. Dermont, G., et al., (2008), Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *Journal of Hazardous Materials* 152, pp. 1-31
5. Arain, M.B., et al., (2008), Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.004
6. Arain, M.R, et al., (2008), Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake, *Journal of Hazardous Materials*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.092
7. Alonso, E. et al., (2008), Sequential extraction of metals from mixed and digested sludge from aerobic WWTPs sited in the south of Spain, *Waste Management*, doi:10.1016/j.wasman..01.009
8. Valcarcel, M., Gómez, M., y Gómez, A., (1988), Técnicas analíticas

- de separación, Editorial Reverte, México, pp. 210-212
9. Chan, C. C.V., et al., (2000), The behaviour of Al in MSW incinerator fly ash during thermal treatment, *Journal of Hazardous Materials* 876, pp. 103-111
10. Basir, S. M. A., et al., (1999), Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag, *Hydrometallurgy* 53, pp. 31-44
11. Geiseler, J., (1996), Use of steel works slag in Europe, *Waste Management*, 16, pp. 59-63
12. De Souza e Silva, P. T., et al., (2006), Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of Hazardous Materials* B128, pp. 39-43
13. Chiang, K.-Y., et al., (2008), The acid extraction of metals from municipal solid
14. McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P., (2002), Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Sexta edición, Editorial McGraw- Hill, México pp. 163- 202
15. Maree, J. P., et al., (1996), Pilot-Scale Neutralisation of Underground Mine Water, *Water Science Technology*, Vol 34, No. 10, pp. 141-149
16. Nielsen, P. B., et al., (1997), Continuous Removal of Heavy Metals from FGD Wastewater in a Fluidised Bed Without Sludge Generation, *Water Science Technology*, Vol 36, No. 2-3, pp. 391-397,
17. Potgieter, J. H., et al., (2006), An investigation into the feasibility of recovering valuable metals from solid oxide compounds by gas phase extraction in a fluidised bed, *Minerals Engineering* 19, pp. 140-146
18. Allimahn-Lecourt, C., et al., (2002), Purification of combustion fly ashes using the SERVO Process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, pp. 260-266

19. Cohen, B., et al., (1997), Optimization of solidification/stabilization treatment of ferro-alloy waste products through factorial design, *Journal of Hazardous Materials* 54 (3), pp.175-188
20. . Jacobs, J. J., et al., (1985), Nickel and Cobalt Extraction using Organic Compounds, Primera Edición, Editorial Pergamon Press, Londres, pp.
21. . Stary, J., et al., (1963), Systematic study of the solvent extraction of metal -diketonates, *Analytica Chimica Acta* 28, pp.227-235.
22. Cadman, T. W., (1974), Techniques for Removing Metals From Process Wastewater, *U. S. Environmental Protection Agency*, Abril, pp. 109-115.
23. Anthemidis, A. N., et al., (2007), Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column, *Talanta* 71, pp. 1728-1733
24. Scaccia, S., et al., (2004), Sensitive assay for oxygen solubility in molten alkali metal carbonates by indirect flame atomic absorption spectrometric Cr(VI) determination, *Talanta* 64, pp. 791-797
25. Stout, M. D., et al., (2008), Toxicity and carcinogenicity of methyl isobutyl ketone in F344N rats and B6C3F1 mice following 2-year inhalation exposure,
26. Noble, R. D, et al., (2004), Principies of Chemical Separations with Environmental Applications, Cambridge University Press, 1a Edición, Reino Unido, pp 13-32
27. Cotton, F. A., Wilkinson, G., (1997), *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa S. A. de C. V., México, pp. 85-141

PROCEDIMIENTOS

1.1.1 PROCEDIMIENTOS

3.1 Caracterización de sedimentos de cromado y niquelado

La caracterización de muestras reales de los sedimentos de la industria de la Galvanoplastia, que constituyen los residuos a tratar, permite tener un panorama general del contenido metálico presente. De esta forma se puede identificar los metales con potencial de recuperación, su concentración y especiación, así como la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente y la morfología de estos residuos: Además de determinar los metales con potencial de recuperación mediante esta tecnología, su caracterización morfológica permite evaluar ciertos aspectos para el diseño y construcción del reactor apropiado que permita la recuperación de los metales en dichos sedimentos mediante una extracción gas-sólido.

3.1.1 Muestras de sedimentos de baños de cromado y niquelado

Las muestras de sedimentos usadas en el presente estudio fueron obtenidas de tinajas electroquímicas de procesos convencionales de cromado duro y niquelado brillante. Se trata de muestras simples, tomadas al azar de cada una de las tinajas; estas fueron secadas a temperatura ambiente, homogenizadas y cribadas con malla de 1 mm a fin de prepararlas para su análisis.

3.1.2 Análisis de muestras de sedimentos de cromado y niquelado

De inicio se realizó un análisis multielemental de la muestra, con el objetivo de determinar el contenido metálico presente en cada una de las muestras, para ello se utilizó la Espectrofotometría de Emisión por Plasma o ICP (Inductively Coupled Argon Plasma) . La determinación se realizó a partir de una muestra sólida de aproximadamente 10 g que se somete a un proceso de digestión ácida, mediante ácido nítrico (HN03) al 70%, asistida por microondas para su análisis (Método USEPA SW-846 3051) (1 . El aparato empleado en este análisis es un analizador ICP-AES de la Marca Perkin Elmer, modelo Óptima 30300DV, con nebulizador ultrasónico y automuestreador.

Posteriormente se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X para determinar las fases cristalinas y especiación de los metales presentes, en cada una de las muestras de los sedimentos. El barrido de Rayos X se realizó sobre una muestra de aproximadamente 1 g de cada sedimento, con velocidad de barrido de 0.02 conteos por segundo y una escala de 2θ de 2 a 70°. El aparato empleado para este análisis es un Difractómetro Bruker-AxS, modelo 08-Advance, de radiación Cu Kα, operado con un voltaje de 40 kV y una corriente de registro de 30 mA.

Una vez obtenido esto se realizó una determinación de materia orgánica o volátil, esto bajo los procedimientos de la norma Norma Oficial Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001 (2) para el Análisis de Agua- Determinación de Sólidos y Sales Disueltas en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Esta técnica gravimétrica permite determinar la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente en la muestra. Se fundamenta en la obtención del peso del residuo que deja una muestra de aproximadamente 10 g, en un crisol sometido a peso constante, después de haber sido calcinada a 550 C. El residuo corresponde a la materia inorgánica y la pérdida de peso corresponde a la cantidad de materia orgánica volátil presente en la muestra. Lo anterior nos permite evaluar la naturaleza de los enlaces químicos de los compuestos existentes en la muestra, es decir, si predominan compuestos de tipo mineral que son de naturaleza iónica o compuestos orgánicos que por lo general pueden ser volátiles, combustibles y/o biodegradables.

Para finalizar el estudio de caracterización de los sedimentos, se realizó un análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, para obtener una imagen de cada una de ellas y a partir de ello obtener un tamaño de partícula aproximado. Esta técnica de análisis también permite obtener un microanálisis y espectro de emisión de Rayos X. Estos análisis permiten determinar, cualitativamente y semicuantitativamente, elementos químicos presentes en la muestra.

Para la realización de este estudio es necesario asegurar un carácter conductor de la muestra, por lo que previo al análisis cada una de ellas fue recubierta con grafito evaporado para estos fines.

El conjunto de estos análisis complementa la información obtenida a partir de las determinaciones antes mencionadas. El tamaño de partícula, sirve de ayuda en el diseño del reactor empleado para la extracción gaseosa, ya que se trata de una reacción gas-sólido. Es necesario que exista un contacto efectivo entre la partícula sólida y el gas portador, por lo que es importante la correcta selección del material de soporte del sólido que permita el correcto flujo del gas entre las partículas sólidas. Las micrografías y espectros de emisión de Rayos X fueron obtenidos mediante un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-5400L V y un detector EDX de la marca NORAN.

3.2 Diseño y construcción del reactor

El reactor empleado para la realización de la parte experimental del proyecto se define como un reactor continuo, heterogéneo, ya que involucra una fase gaseosa y una fase sólida; de lecho fijo, este último constituido por partículas sólidas que se depositan en él. El reactor se encuentra conectado a otros dispositivos que permiten verificar las diferentes etapas involucradas en el proceso de extracción (ver Figura 3). Se seleccionó el arreglo y material apropiado, que permitiera completar las distintas etapas del proceso de extracción gas-sólido de metales presentes en sedimentos de cromado y niquelado.

Como etapa inicial se llevaron a cabo pruebas experimentales que permitieran verificar que cada una de las etapas fuera completada. Se utilizaron los agentes extractantes seleccionados para el proceso de extracción (acetilacetona y metilisobutilcetona) así como muestras sintéticas y reales. Los parámetros a verificar fueron los siguientes:

- Control de fugas ya que se trata de un sistema cerrado
- Control de temperatura
- Control de sólidos
- Flujo de gas
- Cambios de estado



Figura 5. Reactor para la extracción gaseosa de metales, contiene al sólido sostenido por dos membranas que permiten el flujo del gas.

Mediante la consideración de estos parámetros se logró obtener un diseño final, a partir del cual se construyó el reactor de extracción gaseosa y se seleccionaron los dispositivos (bomba de agua y de vacío, parrillas de calentamiento y mangueras), empleados para la correcta ruta de las etapas de extracción. En la Figura 4 se muestra el diseño final acoplado a las distintas etapas de extracción y a continuación se detalla la información en relación a las distintas partes y dispositivos empleados.

Consta de un recipiente (A) en forma de matraz balón de cuello alargado, aproximadamente 20 cm de longitud y con una capacidad de 25 ml, en él se alimenta el agente extractante en su forma líquida y mediante la aplicación de calor, con una placa de calentamiento, se genera una temperatura (T_1 = Temperatura de volatilización adecuada para llevar a cabo el cambio a estado gaseoso del agente extractante, aprovechando el flujo ascendente del gas y la forma alargada del recipiente, este se conduce al siguiente contenedor (8), el cual hace las veces de reactor. Se trata de un recipiente cilíndrico de aproximadamente 12cm de longitud; posee tres entradas, dos de cuales las sirven de conexión a las etapas 1 y 2 del proceso de extracción y finalmente una tercera entrada hace posible la introducción del material sólido. En su interior se colocaron dos membranas de vidrio porosas, que sirven de soporte del sólido a la vez que permiten el flujo del gas a través de las partículas como se observa en la figura 5.

En el reactor de la figura 5, se lleva a cabo la reacción de extracción gas-sólido, por lo tanto, es necesario el empleo de una segunda placa de calentamiento, que genere la temperatura de extracción (T_2), para que se lleve a cabo la extracción. Una vez que el gas se introduce en el reactor (8), éste pasa a través de las partículas sólidas alimentadas previamente, de forma que su paso sobre la superficie del sólido, permite que se lleve a cabo la reacción involucrada.

Finalmente, el producto metálico volátil es conducido a un intercambiador de calor (C), es decir un condensador de aproximadamente 10cm de longitud, como se observa en la figura 6, el cual está conectado a su vez a una bomba de agua mediante mangueras: como resultado de la diferencia de temperaturas, el gas pasa a su estado líquido. Así mismo el condensador tiene una conexión que se une a un dispositivo conductor (O), que tiene dos funciones: conducir las gotas del líquido condensado hacia el recipiente colector (E) y conectar a la bomba de vacío. El recipiente colector (E) se trata de un matraz (balón o Erlenmeyer) de hasta 20 ml de capacidad (ver figura 7).



Figura 6. Condensador del producto metálico de la extracción.

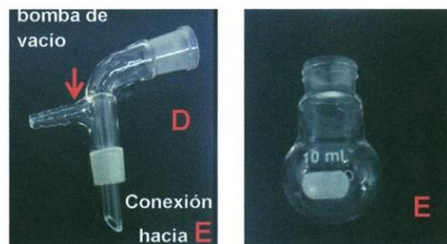


Figura 7. Conductor (D) y recipiente (E) que constituyen la etapa final de la extracción.

En la figura 8 se muestran el conjunto de los dispositivos antes mencionados, que permiten completar las etapas de extracción. Todos ellos están ensamblados de forma tal que constituyan un sistema cerrado, es decir tendiendo precauciones extremas en el control de fugas. El material empleado para la construcción de los dispositivos A, B, C, D y E es vidrio de la marca Pyrex que posee propiedades de alta resistencia térmica importantes para el desarrollo del proceso.

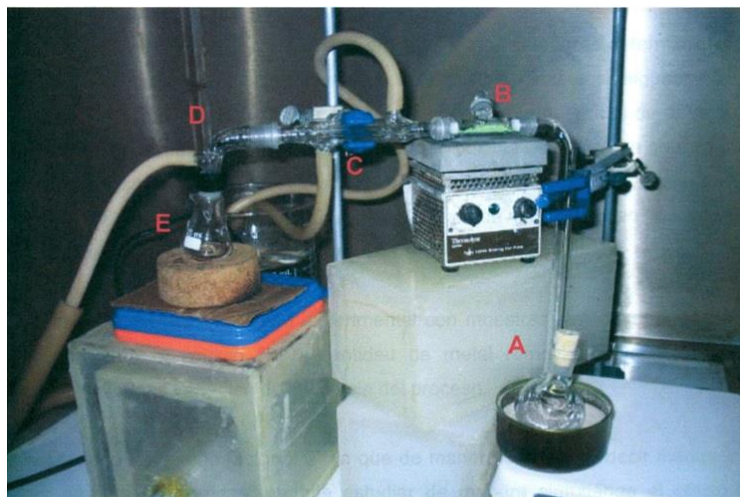


Figura 8. Reactor y conjunto de dispositivos montados en laboratorio para la extracción gaseosa de metales sobre sedimentos de cromado y níquelado.

