

Métodos de separación de los elementos metálicos

Saúl Holguín Quiñones
J. M. Daniel Estrada Guerrero
Margarita Chávez Martínez



AM
P156
4.5
6.4

**Métodos
de separación
de los elementos
metálicos**

 **AZCAPOTZALCO**
COSEI BIBLIOTECA

218286
C.B. 2894312

Métodos de separación de los elementos metálicos

Saúl Holguín Quiñones
J. M. Daniel Estrada Guerrero
Margarita Chávez Martínez

 AZCAPOTZALCO
COSEI BIBLIOTECA

2894312

246771

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
CASA ABERTA AL TIEMPO 

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

3908

1

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTORA

Mtra. Mónica de la Garza Malo

SECRETARIO

Lic. Guillermo Ejea Mendoza

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

Lic. Enrique López Aguilar

JEFA DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

Lic. Silvia Lona Perales

UAM
TP156
54.5
146.4

ISBN: en tramite

© UAM-Azcapotzalco
Saúl Holguín Quiñones
J. M. Daniel Estrada Guerrero
Margarita Chávez Martínez

Corrección:
Marisela Juárez Capistrán
Ilustración de Portada:
Consuelo Quiroz Reyes
Diseño de Portada:
Modesto Serrano Ramírez

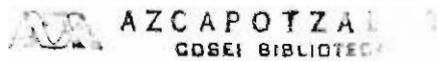
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas
Dcleg. Azcapotzalco, C.P. 02200
México, D.F.

Sección de producción
y distribución editoriales
tel. 5318-9222/9223. Fax 5318-9222

2a. edición, 2000

Impreso en México.

Nuestro profundo agradecimiento a la M. en C. María Teresa
Castañeda Briones por la revisión de esta obra y a la Srita.
Rocío Eguinoa Levety por su encomiable labor mecanográfica



CONTENIDO

3. METODOS DE SEPARACION DE LOS ELEMENTOS METALICOS	73
3.1 Introduucción	75
3.2 Generalidades	76
3.3 Métodos de separación	76
3.3.1 separación por densidad	80
3.3.2 proceso de flotación	80
3.3.3 separación magnética	80
3.3.4 hidrometalúrgia	81
3.4 Pretratamientos	82
3.5 Procesos de aislamiento y purificación de metales	83
3.5.1 Procesos de desplazamiento	94
3.5.2 Electrólisis de sales fundidas	95
3.5.3 Refinación	97
3.5.4 Separación de tierras raras	105
3.5.5 Intercambio iónico	107
3.5.6 Métodos cromatográficos	111
3.5.7 Extracción con disolventes	112
3.6 Ejercicios	115
3.7 Bibliografía	119

3 Métodos de separación de los elementos metálicos

3.1 INTRODUCCION

En general, todos los materiales de manejo cotidiano como el cemento, ladrillo, rocas, aceros, aguas residuales contienen en su composición a la mayoría de los elementos químicos, pero sólo a unos cuantos o a uno de ellos en mayor proporción, y los demás en cantidades minúsculas.

Desde luego, de lo que se trata al beneficiar un mineral para después aislar a un metal es de llevarlo a su forma más pura posible, de acuerdo con el uso que se le destine. Así, se tienen diferentes grados de pureza desde la técnica o industrial hasta la de laboratorio, que puede ser químicamente pura (q.p.), reactivo analítico (r.a.), para análisis cromatográfico (r.c.), para absorción atómica o para espectrometría; en estas últimas aplicaciones, debe reportarse incluso la composición isotópica del elemento en cuestión.

Para lograr los diferentes grados de pureza requeridos, se aplican diversos métodos, y entre mayor sea el grado de pureza, más depurada deberá ser la técnica de separación pero también más caro el producto. De hecho, en la tecnología de separación no hay muchas reglas escritas, sino un gran terreno de aplicación del ingenio para conseguir el fin deseado, con tal de que se empleen los procedimientos más sencillos de modo que se obtengan los metales a precios competitivos.

Los autores manifiestan un agradecimiento a la M. C. Ma. Teresa Castañeda Briones por la exhaustiva revisión de esta obra, así como también a la Srta. Rocío Eguinoa Levety por su encomiable labor mecanográfica.

3.2 GENERALIDADES

Por lo que respecta a la abundancia relativa de los elementos cabe mencionar que más del 80% son metales y el resto no metales. A su vez, los metálicos se subdividen en 5 tipos, de acuerdo a la solubilidad de sus sales en agua y a su posición periódica. Los tipos I y II corresponden a los mismos grupos periódicos; cabe señalar que los cloruros, carbonatos y sulfatos de los metales tipo I son solubles, mientras que en los del tipo II, sólo lo son los cloruros y la epsomita $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$.

Los metales de los tipos III, IV y V son los que se ubican dentro de los bloques d y p, encontrándose los del 3er. tipo principalmente en las formas de óxidos (Cr, Mn, Al, Ga, In, Tl, Sc, Ti, V, Y, Zr, La, Hf, Ta, Ac); los del tipo IV con orbitales d llenos, en forma de sulfuros y algo como óxidos (Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag y los postransicionales del bloque p). Los del tipo V, de potenciales de oxidación bajos y poco reactivos, son los metales nobles (Au, Rh, Pt, Pd, Ir).

3.3 METODOS DE SEPARACION

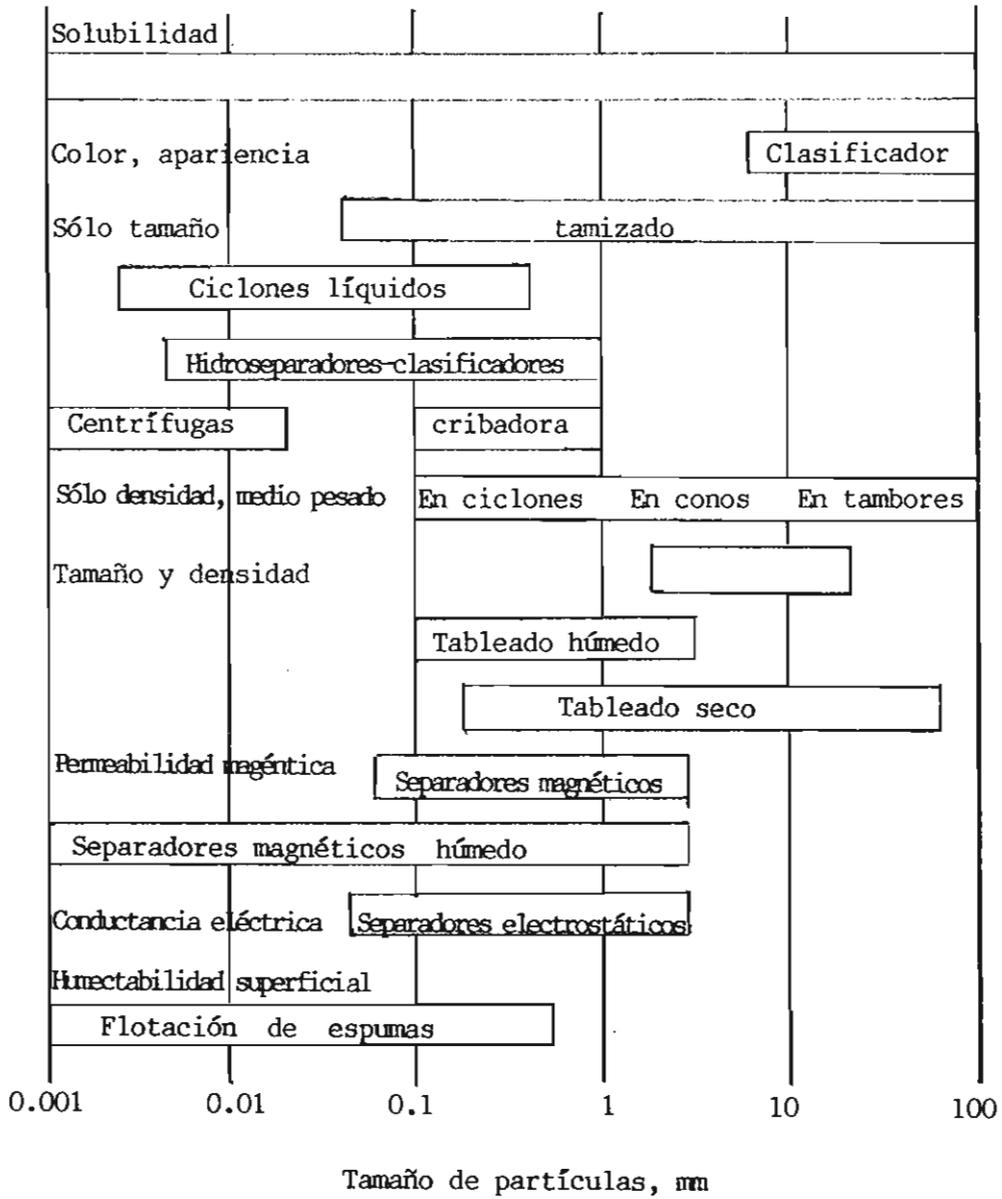
Para obtener menor carga de separación, debe aplicarse la heurística consistente en separar los más abundantes al principio, y dejar las separaciones difíciles al final. También debe considerarse prioritaria la separación de los más peligrosos y corrosivos al principio.