3.3 Pruebas de extracción de metales mediante la tecnología de extracción gaseosa

3.3.1 Pruebas experimentales de extracción gaseosa de metales en muestras sintéticas

Los resultados obtenidos a partir de los procedimientos anteriores determinarán los metales a recuperar y de acuerdo a ellos será posible establecer algunas de las condiciones del proceso de extracción, particularmente la temperatura de extracción. Así mismo, con la selección de dichos metales es posible establecer la composición de muestras sintéticas, constituidas por sales de compuestos que contengan la especie metálica de interés a extraer, de forma que se minimicen las posibles interferencias por la presencia de algún otro metal en el sólido a tratar.

El objetivo de realizar un diseño experimental con muestras sintéticas, es recopilar datos mediante el cálculo de la cantidad de metal removido y de esta forma determinar algunas variables de influencia del proceso.

Se seleccionó un diseño factorial 2^k ya que, de manera simple, es decir mediante el menor número de corridas, permite estudiar de manera simultánea el efecto de varios factores (parámetros de proceso que se pueden fijar en un nivel de operación), sobre una variable de respuesta (variable de salida cuyo valor interesa mejorar, que para este estudio corresponde al porcentaje de remoción de metal).

La temperatura de ebullición del agente extractante (T1) y la temperatura de volatilización o extracción (T2) de los metales, constituyen dos de los parámetros a emplear en el proceso de extracción utilizando el reactor diseñado para tales fines. La temperatura de volatilización del agente extractante (T1), corresponde a la temperatura de ebullición de la metilisobutilcetona o de la acetilacetona, mientras que la temperatura de extracción (T2), estará determinada por la temperatura particular reportada para la extracción del complejo metálico a extraer. En la tabla VI se muestran las temperaturas de volatilización de los agentes extractantes.

Tabla VI. Temperaturas de volatilización de metilisobutilcetona y acetilacetona

Agente extractante	Temperatura de volatilización (ebullición), T1
Acetilacetona	140oC
Metilisobutilcetona	118 OC

Las temperaturas enlistadas en la tabla anterior, no representan un parámetro a evaluar en el diseño experimental, sin embargo, definen la primera condición de operación del reactor. No obstante, la temperatura de volatilización del complejo metálico o temperatura de extracción (T2), sí constituye un factor a evaluar en el diseño experimental, esta temperatura se encuentra reportada en un rango determinado, de acuerdo al complejo metálico a extraer, por tanto, es posible que su variación pueda tener cierta influencia sobre la variable de respuesta del proceso, es decir, la remoción del metal. Esta temperatura de volatilización del complejo metálico a extraer no se encuentra reportada en la tabla anterior, pero se definirá de acuerdo a los resultados de caracterización de las muestras que se reportan en el capítulo siguiente.

El peso de la muestra y el volumen del agente extractante son variables del proceso que se pueden fijar en un nivel de operación, máximo o mínimo, esto de acuerdo a las capacidades que el reactor ofrece.

El estudio del conjunto de estos parámetros constituye la base de la realización de un diseño de experimentos a partir del cual se analiza el efecto de dichos parámetros en el proceso de extracción. A continuación, en la Tabla VII se enlistan tales factores.

Tabla VII. Factores a estudiar en el diseño de experimentos 2^3 del proceso de extracción gaseosa de metales.

Factores	
A	Volumen de agente extractante (ml)
B	Peso de muestra sólida (g)
C	Temperatura de volatilización del metal ($^{\circ}\text{C}$)

3.3.2 Pruebas experimentales de extracción gaseosa en muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado.

Los resultados que se obtengan del diseño de experimentos proporcionaran las condiciones más apropiadas para la operación del reactor en donde sea posible verificar la remoción de los metales de interés. Estas condiciones, particulares del metal a extraer, permitirán verificar nuevas pruebas experimentales, que permitan calcular el porcentaje de remoción de metal, esta vez sobre las muestras reales de sedimentos de niquelado y cromado.

3.4 Bibliografía

1. U.S. Environmental Protection Agency, (1995), SW-846 EPA Method 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.
2. Secretaría de Economía, (2001), Norma Oficial Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001, Análisis de Agua, Determinación de Sólidos y Sales Disueltas en Aguas Naturales, Residuales y Residuales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de caracterización de muestras de sedimentos de cromado y niquelado.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización realizada sobre las muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado, esto incluye el estudio de su composición química y de su caracterización morfológica.

4.1.1 Composición química de los sedimentos de los baños de cromado y niquelado

En las figuras 9 y 10 se reportan los resultados más significativos, esto es, concentraciones por arriba de 1000 mg Kg⁻¹ de la cuantificación de metales en muestras de sedimentos de niquelado y cromado respectivamente. Estos datos fueron obtenidos a partir del análisis de metales realizado mediante la técnica de ICP.

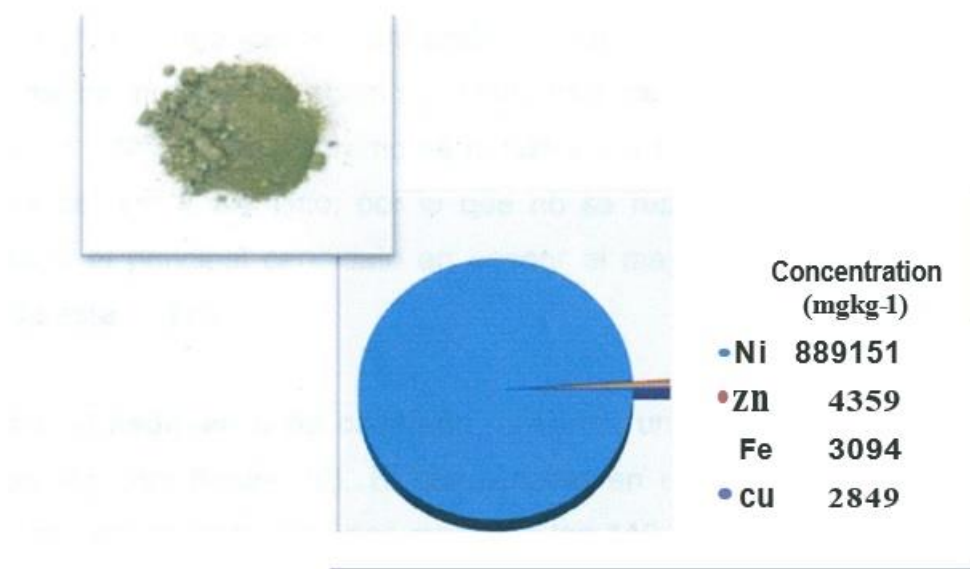


Figura 9. Sedimento de niquelado y su contenido de metales.

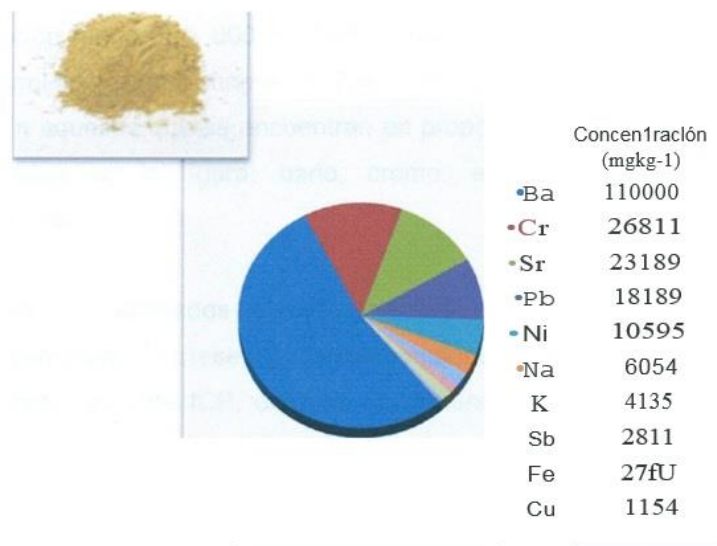


Figura 10. Sedimento de cromado y su contenido de metales.

Al observar la Figura 9, se puede notar fácilmente que el níquel es el componente en mayor proporción para el sedimento de niquelado, con una concentración por arriba de 889 100 miligramos por kilogramo de muestra. Le siguen: zinc > hierro > cobre, en un rango de concentración desde 4 359 hasta 2 849 miligramos por kilogramo de muestra. También se encuentran presentes, pero en menor proporción, menor a 1 000 mg por kilogramo de muestra, los siguientes metales: silicio > boro > sodio > potasio > aluminio, por lo que no se reportan en la figura, por el níquel constituye el principal candidato en poseer el mayor potencial a ser recuperado a partir de este sedimento.

Así para el sedimento de cromado, presenta una distribución de metales mucho más amplia (ver Figura 10). El componente en mayor proporción es el bario, su concentración se encuentra por arriba de los 110 000 miligramos por kilogramo de muestra. Seguido de éste y en proporción menor (rango de concentraciones que va desde 26 811 hasta 1 154 miligramos por kilogramo de muestra), se encuentran: cromo > estroncio > plomo > níquel > sodio > potasio > antimonio > hierro > cobre.

A este último le siguen los metales no reportados en la figura, por tener una concentración menor a 1 000 miligramos por kilogramo de muestra como: calcio > boro > aluminio > zinc > magnesio. Por tanto, la fracción de metales a recuperar la constituyen aquellos que se encuentran en proporción mayor, como son los metales representados en la figura: bario, cromo, estroncio, plomo, níquel y sodio, principalmente.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X, permiten corroborar la presencia de los componentes mayoritarios determinados en las muestras mediante ICP, además de generar información acerca de las fases cristalinas presentes en los sedimentos.

El difractograma que se muestra en la Figura 11, es el correspondiente al sedimento de niquelado y en este se observa una sola fase cristalina asociada a la señal emitida del níquel sintético en su estado metálico. La presencia de dicha fase cristalina, es coherente con el análisis de ICP que muestra una proporción de níquel muy elevada en comparación con los otros metales determinados (ver Figura 11).

Además de esto, el origen de la muestra se trata de un baño de niquelado y su formulación se realiza en base a sales de níquel, como son cloruro y sulfato de níquel, al mismo tiempo en este baño ocurre una oxidación de los ánodos, ocasionada por el paso de la corriente eléctrica. Dichos ánodos son construidos a partir de níquel, de modo que la abundante presencia de este metal en estos baños se debe principalmente a estos factores.

Respecto al sedimento de cromado, como se observa en la Figura 12, las dos fases cristal presentes en este sedimento son: la barita o sulfato de bario ($BaSO_4$) se encuentra identificado en color rojo en el difractograma y en color azul, la fase cristalina correspondiente a sulfato de cromo y potasio deshidratado ($CrK(SO_4)_2(H_2O)_2$).

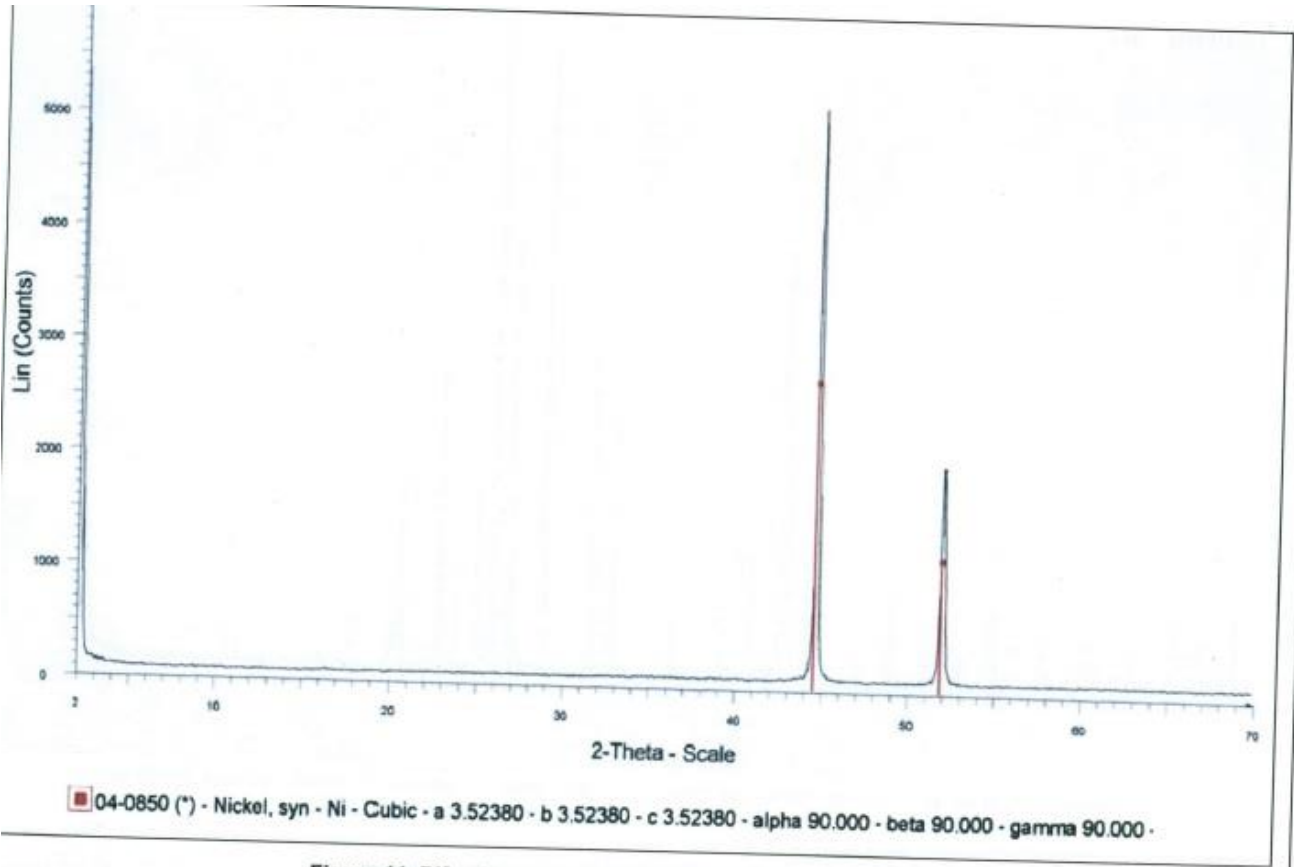


Figura 11. Difractograma de sedimento de baño de níquelado.