Siguiendo estas reglas, antes de aplicar purificaciones químicas

Tabla 3.2.1

Minerales representativos para algunos metales

Tipo de mineral	Ejemplos
Haluros	NaCl, KCl, AgCl, KCl.MgCl ₂ .6H ₂ O, Agua de mar
Oxidos	Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , TiO ₂ , SnO ₂ , FeO.WO ₃ , Cu ₂ O, ZnO, MnO ₂ , FeO.Cr ₂ O ₃
Sulfuros	Cu ₂ S, MoS ₂ , Ag ₂ S, FeS ₂ , HgS, PbS, NiS, Sb ₂ O ₃ , FeS ₂ .CuS
Carbonatos	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaCO ₃ .MgCO ₃ , FeCO ₃ , PbCO ₃ , SrCO ₃ , ZnCO ₃ , BaCO ₃
Fosfatos	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ .CaF ₂ , LaPO ₄ , CePO ₄
Silicatos	Sc ₂ Si ₂ O ₇ , ZrSiO ₄ , Be ₃ AlSi ₆ O ₁₈ , MgSiO ₃
Metales en estado nativo	Pt, Au, Ag, Cu, Bi, Sb, As, Hg
Sulfatos	CaSO ₄ .2H ₂ O, CuSO ₄ .2Cu(OH) ₂ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , PbSO ₄



3.3.1 Diversas propiedades consideradas en la separación de sólidos a partir de otros sólidos

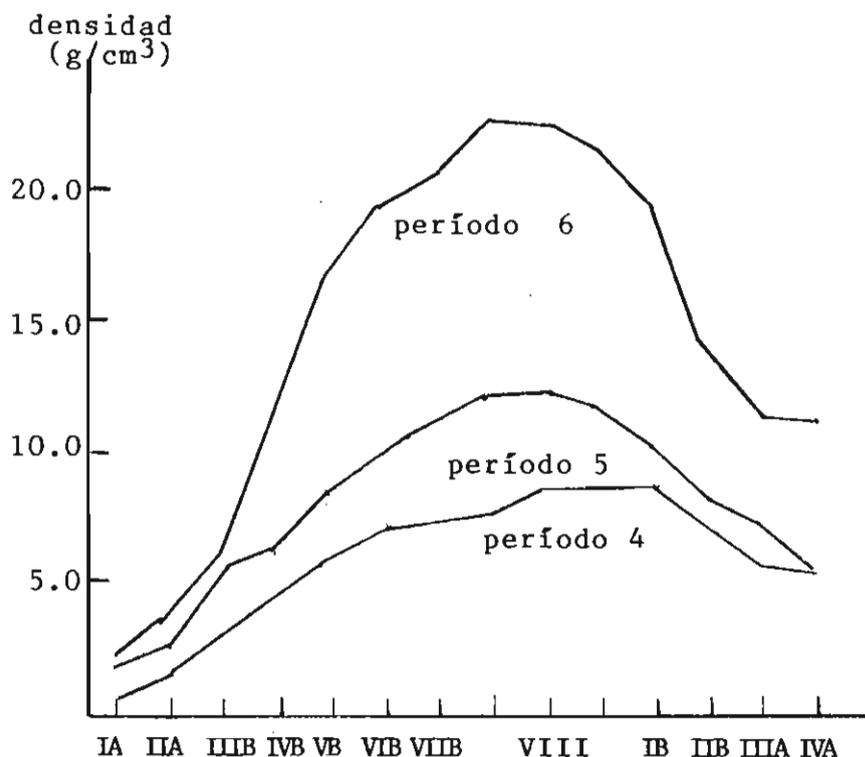


Fig. 3.3.1.1 Variación en la densidad de los elementos de los períodos cuarto, quinto y sexto

micas o procesos físicos finos, como el electrolítico o el reductivo, deben efectuarse las separaciones del material grueso de poco valor (ganga) del mineral o materia prima disponible, de modo tal que se concentre la mena.

Estos métodos de separación de grandes volúmenes de material aprovechan las diferencias existentes entre las propiedades físicas características de los componentes del mineral, como la densidad, la solubilidad, la flotación de espumas y la

atracción magnética

3.3.1 La separación por densidad debe aplicarse cuando las diferencias en la propiedad son apreciables, como en la casiterita, en la cual el mineral denso de óxido estánico se separa del material silíceo de baja densidad ($2-3 \text{ g/cm}^3$) por la acción del chorro de agua sobre el material finamente granulado colocado sobre mesas vibratorias inclinadas y dotadas de ranuras.

3.3.2 El proceso de flotación de espumas debe su eficacia al hecho de que diferentes partículas tienen diferente humectación. Si la solución moja fácilmente a la partícula, se hundirá, de lo contrario, flotará en la espuma superficial.

La mezcla contiene un agente hidrofóbico (por ejemplo etilxantato de potasio), aceite (de pino, de eucalipto, etc.) y agua, y se inyecta aire a la emulsión en agitación, para provocar la espuma.

El control del pH es crítico. El método es particularmente útil, pues al modificar la composición de la emulsión, se logra la separación sucesiva de partículas distintas, como en el caso de los sulfuros de Pb y Zn, que normalmente se encuentran mezclados, se separan con facilidad de esta forma. Algo similar sucede con los sulfuros de Ni, Cu y Fe.

3.3.2 La separación magnética aunque barata, está limitada a algunos metales de transición, en los que sus minerales no presentan diferencias apreciables en densidad y además, se

orientan hacia los imanes, como es el caso de la cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), de la pirolusita (MnO_2) y la separación de wolframita FeMnWO_4 con casiterita SnO_2 . La aplicación del método es sencilla, pues el mineral pulverizado se transporta por banda en la que un rodillo con electromagnetos se encarga de retener y separar el material magnético del resto.

Para minerales con bajo contenido del metal a recuperar, se pueden aplicar procesos hidrometalúrgicos o fusiones alcalinas, y realizar un pretratamiento de purificación antes de efectuar los procesos de reducción para obtener el metal puro.

3.3.4 La hidrometalúrgia se basa en la solubilidad selectiva de algunas menas en soluciones acuosas específicas, para producir una solución concentrada de alguna sal del metal, apropiada para el pretratamiento o directamente para la reducción química o electroquímica.

Ejemplos de operaciones hidrometalúrgicas son **la digestión** de piritas de zincita, de ilmenita FeTiO_3 o de ambligonita $\text{M}_2\text{M}^1\text{PO}_4\text{F}$, (donde M-Li, Na, K, M^1 , Ca, Mg) con ácido sulfúrico diluido para dar los sulfatos respectivos (CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 , CaSO_4 , TiOSO_4 , ...); **la lixiviación** de la argentita Ag_2S , de los sulfuros de níquel NiO , cobalto Co_3O_4 o cobre CuO , o de la pechblenda o uraninita U_3O_8 , con soluciones cianuradas, amoniacaes o carbonatadas en medio oxidante, para obtener los complejos cianurados del metal moderadamente so-

lubles ($\text{Na}|\text{Ag}(\text{CN})_2|$, $4\text{Na}|\text{Au}(\text{CN})_2|$, $|\text{Ni}(\text{CH}_3)_4|\text{SO}_4$) y para disolver el uranio como Na_2UO_4 . También cabe mencionar dentro de este grupo de operaciones de solubilidad selectiva, **la precipitación** de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ del agua de mar agregándole hidróxido de calcio (cal hidratada) y **la digestión** de la bauxita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en medio fuertemente alcalino dentro de auto claves para obtener el aluminato soluble NaAlO_2 .

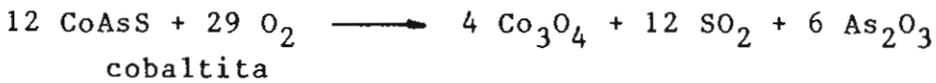
3.4 PRETRATAMIENTOS

Como pretratamientos de purificación posteriores a los métodos físicos ya descritos, pero anteriores al de reducción, de modo que el proceso fino de recuperación del metal presente menor carga de separación y sea más fácil de realizar, se encuentran los procedimientos térmicos de **calcinación**, de **tostación** y de **fusión**.

En los dos primeros, se somete a la mena a la acción del fuego, diferenciándose ambos en que durante la calcinación no se permite aire mientras que en la tostación se le inyecta en exceso.

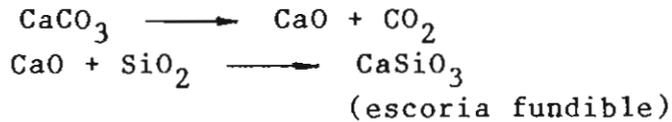
Precisamente en las caleras, la cal viva CaO se obtiene de la piedra caliza CaCO_3 por calcinación, de donde toma su nombre, mientras que las piritas se sujetan típicamente a la tostación para obtener los óxidos metálicos correspondientes:



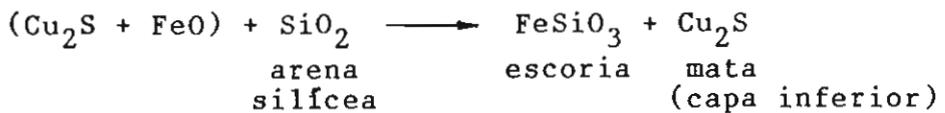


Por último, en el proceso de fusión se aprovecha la propiedad de las mezclas sólidas de bajar su punto de fusión con respecto al de los componentes puros, separándose en el estado líquido una escoria fundible, rica en fundente (cal, arena silícea, ...) y ganga, que se separa fácilmente del resto.

En el caso de impurezas ácidas (sílice), el fundente es la piedra caliza:



mientras que con impurezas alcalinas (óxidos metálicos), el fundente es la arena silícea:



3.5 PROCESOS DE AISLAMIENTO Y PURIFICACION DE METALES

Una vez desprovisto el mineral de la ganga y sometido en su caso a un pretratamiento, como ya se ha descrito, se sujeta

al mineral a procedimientos químicos, electroquímicos o térmicos, para aislar al metal, para posteriormente refinarlo, en caso de que el grado de pureza lo requiere, es decir, para aplicaciones en que la pureza se controla con rigor, por ejemplo, para la fabricación de semiconductores.