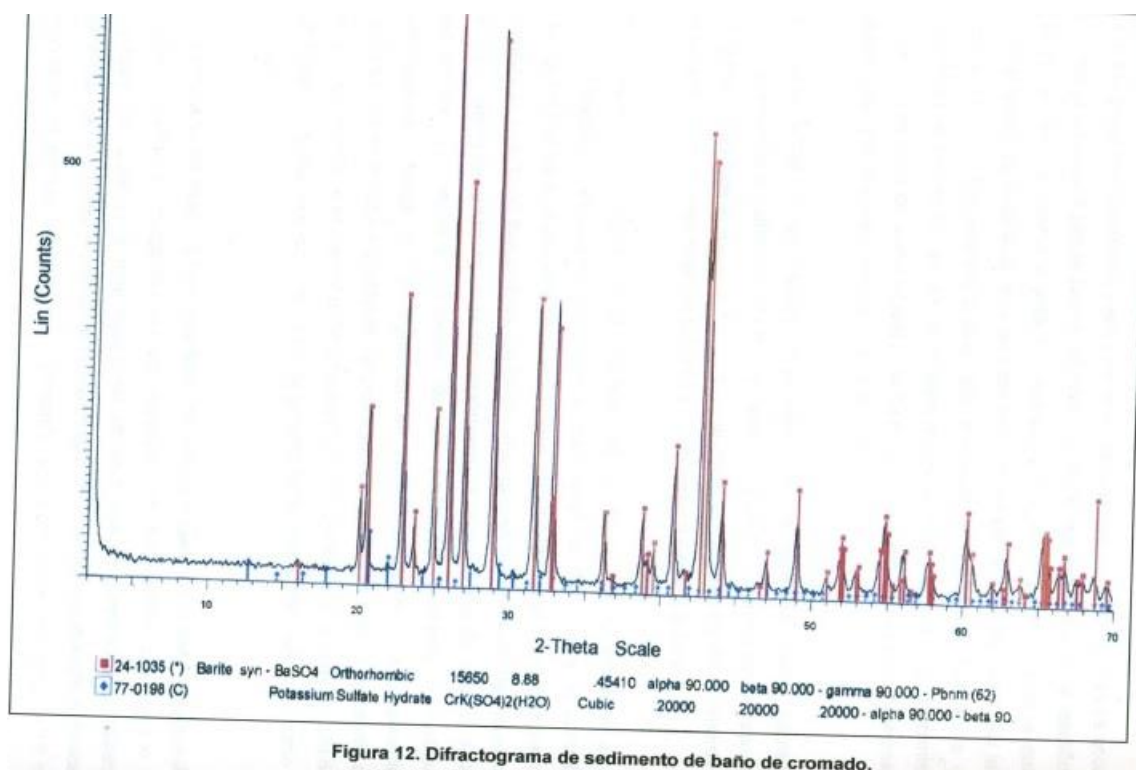


Figura 12. Difractograma de sedimento de baño de cromado.

La diferencia de intensidades entre las dos fases cristalinas identificadas es notable. La señal producida por la barita (en rojo), es relativamente mayor a la identificada como sulfato de cromo y potasio deshidratado (en azul). Esto se debe a que la intensidad de la señal está directamente relacionada con la concentración, por tanto, concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis de ICP sobre esta muestra (ver Figura 10), en donde se tiene que el bario, constituye el componente en mayor proporción de dicha muestra, lo cual es congruente con la fase cristalina de barita, presente en mayor intensidad en el sedimento.

De igual forma, si se analiza la presencia de la fase de menor intensidad correspondiente al sulfato de cromo y potasio deshidratado, tenemos que el cromo es el componente que le sigue al bario en proporción en la muestra de sedimento de cromado, por tanto, esta relación también es coherente a estos resultados.

Con respecto al origen de la muestra de cromado, en la industria de la Galvanoplastia comúnmente se utiliza el carbonato de bario para el control y mantenimiento de los baños de cromado, lo cual justifica la presencia de compuestos de bario en este baño electrolítico. De igual forma que en el sedimento de niquelado, la composición del baño es un factor importante de la presencia de metales en los sedimentos. La muestra proviene de un baño de cromado denominado autor regulable, donde la autorregulación se obtiene adicionando las sustancias catalizadoras como una sal soluble de dicromato de potasio, donde la constante de solubilidad, mantiene el control de la concentración (1). De ahí que la composición del baño sea un factor que contribuye en la presencia de estos dos metales (cromo y potasio)

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos a partir de la determinación de materia orgánica e inorgánica en las muestras de sedimentos de cromado y niquelado. De acuerdo a esta figura, se observa que el contenido de materia inorgánica, se encuentra en mayor proporción que el contenido de materia orgánica, encontrado en ambas muestras de sedimentos. Los porcentajes menores al 13 % que corresponden a la materia orgánica presente en ambas muestras: 5.51 % para el sedimento de niquelado y 12.75% para el sedimento de cromado. Esto es indicativo de que el contenido de compuestos orgánicos, volátiles o biodegradables en estas muestras es relativamente bajo, en comparación con la materia inorgánica presente

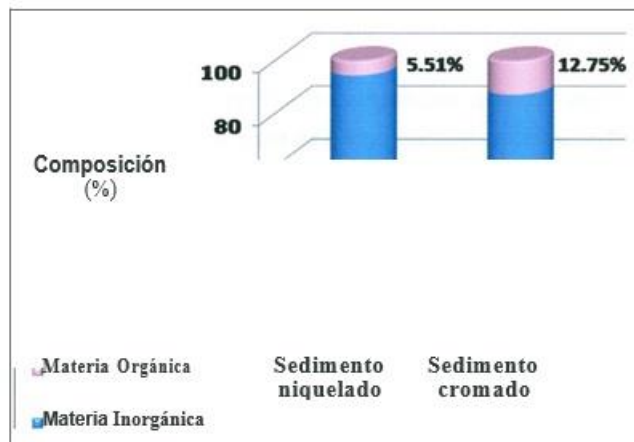


Figura 13. Composición de materia orgánica e inorgánica en los sedimentos de Galvanoplastia.

Lo interesante de esta determinación es que ayuda a comprender que la cantidad de metales cuantificada por ICP, representa tan sólo una parte del total de materia inorgánica presente en los sedimentos, ya que la principal limitante de esta técnica, es la nula detección de aniones, es decir los elementos no metálicos o halogenuros como pueden ser azufre, cloro y oxígeno. Por lo tanto, la determinación del total de materia orgánica e inorgánica presente en los sedimentos, permite considerar la presencia de los elementos no cuantificados por la técnica de ICP.

De acuerdo a lo anterior, por regla de tres, se pudo calcular el porcentaje de elementos no metálicos, presente en la fracción inorgánica de las muestras que, para el sedimento de cromado corresponde a un 65 % en peso y la fracción inorgánica restante correspondería a los metales determinados en la muestra, como son el bario y el cromo que se encuentran en mayor proporción.

El sedimento de niquelado, por su parte, tiene un 89 % de níquel presente en la fracción inorgánica y el porcentaje restante de aproximadamente 6 % correspondería los no metales presentes en dicha muestra y no cuantificados mediante ICP.

Como resultado de la evaluación de la composición química que se ha revisado hasta ahora, tenemos que la cantidad de cromo y níquel presente en las muestras de sedimentos reales de baños de cromado y niquelado respectivamente, sugieren que estos dos metales son recuperables mediante la tecnología de extracción gaseosa que se estudia en este trabajo. Las concentraciones de estos dos metales encontradas en este tipo de residuos son mayores a las reportadas en estudios realizados anteriormente y a partir de los cuáles se ha logrado una recuperación exitosa, esto se detallará un poco más en la sección 4.2

4.1.2 Caracterización morfológica de los sedimentos de cromado y niquelado

Para obtener información morfológica de las muestras, se realizaron micrografías mediante Microscopía Electrónica de Barrido, con esta misma técnica se obtuvo un microanálisis de las mismas. En las Figuras 14 y 15 se observan las micrografías con el espectro de emisión de Rayos X obtenido del microanálisis para el sedimento de niquelado y cromado respectivamente.

En la Figura 14, correspondiente al sedimento de níquel, se muestra la micrografía con aumento de 100X donde es posible apreciar que las partículas poseen una morfología alargada. Las partículas presentan una superficie granular de crecimiento dendrítico y de un tamaño aproximado de entre 400 y 500 μm . En el lado derecho de la figura y junto a la micrografía se observa el espectro de energía de dispersión de Rayos X para esta misma muestra, el cual proporciona un microanálisis en donde se identifican hierro, azufre y silicio, pero principalmente níquel cuya intensidad en el espectro es mayor que los metales mencionados con anterioridad. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por las técnicas de ICP y Rayos X mencionados en las secciones previa.

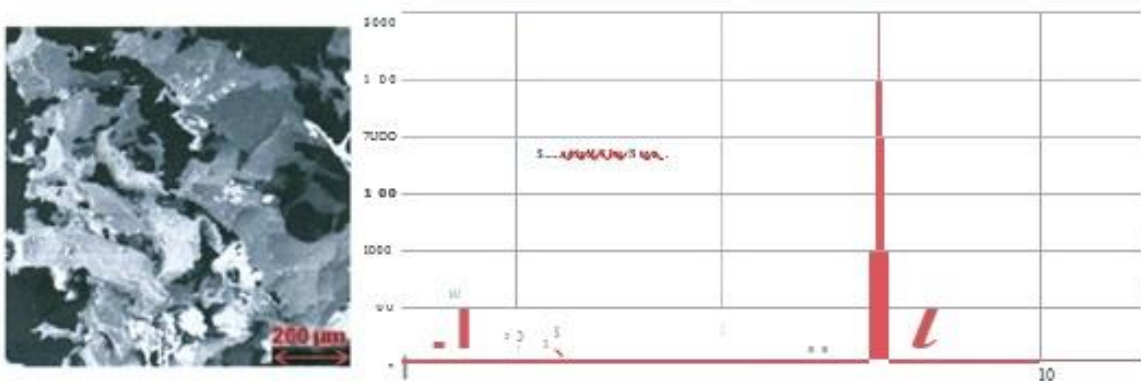


Figura 14. Micrografía y espectro de emisión de Rayos obtenido para el sedimento de niquelado con aumento de 100X.

Las partículas del sedimento de cromado, se muestran en la Figura 15 con aumento de 3500X, muestran una morfología esférica y se encuentran formando aglomerados de diferentes tamaños en un rango no mayor a 5 μm . El espectro de energía de dispersión de Rayos X presentado en la misma figura, identifica al bario y al cromo principalmente seguido de azufre y oxígeno, en las partículas de este sedimento. De igual forma que en el microanálisis del sedimento de níquelado, estos resultados también tienen similitud con los obtenidos en la determinación de composición química de dicho sedimento (sección 4.1.1).

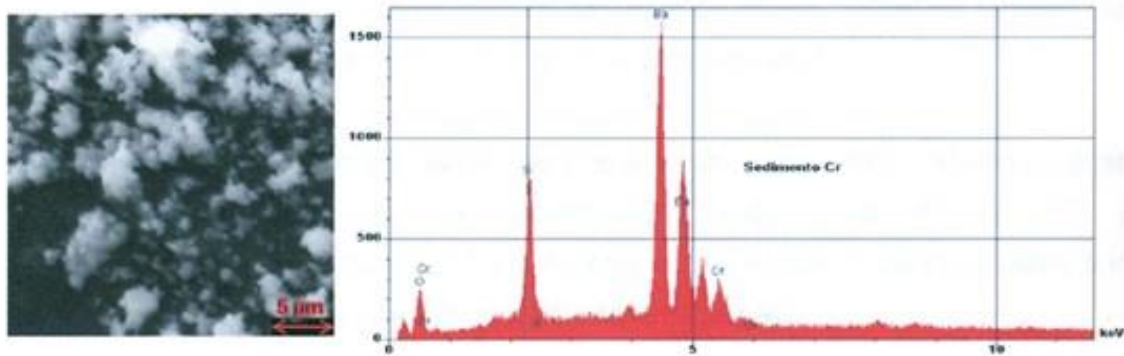


Figura 15. Micrografía y espectro de emisión de Rayos X obtenido para el sedimento de cromado con aumento de 3500X.