Para que el procedimiento electroquímico sea el idóneo en la separación del metal desde el mineral, debe considerarse en primer lugar al aspecto termodinámico para conocer si es posible separar al elemento a partir de la solución electrolítica o de las sales en fusión. En seguida, el factor económico, pues el procedimiento está limitado a costos de electricidad bajos y a equivalentes electroquímicos altos, es decir, a que se obtengan masas considerables del elemento por unidad de carga eléctrica.

En la práctica, el procedimiento electroquímico de reducción a partir de cloruros fundidos, está reservado para los metales más electropositivos (alcalinos, alcalinotérreos) y para el aluminio, pues su grado de pureza comercial lo requiere, aunque presente este último ciertas desventajas, como lo es su bajo peso equivalente.

En orden de importancia, para la extracción de metales a partir de sus óxidos, seguirían los métodos térmicos, dentro de los que destaca el proceso de Goldschmidt o proceso termita o alumotérmico para cuando se requieren condiciones de reducción severas, como es el caso del Cr, del Mn y del Ba, y en el cual el Al se utiliza como agente reductor:

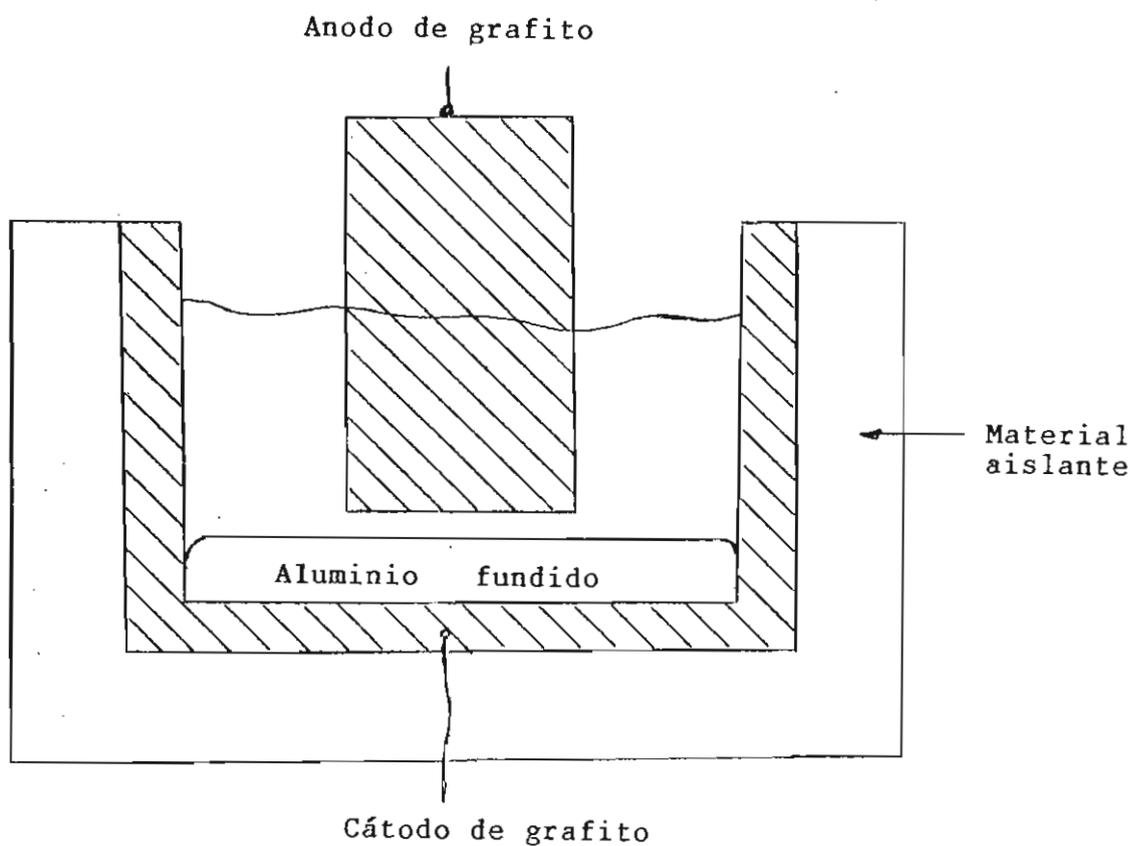


Fig. 3.5.1 Diagrama de una celda
electrolítica para obtener aluminio
a partir de una mezcla fundida a
1000°C de criolita (75%) y bauxita (25%)

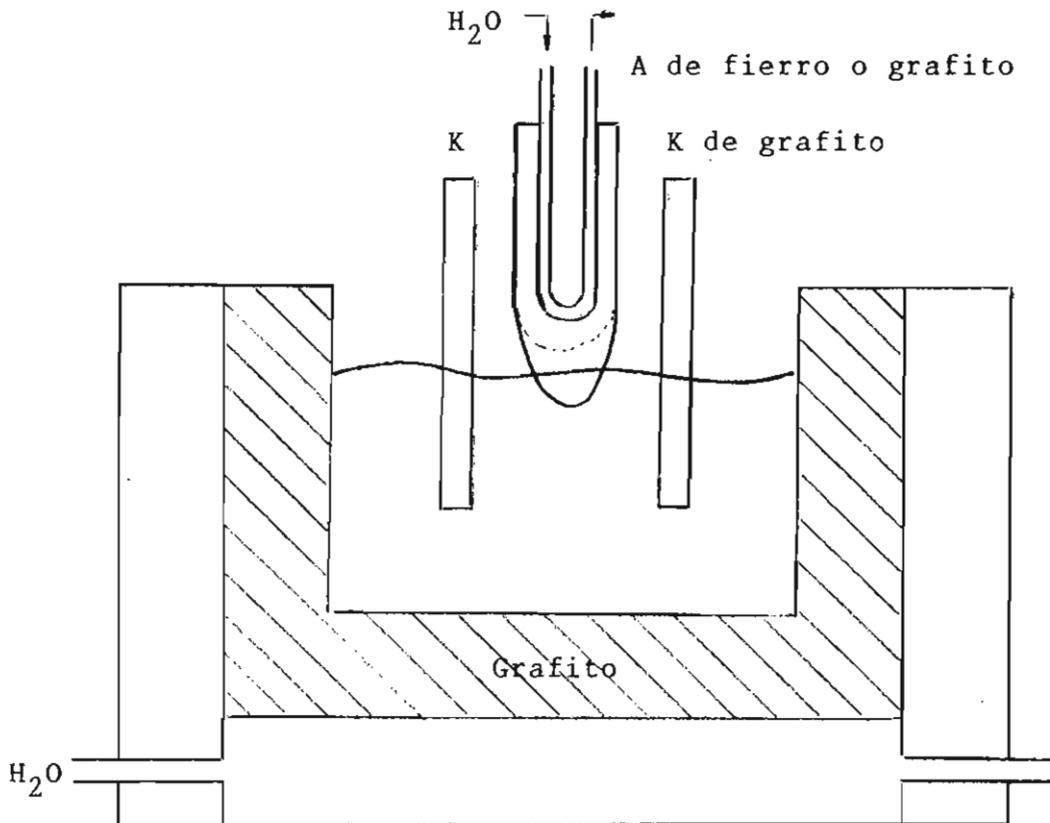


Fig. 3.5.2 **Electrólisis de una mezcla**
fundida a $700^{\circ}C$ de cloruro de calcio
y fluoruro de litio.
La "zanahoria" de calcio se obtiene
en el extremo del cátodo