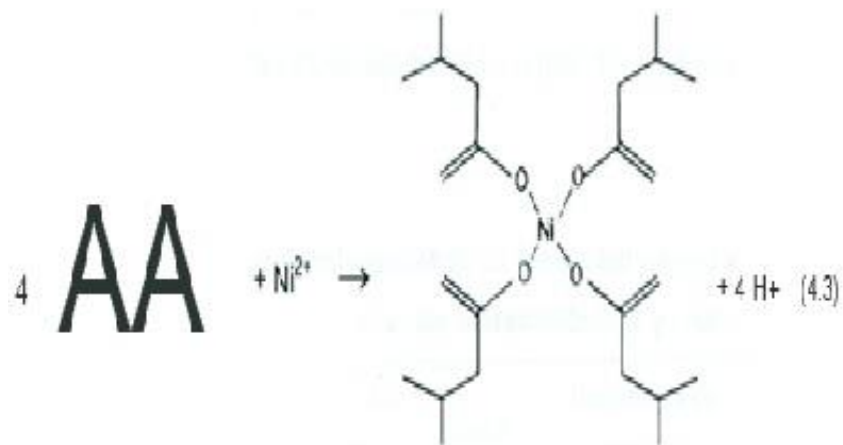
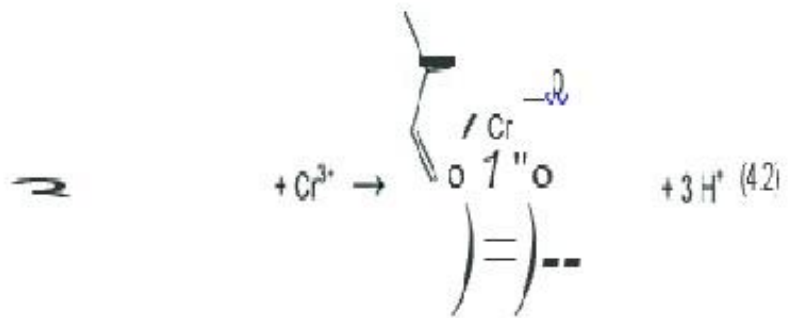
La información obtenida de la caracterización morfológica, particularmente el tamaño de partícula, proporcionó información útil en el diseño y construcción del reactor apropiado para la recuperación de cromo y níquel a partir de estos residuos. De acuerdo a ello, se seleccionó el material del soporte con el tamaño de poro necesario para asegurar el contacto o modo de fluir de los gases (agentes extractantes) en el interior del reactor y de esta forma conseguir una mezcla correcta entre las partículas de sedimento y los gases.

4.2 Metales a recuperar a partir de los sedimentos de cromado y niquelado

La composición química de los sedimentos realizada en la caracterización, constituye un punto de partida en la realización las siguientes etapas de análisis de los sedimentos, ya que a partir de ello se estableció, en base a su concentración, que pudiera existir un potencial alto de recuperación de los metales presentes en estos residuos.

Debido a las concentraciones determinadas de cromo y níquel en los sedimentos (26 810 mg Kg⁻¹ y 889 100 mg Kg respectivamente se realizó la extracción de estos dos metales a partir de estos residuos. Como se mencionó anteriormente (ver sección 4.1.2) estas concentraciones se encuentran en niveles en los que resulta viable la aplicación de la tecnología extracción gaseosa para su recuperación ya que a partir de concentraciones mucho más bajas de estos dos metales en otro tipo de residuos (20 573 ppm de níquel y 26 841 ppm de cromo se ha logrado una recuperación exitosa de 63.9% y 48.2% respectivamente.

A continuación, se enlistan las reacciones que tendrán lugar en la extracción gaseosa de cromo y níquel utilizando acetilacetona y metilisobutilcetona para su extracción esto de acuerdo a lo revisado anteriormente en el capítulo 11 del presente trabajo.



4.3 Resultados del diseño de experimentos para la remoción de cromo y níquel

La experimentación realizada fue con base un diseño experimental factorial 23, donde se evaluó el efecto de los factores: Temperatura de extracción, Volumen de agente extractante y Peso de muestra, sobre el Porcentaje de remoción de metal. Se realizó un diseño experimental para cada uno de los metales utilizando dos agentes extractantes distintos, acetilacetona y metilisobutilcetona. A continuación, se reportan las condiciones de operación del reactor empleadas para completar tal experimentación, así como las fórmulas empleadas para el cálculo de la remoción del metal.

Temperaturas de extracción

En el capítulo anterior se revisó que la temperatura de extracción a emplear corresponde a la temperatura de volatilización del producto esperado, en la Tabla VIII se reportan las temperaturas empleadas en el proceso de extracción de cromo y níquel.

Tabla VIII. Temperaturas de volatilización de los agentes extractantes y del producto metálico de la extracción utilizando metilisobutilcetona y acetilacetona.

Agente extractante	Temperatura de volatilización (ebullición), T1	Metal a recuperar	Temperatura de volatilización (extracción), T2	Producto esperado
Acetilacetona	140 OC	Ni	146-280 OC (2)	Ni(acac)2
		Cr	150-230 OC (1)	Cr(acach
Metilisobutilcetona	118 OC	Ni	146-280 O C	
		Ni(mibc)4 Cr	150-230 O C	
		Cr(mibc)s		

Composición de muestras sintéticas

Para el diseño de experimentos que involucra la extracción de níquel se utilizó cloruro de níquel (NiCl2) y óxido de cromo (111) (Cr2O3) para el caso de la extracción de cromo. Estas sales metálicas fueron seleccionadas, debido a que se trata de compuestos en donde la única especie metálica corresponde al níquel y al cromo respectivamente. Lo anterior con objeto de minimizar las posibles

interferencias que pudiera representar la existencia de algún otro metal en el sólido a tratar. El peso de las muestras sintéticas fue determinado de acuerdo al compuesto y verificando el volumen ocupado dentro del reactor, es decir, con la precaución de no saturarlo.

Volumen de agente extractante

De acuerdo a la capacidad del recipiente contenedor del agente extractante, recipiente (A) y con la intención de establecer una posible influencia del factor volumen de agente extractante sobre la variable de respuesta, dicho factor fue empleado en un nivel máximo de 20 ml y un nivel mínimo de 10 ml, tanto para metilisobutilcetona como acetilacetona.

En la Tabla IX se enlista el conjunto de factores estudiados con sus respectivos niveles para la extracción de cromo y níquel en muestras sintéticas.

Tabla IX. Factores investigados en el diseño de experimentos 2^3 para el proceso de extracción gaseosa de metales.

Factores		Niveles	
		Máximo	Mínimo
A	Volumen de agente extractante (ml)	20	10
B	Peso de muestra sólida (g)	Níquel	2
		Cromo	1
e	Temperatura de volatilización (oC)	Níquel	146
		Cromo	150

Al tener tres factores con dos niveles cada uno, se establecen corridas experimentales de 8 tratamientos para cada metal con su respectivo agente extractante.

En la Tabla X de la página 59, se muestra la combinación de cada uno de los factores con sus niveles, para cada uno de los metales a extraer (cromo y níquel), los cuales fueron realizados de manera aleatoria.

Cálculo de remoción de cromo y níquel

Una vez realizadas las corridas experimentales y con el objetivo de cuantificar el metal extraído, se realizó un análisis de la muestra alimentada (sólido) para determinar la cantidad de metal presente antes y después del tratamiento con los distintos agentes extractantes, esto mediante ICP. Lo cual permitió determinar un porcentaje de remoción mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

En donde C_i es la cantidad inicial de metal en la muestra y C_f es la cantidad de metal presente en la muestra después de la extracción, ambas en miligramos.

Los porcentajes obtenidos para la remoción de níquel y cromo se enlistan en las secciones 4.3.1 y 4.3.2 respectivamente. Estos datos fueron analizados mediante el programa MINITAB Release 14 Statistical Software, para estudiar los efectos de los factores (parámetros de extracción: Peso de la muestra, Volumen de agente extractante y Temperatura de extracción), sobre la variable de respuesta (Porcentaje de Remoción de metal), por lo que en las secciones siguientes se presentan y discuten algunos de los gráficos obtenidos mediante el uso de este software para efectos de completar tal estudio.

Nota: Los gráficos se presentan de forma tal que sean apreciable los atributos que se están estudiando.

Tabla X. Experimentos realizados en el diseño de experimentos 2³ para la extracción gaseosa de níquel y cromo.

Metal	Solvente	No. Experimento	Peso de muestra (g)	Volumen de solvente (ml)	Temperatura de extracción (°C)
Ni	Metilisobutilcetona (mibc)		2	10	146
		2	2	10	280
		3	2	20	146
		4	2	20	280
		5	3	10	146
		6	3	10	280
		7	3	20	146
		8	3	20	280
	Acetilacetona (acac)	9	2	10	146
		10	2	10	280
		11	2	20	146
		12	2	20	280
		13	3	10	146
		14	3	10	280
		15	3	20	146
		16	3	20	280
Cr	Metilisobutilcetona (mibc)			10	150
		2		10	230
		3	1	20	150
		4	1	20	230
		5	2	10	150
		6	2	10	230
		7	2	20	150
		8	2	20	230
	Acetilacetona (acac)	9		10	150
		10	1	10	230
		11		20	150
		12		20	230
		13	2	10	150
		14	2	10	230
		15	2	20	150
		16	2	20	230

4.3.1 Resultados para la remoción de níquel

Las Tablas XI y XII muestran los resultados obtenidos para la extracción de níquel a partir de cloruro de níquel (Ni Cl₂) y su tratamiento con los distintos agentes extractantes.

Tabla XI. Resultados obtenidos para la extracción de níquel mediante su tratamiento con metilisobutilcetona.

No. Experimento	Peso de muestra (g)	Volumen de solvente (ml)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de Ni(%)
1	2	10	146	13.58
2	2	10	280	17.19
3	2	20	146	15.28
4	2	20	280	6.58
5	3	10	146	11.48
6	3	10	280	7.97
7	3	20	146	8.60
8	3	20	280	21.25
Media de remoción				12.74

Tabla XII. Resultados obtenidos para la extracción de níquel mediante su tratamiento con acetuconona.

No. Experimento	Peso de muestra (g)	Volumen de solvente (ml)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de Ni(%)
1	2	10	146	17.29
2	2	10	280	7.42
3	2	20	146	6.61
4	2	20	280	6.64
5	3	10	146	6.93
6	3	10	280	9.31
7	3	20	146	11.25
8	3	20	280	24.60
Media de remoción				11.26

Como se mencionó anteriormente el objetivo primordial del diseño de experimentos es determinar cuál de los factores o parámetros de extracción, tiene un efecto de mayor impacto sobre la variable de respuesta: porcentaje de remoción de metal. Esta influencia se puede representar mediante los gráficos de Pareto que utilizan el estadístico de prueba t de student para demostrar, de manera visual, una estimación de los efectos de cada uno de los parámetros o factores y sus combinaciones.

A continuación, se muestran los gráficos para la extracción de níquel con metilisobutilcetona (Figura 16 (a)) y acetilacetona (Figura 16 (b))

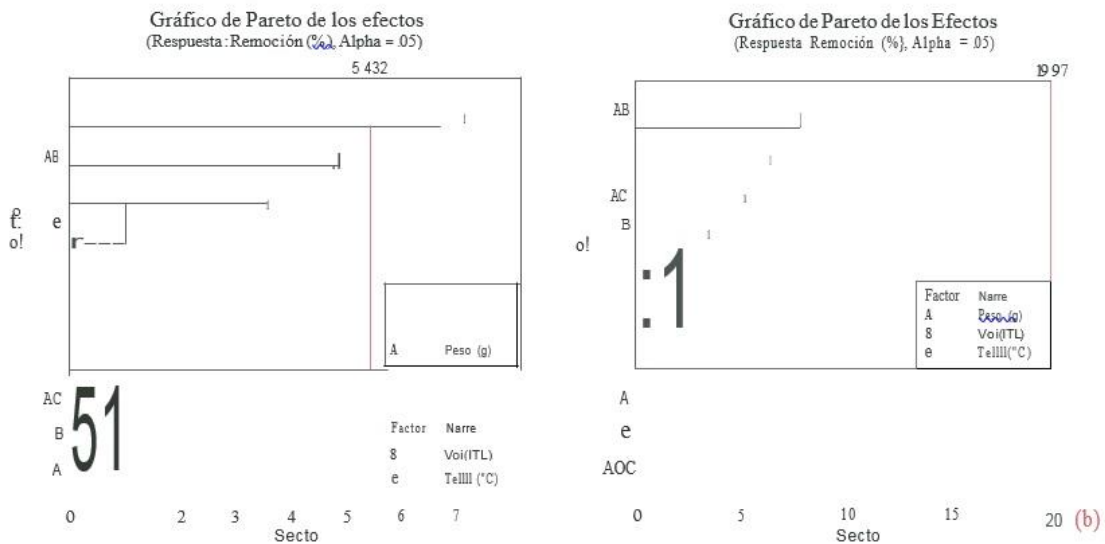


Figura 16. Gráficos de Pareto para la extracción de níquel con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona.