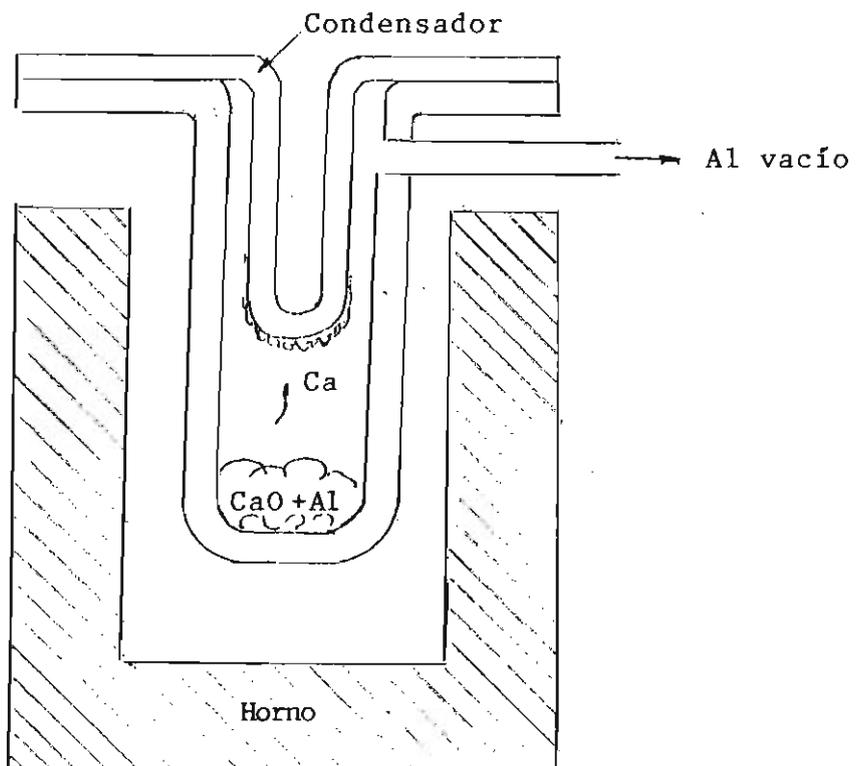


Fig. 3.5.3

Obtención del calcio por el método termita o alumotérmico



Sin embargo, por su importancia comercial, sobresale el método de reducción con carbono, para producir arrabio en los altos hornos, hierro de baja pureza para la fabricación de aceros. Por la parte superior del alto horno se alimentan mineral de hierro, coque y carbonato cálcico, distinguiéndose 3 zonas de reducción: en la primera, que es la más alta pero la de menor temperatura, el producto de la reducción es la magnetita:



El CO_2 formado regresa a monóxido por reacción con el coque, debido a la escasez de oxígeno:



El Fe_3O_4 formado se convierte a óxido ferroso con la zona de temperatura intermedia:



Por último, hasta abajo en donde la temperatura es la mayor, se obtiene el hierro en fusión:



Posteriormente, el hierro impuro (arrabio) se sujeta a procesos de refinación y de control de la composición para obtener los diferentes aceros comerciales.

También cabe mencionar el proceso Kroll de reducción de haluros metálicos por magnesio, sodio o calcio:



Conviene en este punto señalar la importancia de la predicción termodinámica para los procesos de reducción térmica; es decir, analizar la factibilidad de su realización a través (como se hace para otros procesos) del cambio de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura absoluta de reacción, cuya representación se conoce como diagrama de Ellingham.

Desde luego, los óxidos metálicos con mayor ΔG son menos estables, puesto que los procesos espontáneos implican una disminución en esta propiedad termodinámica, de modo que en la figura se observa que la cal es más estable que la magnesia, y esta a su vez que la alúmina, por lo que la cal será un agente reductor potencial para cualquiera de los óxidos metálicos que se ubican por encima de él.

En esta figura también se observa el comportamiento súbitamente reductor del C sobre el Fe a temperaturas cercanas a los 1300 K y mayores, así como también sobre los óxidos de

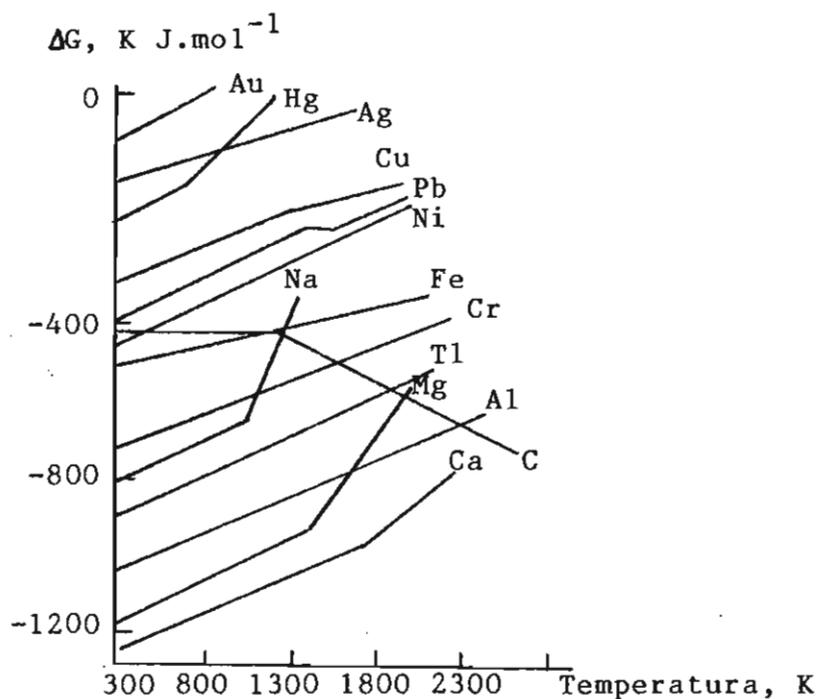


Fig. 3.5.4 Diagrama de Ellingham
para óxidos de algunos metales

cromo, talio y aluminio. También es de señalarse que los óxidos de oro, de plata y de mercurio muestran valores positivos de ΔG , el primero a la temperatura ambiente y los otros dos por arriba de ella, lo que indica que la forma estable del oro en el ambiente es el metal puro, mientras que para los otros dos basta con calentar el óxido para pasar a la forma metálica estable.

En cualquier cruce de líneas, se presenta el equilibrio entre las reacciones respectivas y ningún óxido desplaza al -

otro.

Puesto que el ordenamiento galvánico de los metales se relaciona directamente con el cambio de energía libre de Gibbs para un metal en equilibrio con sus iones a la temperatura estándar (25°C), es de esperarse cierta similitud pero no igualdad de predicciones, de los diagramas de Ellingham respecto a la posición galvánica.