La línea roja que dibujada en los gráficos permite evaluar de forma sencilla, el resultado de esta prueba. Esta línea corresponde al valor crítico $t_{\alpha, v}$, obtenido a partir de una distribución t de student (ver Anexo), donde α corresponder al nivel de significancia, igual a 0.05 y v lo constituyen los grados de libertad asociados al error experimental. Por lo tanto, los efectos (representados en barras) que superen tal línea, son los efectos significativos, es decir, los que tienen una mayor influencia sobre la variable de respuesta.

En el caso de la extracción de níquel con metilisobutilcetona, la combinación de los factores ABC (Peso de muestra*Volumen de agente extractante *Temperatura de extracción) es quien presenta un efecto significativo (mayor a 5.432), sobre la variable de respuesta que corresponde al porcentaje de remoción de níquel. Mientras que para la extracción de níquel con acetilacetona, no existe un efecto significativo de ninguno de los factores o sus posibles combinaciones, debido a que ninguno de los efectos estimados supera el valor crítico, que para este último caso corresponde a 19.97.

Con la idea de aclarar mejor cuáles fuentes de variación son significativas sobre la variable de respuesta, se eliminaron del análisis los efectos de las interacciones que claramente no son significativos, AB, BC y AC, para el caso de la extracción con metilisobutilcetona y todas las interacciones de segundo y tercer orden (AB, BC, AC y ABC), para el caso de la extracción con acetilacetona. Esto para obtener un modelo final en el que mayormente se incluya aquellos términos que sí lo son. Por tanto, se eliminaron las interacciones no significativas de cada uno de los diseños experimentales y se obtuvieron nuevamente los gráficos de Pareto, sin embargo, el resultado obtenido no aumentó la significancia de alguno de los efectos de los factores asociados con la extracción de níquel utilizando ambos agentes extractantes, por lo que el paso siguiente es evaluar los distintos niveles de cada uno de los factores para los cuales la variable de respuesta se mejora.

En la Figura 17, se observan los distintos niveles (máximo y mínimo) para cada uno de los factores involucrados en el proceso de extracción, de forma que nos permita analizar en qué nivel de determinado factor se mejora la respuesta, es decir la remoción de níquel. Los factores están representados mediante una línea recta que se extiende desde su nivel bajo hasta su nivel alto, esto graficado contra la media de remoción del metal (de acuerdo a la media del porcentaje de remoción obtenido) y por separado para cada uno de los agentes extractantes utilizados.

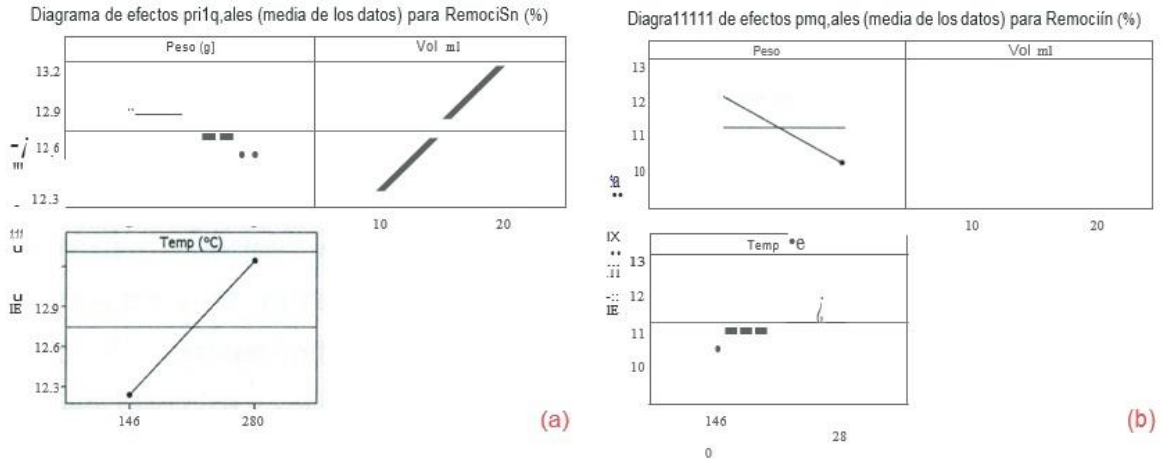


Figura 17. Diagramas de efectos principales en sus distintos niveles (usando la media de los datos) para la remoción de níquel con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona.

En ambos tratamientos (metilisobutilcetona y acetilacetona, Figura 17 (a) y (b) respectivamente), se observa que la mejor respuesta de extracción de níquel, se obtiene cuando se realiza el proceso de extracción en el nivel bajo de peso (2 g) y en el nivel alto de temperatura (280 oc). Sin embargo, en el caso del factor volumen, se obtienen resultados distintos para cada extractante, la mejor respuesta se obtiene al utilizar 20 ml de metilisobutilcetona y 10 ml de acetilacetona.

Para analizar un poco más el comportamiento de los factores y corroborar la mejora de la respuesta, se construyeron gráficos de superficie que modelan el comportamiento de la remoción de metal sobre la región experimental. Estos gráficos son una ayuda visual en la identificación de los puntos donde la superficie toma valores más altos, los cuales corresponden precisamente al tratamiento donde se presenta una mejora de la respuesta, de forma similar a lo obtenido con los diagramas de efectos principales (Figura 16).

En la Figura 18 se presentan los gráficos de superficie de respuesta en donde se evalúan los niveles de los factores y su combinación para la remoción de níquel mediante su tratamiento con metilisobutilcetona . De acuerdo a esta figura, se observa la obtención de un mejor porcentaje de remoción del metal al utilizar el factor peso en el nivel bajo (ver Figura 18 (a)), correspondiente a 2 gramos de muestra. En esta misma figura, para el caso del volumen, la respuesta se mejora al trabajar con su nivel alto (20 ml).

Al evaluar el factor temperatura (ver Figura 18 (b) y (e)), observamos en ambos gráficos que el mejor porcentaje de remoción de metal es alcanzado con tratamientos de 280 oc, manteniéndose persistente la mejor respuesta al trabajar con el peso en su nivel bajo (2g) y volumen en su nivel alto (20 ml).

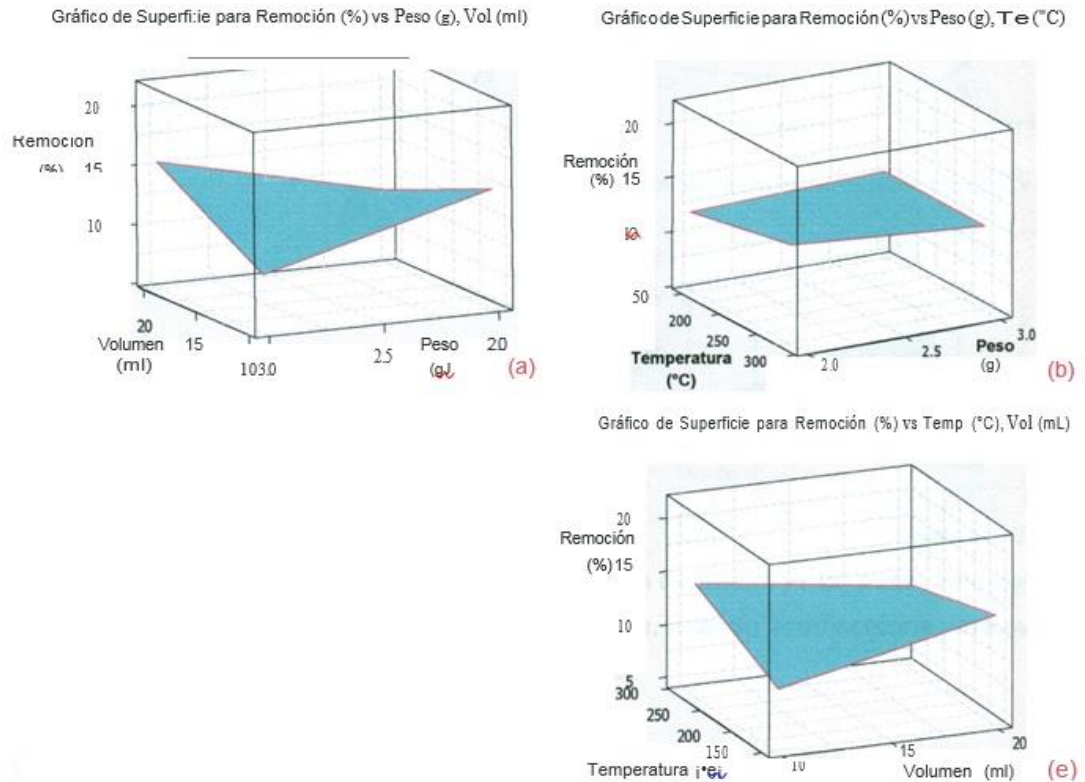


Figura 18. Gráficos de superficie para la remoción de níquel vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando metilisobuticetona para su tratamiento.

Lo anterior fue determinado para la utilización de metilisobutilcetona en la extracción de níquel, a continuación, se presentan los gráficos de superficie de respuesta para la remoción de níquel utilizando acetilacetona en la Figura 19

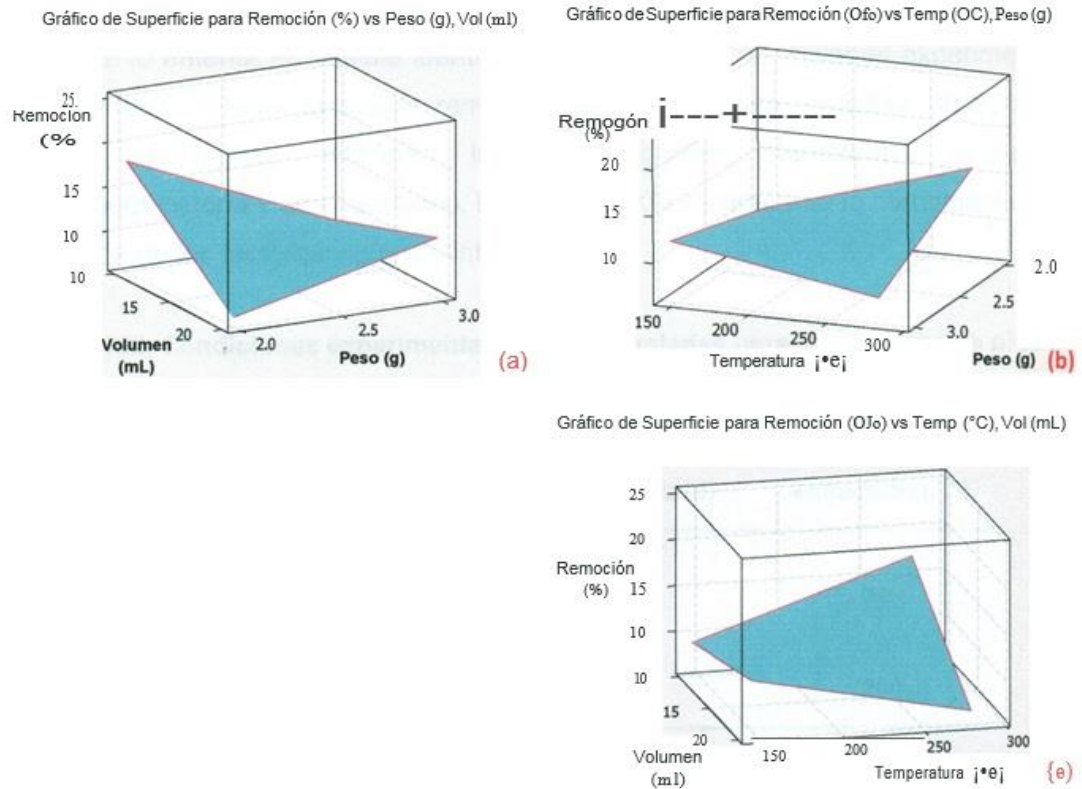


Figura 19. Gráficos de superficie para la remoción de níquel vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando acetilacetona para su tratamiento.

En la Figura 19 (a) se observa que al utilizar el peso en su nivel más bajo (2 g) se tiene un aumento de la respuesta (eje de remoción de metal), en su combinación con el volumen en su nivel más bajo que es igual a 10 ml. Es decir, la combinación de estos dos factores aumenta la mejora de la superficie de respuesta de forma significativa.

Una situación semejante ocurre con las Figura 19 (b) y (e), la superficie de respuesta se ve mejorada con tratamientos al desplazarnos a temperaturas de 280 °C, y su combinación con los niveles más bajos de peso y volumen (2 g y 10 ml, respectivamente).

Mediante lo anterior es posible identificar el conjunto de condiciones experimentales que permiten obtener la mayor remoción de níquel sobre muestras sintéticas de cloruro de níquel, utilizando los dos agentes extractantes propuestos (metilisobutilcetona y acetilacetona). En la Tabla XIII se presenta la combinación más adecuada de los factores y sus distintos niveles:

Tabla XIII. Condiciones experimentales más apropiadas para la remoción de níquel determinadas mediante el diseño de experimentos 2³.

Agente extractante	Volumen (ml)	Peso de muestra (g)	Temperatura de extracción (°C)
Metilisobutilcetona	20	2	280
Acetilacetona	10	2	280

4.3.2 Resultados para la remoción de cromo

En las Tablas XIV y XV se presenta la combinación de los parámetros de extracción estudiados y los respectivos porcentajes de remoción calculados para el conjunto de experimentos realizado a partir de muestras sintéticas de óxido de cromo (Cr₂O₃) y su tratamiento con los agentes extractantes (metilisobutilcetona y acetilacetona).

Tabla XIV. Resultados obtenidos para la extracción de cromo mediante su tratamiento con metilisobutilcetona.

No. Experimento	Peso de muestra (g)	Volumen de solvente (ml)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de Cr (%)
1		10	150	35.58
2		10	230	21.52
3		20	150	27.27
4		20	230	13.77
5	2	10	150	29.78
6	2	10	230	53.56
7	2	20	150	81.59
8	2	20	230	37.22
Media de remoción				37.53

Tabla XV. Resultados obtenidos para la extracción de cromo mediante su tratamiento con acetil cetona.

No. Experimento	Peso de muestra (g)	Volumen de solvente (ml)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de Cr (%)
con acetil cetona.				
1	1	10	150	87.67
2	1	10	230	77.60
3	1	20	150	46.95
4	1	20	230	59.30
5	2	10	150	57.82
6	2	10	230	60.85
7	2	20	150	78.18
8	2	20	230	77.48
Media de remoción				68.23

Ya se ha discutido en la sección anterior, la forma en que los gráficos de Pareto permiten demostrar visualmente cuál de los factores o parámetros de extracción, tiene un efecto de mayor impacto sobre la variable de respuesta, que en este caso corresponde al porcentaje de remoción de cromo. Los resultados obtenidos mediante esta prueba para la remoción de cromo se presentan en la siguiente figura:

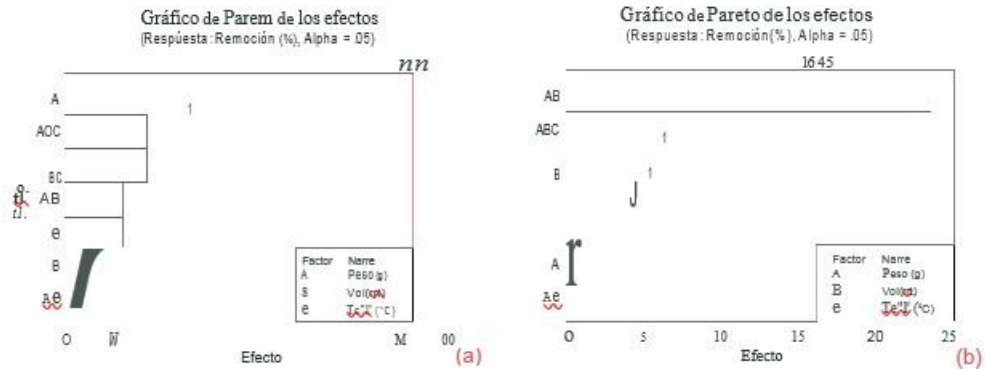


Figura 20. Gráficos de Pareto para la extracción de cromo con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona.

En la figura anterior se tiene que para el caso de la extracción con metilisobutilcetona (Figura 20 (a)), no existen barras que superen el valor crítico $f_{\alpha, v}$ (ver sección 4.3.2). No siendo así para el caso del tratamiento con acetilacetona (Figura 20 (b)), en donde la única barra que supera su valor crítico (>16.45) corresponde a la interacción de los factores AB (Peso*Volumen). Por tanto, tenemos que las interacciones de estos últimos dos factores presentan un efecto significativo en el tratamiento con acetilacetona.

Una vez obtenidos estos diagramas de Pareto y de igual forma que en el estudio de la extracción de níquel, se probó eliminar las interacciones de los factores que no presentan significancia, con el objetivo de refinar el modelo y obtener una idea más clara, de cuáles fuentes de variación pueden presentar mayor significancia sobre la variable de respuesta. Nuevamente la eliminación de las interacciones de segundo y tercer orden (AB, BC, AC y ABC), para el caso de la extracción con metilisobutilcetona y ABC, BC y AC, para el caso de la extracción con acetilacetona, no aumentó la significancia de ninguno de los efectos de los factores asociados con la extracción de cromo. Por lo tanto, se prosiguió con la evaluación de los niveles de cada uno de los factores, para los cuales la variable de respuesta se mejora.

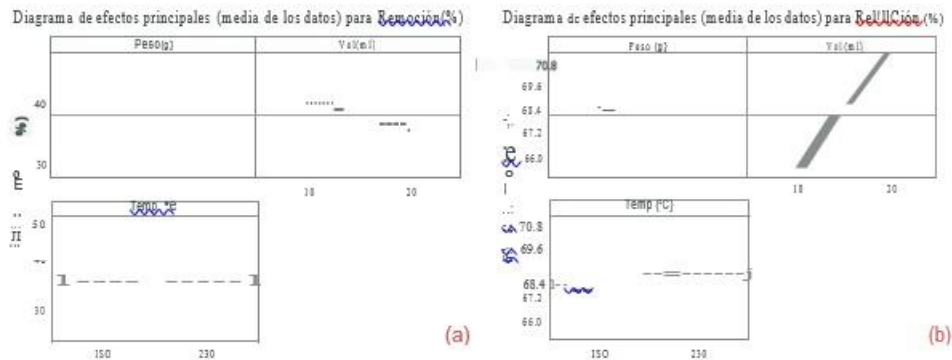


Figura 21. Diagramas de efectos principales en sus distintos niveles (usando la media de los datos) para la remoción de cromo con (a) metilisobutilcetona y (b) acetilacetona.

En la Figura 21 se observan los diagramas de efectos principales, utilizando los distintos niveles (máximo y mínimo) para cada uno de los factores involucrados en el proceso de extracción de cromo, que nos permite evaluar el nivel al que, para determinado factor, se obtiene la mejor la respuesta, es decir el porcentaje de remoción del metal.

Para el caso del tratamiento con metilisobutilcetona (Figura 21 (a)), tenemos que se obtiene un porcentaje mayor de remoción de cromo (media del porcentaje de remoción obtenido) cuando se realiza el proceso de extracción en el nivel más bajo de cada uno de los factores (1 g, 10 ml y 150 oc, para peso, volumen y temperatura respectivamente). Mientras que en la remoción de cromo mediante la utilización acetilacetona (Figura 21 (b)), se obtiene una mejor respuesta de remoción al utilizar el nivel bajo del factor peso (1g), similar a lo obtenido con la metilisobutilcetona, sin embargo, la diferencia se encuentra en la utilización de los factores, volumen y temperatura, en donde es necesario la aplicación de estos factores en sus niveles más altos, correspondientes a 20 ml y 230 oc respectivamente, para los cuales se obtiene un mayor porcentaje de remoción del metal.

La forma de corroborar estos datos es utilizando los gráficos de superficie que modelan el comportamiento de la remoción de metal sobre la región experimental, ya que mediante ellos es posible observar los puntos donde la superficie de respuesta toma valores más altos y los cuales determinan el tratamiento donde se presenta una mejora de la respuesta. A continuación, se presentan los gráficos de superficie para la remoción de cromo y su tratamiento con metilisobutilcetona.

Gráfico de Superficie para Remoción (%) vs Vol (mL), Peso (g)

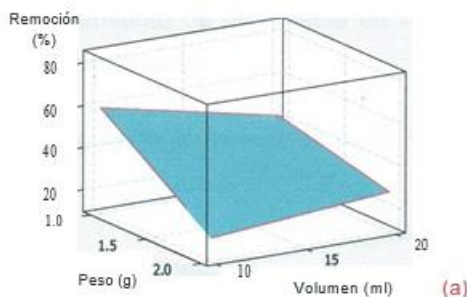


Gráfico de Superficie para Remoción (%) vs Temp (°C), Peso (g)

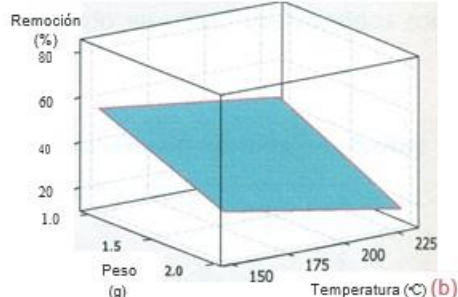


Gráfico de Superficie para Remoción (%) vs Temp (°C), Vol (ml)

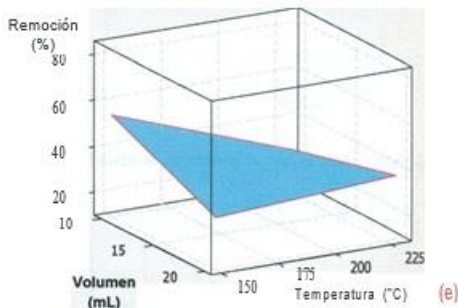


Figura 22. Gráficos de superficie para la remoción de cromo vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (e) temperatura, volumen, usando metilisobuticetona para su tratamiento.

En la Figura 22 (a) se aprecia como mejora la respuesta (remoción del metal), cuando se presenta una combinación de un volumen de 10 ml y 1 g de muestra, es decir al utilizar los niveles bajos de estos dos factores. Cuando analizamos el factor temperatura mediante la figura 22 (b) observamos una diferencia significativa entre utilizar 1 o 2 gramos de muestra, es decir, la respuesta mejora al utilizar el factor peso en su nivel menor (1g) pero con la combinación de temperatura más baja (150 oC). De igual forma esta temperatura se observa como la óptima al mejorar la superficie de respuesta cuando es combinada a su vez con el nivel menor de volumen (10 ml).

A continuación, se evalúan mediante los gráficos de superficie de la Figura 23, el comportamiento de la variable de respuesta cuando se utilizó acetilacetona como agente extractante.

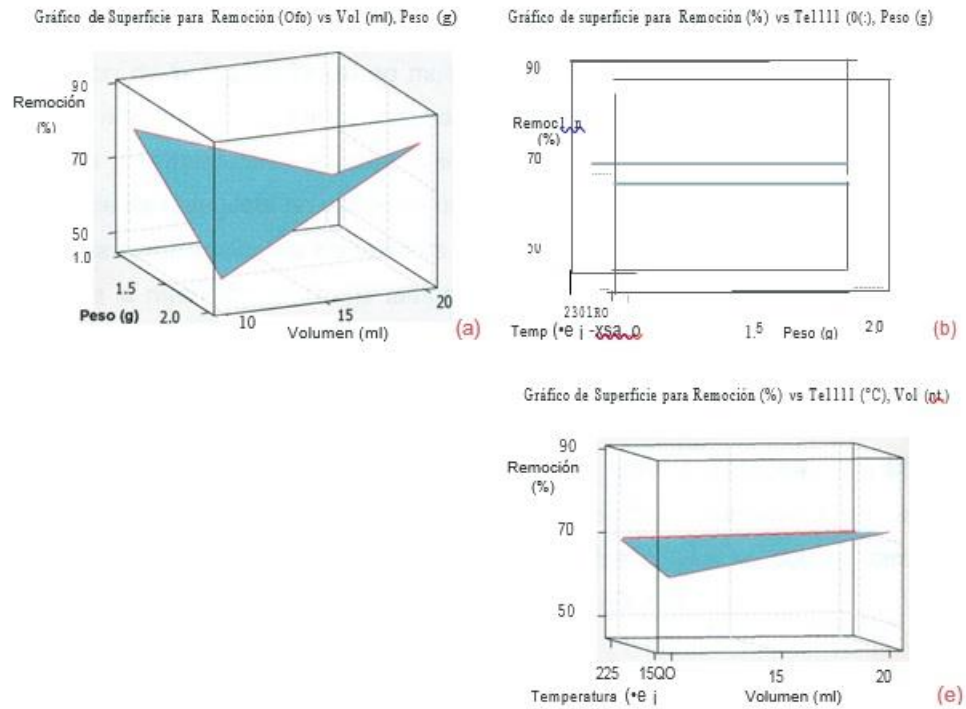


Figura 23. Gráficos de superficie para la remoción de cromo vs (a) peso, volumen, (b) temperatura, peso y (c) temperatura, volumen, usando acetilacetona para su tratamiento.

De acuerdo al diagrama de Pareto de la Figura 20 (b), correspondiente al tratamiento de cromo con acetilacetona, existe un efecto significativo de la combinación de los parámetros de extracción: Peso de muestra y Volumen de agente extractante (AB). Por tanto si observamos la Figura 23 (a), en donde se grafican estos dos parámetros contra la variable de respuesta, se observa que existe una mejora de respuesta (Remoción de metal(%)), al utilizar las combinaciones: 1 g, 10 mL y 2 g 20 ml. Dado que esta interacción es alta, es difícil definir, mediante los gráficos de superficie, cuál de estas dos combinaciones es útil para obtener una mejora en la respuesta, sin embargo, la relación de masa y volumen existente en los dos casos es similar, por tanto podemos decir que el empleo de cualquiera de las dos combinaciones es útil para la remoción del metal.

El gráfico de la Figura 23 (b) no muestra una variación significativa entre usar los niveles máximo y mínimo de cualquiera de los dos factores graficados (Peso de muestra y Temperatura), aunque si se observa de forma cuidadosa, el punto de la superficie de respuesta en donde se muestra con un valor ligeramente más alto es al utilizar la combinación de los factores 1g y 230 oc. La diferencia entre usar 10 o 20 ml para la remoción de cromo tampoco es significativa cuando se combina con el factor temperatura (Figura 23 (e)), sin embargo, la respuesta mejora ligeramente al utilizar la combinación 20 mL y 230°C.

Del conjunto de gráficos de Pareto, diagramas de efectos principales y gráficos de superficie para la extracción de cromo y los distintos tratamientos con agentes extractantes, se concluyen los parámetros para los cuales se obtiene una mejor remoción del metal. Lo anterior se muestra en la Tabla XVI:

Tabla XVI. Condiciones experimentales más apropiadas para la remoción de cromo determinadas mediante el diseño de experimentos 2^3 .

Agente extractante	Volumen (ml)	Peso de muestra (g)	Temperatura de extracción (°C)
Metilisobutilcetona	10	1	150
Acetilacetona	20	1	230

El conjunto de resultados presentado en la sección 4.3 correspondiente al diseño de experimentos realizado en este trabajo, nos ha permitido establecer las condiciones de operación del reactor diseñado para la extracción de cromo y níquel. A partir de estas condiciones, se realizaron las pruebas experimentales que permitieran la remoción de estos dos metales a partir de muestras reales de los sedimentos de cromado y niquelado. En la siguiente sección se muestran estos resultados.

4.4 Remoción de cromo y níquel en muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado.

La obtención de las condiciones de operación más apropiadas para la remoción de cromo y níquel que fueron determinadas en la sección 4.3.1 y 4.3 .2 respectivamente, permitió realizar nuevas pruebas experimentales, para determinar el porcentaje de remoción de metal, esta vez con muestras reales de sedimentos (sedimento de niquelado y sedimento de cromado). En esta sección se presentan y discuten estos resultados.

En las Tablas XVII y XVIII se muestran la combinación de condiciones experimentales y los porcentajes de remoción calculados, de acuerdo a la ecuación 4.5 para cada uno de los metales, utilizando los dos agentes extractantes.

Tabla XVII. Resultados de remoción de níquel a partir de muestra real de sedimento de níquelado.

Agente extractante	Volumen (ml)	Peso de muestra (g)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de níquel (%)
Metilisobutilcetona	10	1	146	22.4891
Acetilacetona	20	1	280	18.9230

Tabla XVIII. Resultados de remoción de cromo a partir de muestra real de sedimento de cromado.

Agente extractante	Volumen (ml)	Peso de muestra (g)	Temperatura de extracción (°C)	Remoción de cromo (%)
Metilisobutilcetona	10	1	150	25.0540
Acetilacetona	20	1	230	38.7806

A manera de evaluar los porcentajes de remoción obtenidos en muestra real con la media de remoción para cada metal, calculada anteriormente en los diseños de experimentos, se construyeron gráficos que permitieran realizar esta comparación con los porcentajes obtenidos a partir de muestras reales. Las Figuras 24 y 25 muestran este comparativo para la remoción de níquel y cromo respectivamente.

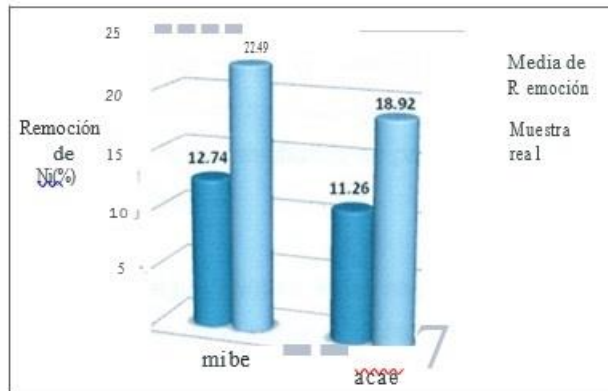


Figura 24. Gráfica comparativa de la media de remoción de níquel y la remoción de este mismo metal en muestra de sedimento de níquelado.

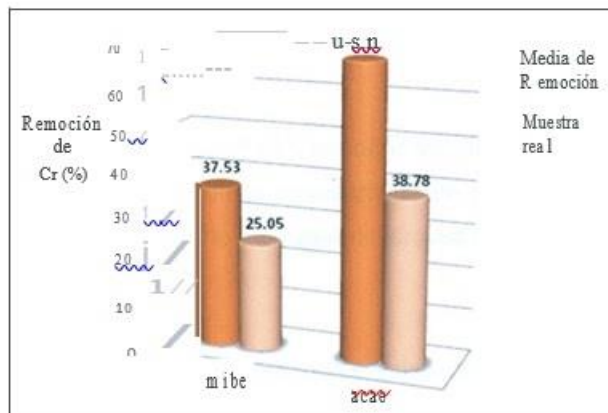


Figura 25. Gráfica comparativa de la media de remoción de cromo y la remoción de este mismo metal en muestra de sedimento de cromado.

En la gráfica correspondiente a la remoción de níquel (Figura 24), podemos comprobar satisfactoriamente que los porcentajes de remoción del metal en la muestra real, se encuentran por arriba de la media de remoción utilizando ambos agentes extractantes. Lo cual significa, que, a partir de la aplicación de las condiciones experimentales, determinadas previamente en el diseño de experimentos con muestras sintéticas, se obtienen resultados mayores a los que se esperaban.

En cuanto al gráfico de remoción de cromo (ver Figura 25) los resultados obtenidos, se muestran por debajo de la media de remoción calculada anteriormente en el diseño de experimentos utilizando los dos agentes extractantes, en la sección 4.6 correspondiente a la discusión de resultados se profundizará a cerca de las posibles razones de este comportamiento.

Con objeto de determinar algún cambio en la estructura cristalina de las muestras reales de sedimento después de la extracción, éstas analizadas mediante la técnica de Difracción de Rayos X después de su tratamiento con los agentes extractantes.

En el caso del sedimento de niquelado, no se presentó un cambio significativo en la estructura cristalina de la muestra, es decir, el difractograma obtenido es equivalente al obtenido antes de su tratamiento (ver sección 4.1.1, Figura 11), en donde la única fase cristalina presente es níquel.

Para el caso del sedimento de cromado, los difractogramas son muy similares entre sí y la diferencia se presenta con la desaparición de la señal de la fase cristalina identificada como sulfato de cromo y potasio deshidratado ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$), presente antes del tratamiento (ver Figura 12).

Esto significa que, a pesar de obtener porcentajes de remoción por debajo de la media de remoción del metal, se puede suponer que el cromo está siendo removido por los agentes extractantes, pero a su vez, la desaparición de la fase cristalina, indica que es posible que exista también una remoción de otros metales como por ejemplo el potasio. Por tanto, puede existir afinidad de los agentes extractantes por otros metales, que interfiere en la remoción de cromo.

4.5 Recuperación de cromo y níquel a partir de los productos de la extracción (solución de complejo metálico)

En las secciones 4.3 a 4.4 se han presentado los resultados de las eficiencias de remoción de cromo y níquel tanto en muestras sintéticas como reales, es decir, se ha realizado un análisis cuantitativo del metal presente en el residuo sólido de la extracción.

Es necesario hacer una cuantificación del metal presente en el producto de la extracción (solución de complejo metálico), lo que correspondería a la solución de agente extractante una vez que se ha hecho pasar en forma de vapor, a través de la matriz de sólido y posteriormente condensado. Sin este análisis el estudio de la recuperación de cromo y níquel en las muestras reales de sedimentos no puede estar completo.

Por tanto, con el producto de la extracción de cromo y níquel (solución de complejo metálico) obtenido del tratamiento de muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado respectivamente, fue llevado a evaporación y posteriormente se trató con ácido nítrico al 5 % para el análisis de metales mediante la técnica de ICP. El interés por conocer el contenido metálico de dichas soluciones es comprobar además de la presencia cromo y níquel, aquellos otros metales que pueden estar siendo extraídos por los agentes extractantes utilizados, al mismo tiempo que los metales bajo estudio. De esta forma se pueden identificar los metales que pueden presentar cierta afinidad por alguno de los agentes extractantes como se presenta en la Tabla XIX.

Tabla XIX. Resultados de extracción de metales en muestras reales de sedimentos determinados mediante ICP.

Muestra	Agente extractante	Metal	Concentración (ppm)
Solución extraída del sedimento de níquelado	Metilisobutilcetona (mibc)	Ca	0.533
		Si	0.344
		B	0.286
		Zn	0.168
		Al	0.161
		Ni	0.139
		Fe	0.139
Solución extraída del sedimento de níquelado	Acetilacetona (acac)	Ni	23.640
		Cu	1.8
		Fe	0.66
		Ca	0.545
		B	0.212
		Zn	0.192
		Si	0.168
		Al	0.162
Solución extraída del sedimento de cromado	Metilisobutilcetona (mibc)	Ni	0.472
		Ca	0.454
		B	0.312
		Al	0.182
		Si	0.178
		Zn	0.163
		Fe	0.121
Cr	< 0.032		
Solución extraída del sedimento de cromado	Acetilacetona (acac)	Ca	0.496
		Cr	0.398
		Si	0.239
		Ni	0.188
		B	0.178
		Al	0.149
		Fe	0.133
Zn	0.133		

En el caso particular de los metales de interés a recuperar en el presente estudio, cromo y el níquel, las concentraciones obtenidas fueron bajas, o incluso por debajo del límite de detección, como fue ella extracción de cromo en metilisobutilcetona.

Sin embargo, no se puede descartar su presencia y esto es tan sólo son un indicativo de que es posible la recuperación de estos metales, a partir del producto de la extracción, que por tratarse de muestras de soluciones de compuestos orgánicos (volátiles) su tratamiento es complejo y posiblemente en la evaporación de las muestras se haya presentado pérdida de masa sin cuantificar.

4.6 Discusión de resultados

Mediante el diseño de experimentos se determinaron las condiciones experimentales para realizar la extracción gaseosa de cromo y níquel sobre muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado respectivamente.

En cuanto a los metales de interés a remover, los resultados obtenidos para la extracción de níquel fueron satisfactorios, debido a que las remociones calculadas al utilizar muestra real del sedimento de niquelado estuvieron por arriba de aquellas calculadas con muestra sintética. Esto no sucedió con los resultados obtenidos para la remoción de cromo y los porcentajes de remoción obtenidos en muestra real de sedimento no superan a los estudios con muestra sintética.

Lo anterior es atribuible a la diferencia que existen entre la composición química de las muestra reales y sintéticas. Para el caso de la extracción de níquel, la proporción de níquel presente en la muestra real, es mayor que la proporción de níquel presente en la sal metálica utilizada como muestra sintética, además de que, en la muestra real, el contenido de otras especies metálicas está muy por debajo de la concentración presente de níquel (889 151 mg Kg⁻¹). Por tanto, al aplicar las condiciones determinadas en el diseño de experimentos para níquel, su remoción se vio mejorada.

En el caso particular de la extracción de cromo, éste fue determinado como uno de los componentes mayoritarios de la muestra real del sedimento de cromado (26 811 mg Kg⁻¹, no obstante, el bario fue determinado en mayor proporción (26 811 mg Kg⁻¹). Así mismo otros elementos químicos acompañan al cromo en la muestra real, además del bario, como estroncio y cobre por lo que esto pudo haber interferido en la remoción del metal.

Así mismo lo anterior se relaciona con la selectividad del agente extractante , es decir, los agentes extractantes empleados en este estudio, acetilacetona y metilisobutilcetona presentan alta afinidad por los metales a extraer, sin embargo como se revisó en la Tabla IV del capítulo 11, dichos agentes extractantes son empleados para la extracción de una variedad de metales, por tanto, no se puede descartar la posibilidad de la formación de otros complejos metálicos , además de los complejos de cromo y níquel.

De igual forma, la selectividad térmica se pudo haber disminuido ante la presencia de otros metales, esto debido a que posiblemente las temperaturas de volatilización de otros complejos de metales, presentes en la muestra real, pueden encontrarse en un rango muy cercano o inferior al rango de temperatura de volatilización de los complejos de interés. Esto fue comprobado al estudiar el contenido metálico del producto obtenido en donde se detectaron metales como calcio, silicio, aluminio y zinc principalmente (ver Tabla XIX).

Si se compara la remoción de metal obtenida entre ambos metales, se observa una mayor afinidad del níquel por los dos agentes extractantes empleados, esto atribuido a la nula competencia de otros metales presentes en la muestra real y a la alta concentración de metal en dicha muestra, como se discutió anteriormente. Sin embargo, a pesar de que los porcentajes de remoción de cromo mediante la aplicación de esta técnica, son comparables con estudios realizados por otros autores (4 • 5). A continuación, una Tabla con dicha comparación.

Tabla XX. Comparación de tecnologías de recuperación de cromo y níquel mediante la aplicación de extracción gaseosa.

Metal	Agente extractante	Remoción (%)	Material investigado	Referencia
Ni	acac	63.90	Cenizas de incinerador	Allimann et al. ⁽⁴⁾
	acac	18.92	Sedimento de níquelado	Este trabajo
	mibc	22.49	Sedimento de níquelado	Este trabajo
Cr	acac	48.20	Óxido de cromo (111)	Potgieter et al. ⁽⁵⁾
	acac	38.78	Sedimento de cromado	Este trabajo
		68.23	Óxido de cromo (111)	Este trabajo
	mibc	25.05	Sedimento de cromado	Este trabajo
		37.53	Óxido de cromo (111)	Este trabajo

La realización de este comparativo es importante, debido a que en este estudio se evaluó la extracción gaseosa de cromo y níquel utilizando acetilacetona, pero también un segundo agente extractante que es la metilisobutilcetona. La utilización de este último reactivo no ha sido reportada para la extracción de metales en fase gaseosa, sin embargo, los porcentajes de remoción obtenidos son interesantes.

Las diferentes eficiencias se basan en las distintas especies químicas, esto es, la extracción de níquel reportada en la literatura (4), se realiza a partir de muestras sintéticas de sulfato de níquel (NiSO_4), mientras que las muestras sintéticas empleadas en este trabajo están constituidas de cloruro de níquel (NiCl_2). Lo mismo ocurre en el caso de la extracción de cromo, en donde la recuperación obtenida en otros estudios (5) se realiza a partir de muestras sintéticas como óxido de cromo (111) (Cr_2O_3), mismo compuesto químico empleado como muestra sintética en este trabajo y a partir del cual se obtuvo un mayor porcentaje de remoción de cromo (ver Tabla XVIII).

Independientemente de la matriz sólida que se trate, la composición química de cada material resulta el aspecto más relevante en el proceso de extracción gas-sólido, en donde la selectividad del metal a extraer le confiere complejidad al proceso.

Las especies químicas que acompañan al metal de interés a remover pueden disminuir de manera significativa la selectividad química y térmica del agente extractante disminuyendo así el porcentaje de remoción del metal.

Se puede considerar que los resultados obtenidos mediante la extracción gaseosa de cromo y níquel, sobre sedimentos generados en la industria de la Galvanoplastia, resulta una opción atractiva para el tratamiento de este tipo de residuos y más aún cuando se compara con otra tecnología de recuperación, como la extracción ácida en fase líquida en donde el mayor porcentaje de recuperación para cromo es de 5.7 % (5)

Por otro lado, existen factores no considerados en el diseño del reactor, que podrían ser importantes para mejorar las eficiencias de remoción obtenidas en este trabajo, como por ejemplo la estequiometría de la reacción, que al definirse permite conocer el volumen necesario a reaccionar con el metal a extraer.

Esto quiere decir que las condiciones determinadas como las más apropiadas para la extracción de cromo y níquel, mediante el diseño de experimentos, son efectivas al utilizar la combinación de los factores: Peso de la muestra, Volumen de agente extractante y Temperatura de extracción, en sus distintos niveles. Es posible mejorar estas eficiencias de remoción si consideramos el mejoramiento del sistema mediante la evaluación de otros parámetros, como pueden ser el flujo continuo de agente extractante o la utilización de un gas inerte que permita una fluidización del lecho, para un mayor contacto entre la muestra y el agente extractante.

La separación del metal y el agente extractante, aún queda por investigar y constituye una opción atractiva debido a que mediante su aplicación además de revalorizar el metal, el agente extractante puede ser recirculado en el mismo sistema haciéndolo aplicable a la utilización de un reactor del tipo continuo.

Finalmente es de nuestro interés que el presente trabajo sirva como base para la investigación de la tecnología de extracción gaseosa de metales como un método aplicable a las industrias que incluyen procesos de recubrimientos en sus líneas de producción, en la siguiente sección se discute acerca de esto.

4.7 Discusión de la aplicación industrial de la tecnología de extracción gaseosa de metales sobre sedimentos provenientes de la industria de Galvanoplastia

Uno de los objetivos de este trabajo es que la extracción gaseosa de metales sea investigada como una opción al tratamiento de residuos de sedimentos provenientes de empresas con procesos de recubrimientos (Galvanoplastia), para tales fines, se investigó acerca de la generación de este tipo de residuos en empresas con dichos procesos.

Datos proporcionados por una planta ubicada en el estado de Querétaro cuyos productos tienen involucrado procesos de cromado para el acabado final de sus piezas, indican que en el año 2008 generaron más de 1300 tambos de residuos provenientes de su línea de recubrimiento (lo cual incluye a los lodos provenientes de su planta de tratamiento de aguas residuales y a los denominados sedimentos). Si se considera que cada tambo es capaz de contener 350 Kg, se habla de una generación de aproximadamente 455 000 Kg de residuos por año. Lo resaltante de esto es el hecho de que este tipo de residuos son recolectados por otras empresas que se encargaran de su disposición final, lo que genera un costo para este tipo de empresas, es decir, para dicho volumen de residuos constituyó un gasto anual aproximado de \$ 647,500.

Ahora bien, si se considera que el porcentaje de mayor remoción de cromo obtenido para muestras reales de sedimentos de cromado en este trabajo es de casi 38 %, al utilizar acetilacetona para su tratamiento, se puede plantear una hipótesis: si el tipo de residuos a tratar tiene un contenido similar de cromo o níquel que las muestras investigadas en este trabajo, se estaría hablando de una recuperación de 38 Kg de cromo por cada 100 Kg, si se tratara de níquel, aproximadamente 29 Kg de níquel por cada 100 Kg de residuo generado.

Lo anterior es tan sólo una hipótesis debido a que la variación de la composición química del residuo, así como el volumen generado puede ser muy variable de acuerdo a la producción y al tipo de piezas a tratar entre cada línea de recubrimiento y entre cada empresa.

Por lo tanto esta sección está planteada con el único objeto de resaltar indicativos que den una idea de que la extracción gaseosa de metales, empleada en este trabajo, es una opción atractiva para su posterior estudio y una posibilidad para las empresas de Galvanoplastia, para tratar este tipo de residuos antes de ser dispuestos, de forma que se disminuya su volumen, con ello disminuya su toxicidad y como consecuencia el gasto por disposición, además de la ventaja de conseguir la recuperación del metal que pudiera ser nuevamente involucrado en el proceso de recubrimiento .

4.8 Bibliografía

1. Rodríguez, P. C., (1998), Galvanoplastia aplicada: Teoría y práctica, Editorial Alsina, Buenos Aires, Argentina, pp. 6-142.
2. Allimann-Lecourt, C., et al., (2002), Purification of combustion fly ashes using the SERVO Process, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, pp. 260-266
3. Potgieter, J. H., et al., (2006), An investigation into the feasibility of recovering valuable metals from solid oxide compounds by gas phase extraction in a fluidised bed, Minerals Engineering 19, pp. 140-146.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El alto contenido metálico determinado en la caracterización de muestras de sedimentos de Galvanoplastia, particularmente para procesos de cromado y niquelado, ubica a este tipo de materiales como un recurso importante para la obtención de metales.

Las cantidades de cromo y níquel presentes en estos residuos (26 811 y 889 100 mg Kg-1 respectivamente), permitieron su selección como los metales a recuperar en este trabajo. Partiendo de esto y como innovación tecnológica, se desarrolló un reactor de lecho fijo, que permite recuperar estos dos metales mediante la aplicación de una extracción gaseosa para la formación de complejos metálicos mediante la utilización de acetilacetona y metilisobutilcetona como agentes extractantes.

Con el uso de un diseño de experimentos factorial 2³, se determinaron las condiciones de operación del reactor que proporcionaran una mayor remoción de metal.

En el caso de la remoción de níquel, los mejores porcentajes de remoción se obtienen al utilizar 2 g de muestra y una temperatura de extracción de 280°C. Cuando se utiliza metilisobutilcetona para su tratamiento, la remoción del metal se ve mejorada al utilizar un volumen de 20 ml, mientras que para el caso del tratamiento con acetilacetona, el volumen que resultó más adecuado fue el de 10 ml.

Para la recuperación de cromo, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron al utilizar 1 g de muestra, pero las temperaturas de extracción y volumen de reactivo, varían dependiendo del agente extractante. Al emplear metilisobutilcetona en la extracción de níquel fue necesario utilizar 10 ml y 150 oc, pero al utilizar acetilacetona la remoción de cromo se ve mejorada al utilizar 10 ml y 230°C.

De acuerdo a estas condiciones experimentales se realizaron extracciones de cromo y níquel sobre muestras reales de sedimentos de cromado y niquelado respectivamente. Los porcentajes de remoción obtenidos para níquel (22.49 % usando metilisobutilcetona y 18.92 % usando acetilacetona) superaron la media de remoción calculada en el diseño de experimentos para ambos agentes extractantes. Lo anterior no sucedió en el caso del cromo en donde se obtuvieron porcentajes de remoción por debajo de la media (25.05 % usando metilisobutilcetona y 38.78 % usando acetilacetona).

Estos resultados son comparables a los obtenidos en otras investigaciones donde se emplea la extracción gas-sólido como método de recuperación (ver sección 4.6), sin embargo, las matrices de sólido empleado son distintas (especies metálicas de cromo y níquel diferentes) y por tanto los porcentajes de recuperación también lo son.

Así mismo se encuentra el hecho de que existen otros metales presentes en las muestras de sedimentos, que pudieran estar interfiriendo con la selectividad química y térmica para la recuperación de estos dos metales. Por lo tanto la composición química del residuo a tratar, resulta un aspecto relevante en la recuperación de los metales mediante la aplicación de la tecnología que se presenta en este trabajo.

Es importante mencionar que los reactivos empleados para la extracción gaseosa de los metales, son altamente explosivos y tóxicos, por lo que es necesario tomar medidas de precaución en su manejo y control durante la extracción.

Perspectivas

El presente trabajo representa una plataforma importante en la realización de nuevas investigaciones acerca de la formación de complejos metálicos volátiles con ligando como la metilisobutilcetona y la acetilacetona, que permitan la separación de metales en matrices sólidas.

Estas investigaciones pueden estar orientadas a la evaluación de distintas formas de recuperación del metal a partir de dichos complejos metálicos, que permitan la disociación de dicho complejo, de forma que el metal sea recuperado y el agente extractante recirculado.

De igual importancia es el estudio de nuevas variables involucradas en el proceso de extracción, como pueden ser el flujo continuo y la utilización de un gas acarreador, que mejore el contacto entre el sólido y el agente extractante empleado, que podría permitir la obtención de una mejora en la remoción del metal y de acuerdo a ello obtener la optimización del reactor empleado para estos fines.

Así mismo la tecnología de extracción gaseosa que aquí se presenta puede ser investigada para su aplicación en otro tipo de residuos o matrices sólidas de componentes similares (alto contenido metálico) o incluso distinta composición, en donde sea posible establecer un equilibrio gas-sólido para efectos de remoción o limpieza.

Mediante la aplicación de esta tecnología fue posible disminuir la carga metálica contaminante de este tipo de residuos y por tanto su toxicidad y volumen. Esto quiere decir que los estudios posteriores acerca del mejoramiento del reactor investigado en este trabajo, podrían generar una tecnología aplicable por las empresas de Galvanoplastia para tratar este tipo de residuos, disminuir su volumen, toxicidad y gasto por disposición de residuos, además de obtener la recuperación del metal con la posibilidad de reutilizar en sus procesos de recubrimientos.

ANEXOS

Cálculo del valor crítico t para los diagramas de Pareto mediante el software estadístico MINITAB Release 14.

El software MINITAB utiliza el cálculo del error estándar para realizar el Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados, si el error posee uno o más grados de libertad, la línea roja se dibuja a un valor crítico t, que representa (1- al 2) quantil del gráfico de distribución de t de student, de acuerdo a los grados de libertad asociados al error estándar.

Si el error posee cero grados de libertad, MINITAB identifica los efectos importantes realizando el cálculo de un pseudoerror estándar denominado PSE (Pseudo Standard Error), donde el valor criterio de la línea corresponde al valor del margen del error (ME)

$$ME = t * PSE$$

Dónde t es el (1- al 2) quantil del gráfico de distribución de t de student, con grados de libertad igual al número de efectos entre 3.

Para el cálculo del pseudo error estándar (PSE), se asume que la variación de los efectos más pequeños está asociada a un error aleatorio. MINITAB calcula PSE usando el siguiente método:

Cálculo del valor absoluto de los efectos

Cálculo de S, donde S es igual a $1.5 * \text{mediana del valor absoluto de los efectos}$
Cálculo de la mediana de los efectos menores a $2.5 * S$

Cálculo de PSE, igual a 1.5 de la mediana calculada en el paso 3

Por otro lado, la estimación de los efectos de cada factor se realiza de la siguiente manera:

Los efectos son calculados por el software únicamente para dos niveles, la fórmula es la siguiente:

$$\text{Efecto} = \text{Coeficiente} * 2$$

Y a su vez la estimación de los coeficientes se realiza mediante la estimación de los coeficientes de regresión de la población en una ecuación de regresión. Para cada factor, MINITAB calcula k-1 coeficientes, donde k es el número de niveles del factor. Para un modelo factorial completo de dos niveles, las fórmulas de los coeficientes de los factores y sus interacciones son las siguientes:

$$\begin{aligned}\text{Coef A} &= Y_{i..} - y \dots \\ \text{Coef B} &= Y_{i..} - y \dots \\ \text{Coef AB} &= Y_{ii..} - Y_{L..} - Y_{.i.} + y \dots\end{aligned}$$

Donde $Y_{L..}$ = media de y (observaciones) en el nivel más alto del factor A, $y \dots$ = media total de todas las observaciones, $Y_{.i.}$ = media de y en el nivel "más alto del factor B y $Y_{ij..}$ = media estimada de las observaciones del tratamiento.