Y esto sucede así por tres razones:

- (a) el diagrama de Ellingham considera a la temperatura como variable, mientras que el ordenamiento galvánico es a temperatura constante.
- (b) El comportamiento al equilibrio de los óxidos metálicos puede diferir considerablemente con respecto al del metal desnudo.
- (c) Nernst considera equilibrios en medios acuosos, mientras que Ellingham no.

Puesto que los metales de los tipos I y II forman halógenuros estables, el diagrama de Ellingham correspondiente indica por ejemplo que la reducción con calcio del cloruro de sodio es una reacción reversible sólo apreciable a altas temperaturas en las que el sodio existe solamente como vapor.

También se puede observar del diagrama de Ellingham para el carbono, que este elemento es un buen agente reductor por

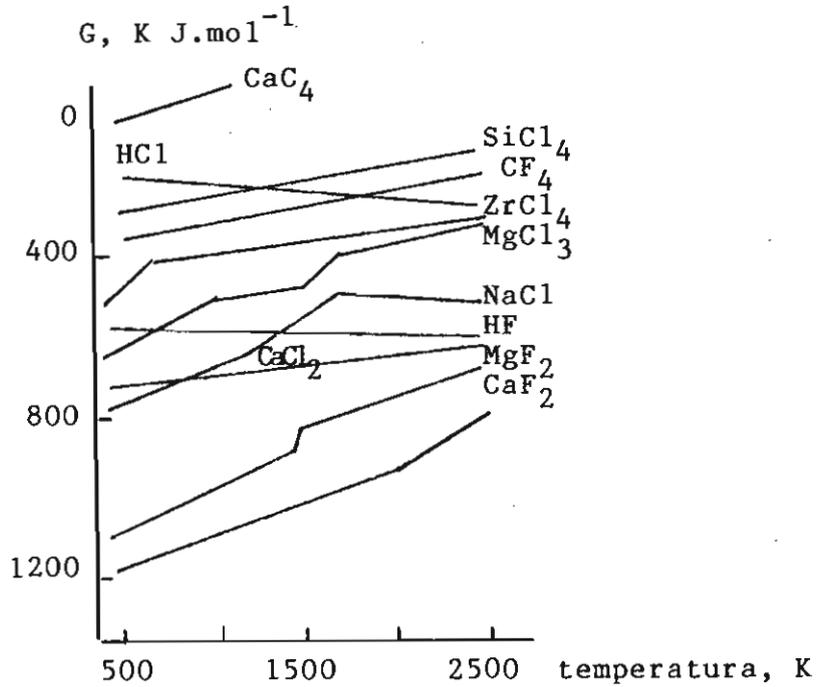


Fig. 3.5.5 Diagramas de Ellingham para algunos haluros

arriba de los 983 K (710°C), en que el monóxido es el compuesto estable, mostrando una pendiente negativa, que le permite el cruce con muchas de las curvas metal-óxido metálico, aunque no en todos los casos sea practicable la reducción por el elemento negro, como por ejemplo con el Al_2O_3 ó con la cal, pues sus equilibrios se ubican en valores de ΔG muy bajos.

La reducción con hidrógeno se limita a algunos metales para los que el carbono no resultaría satisfactorio:

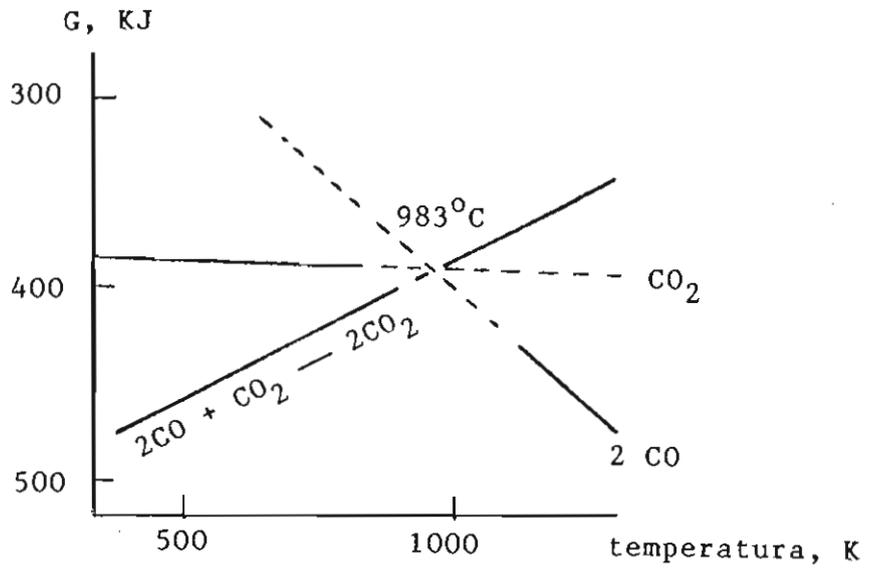
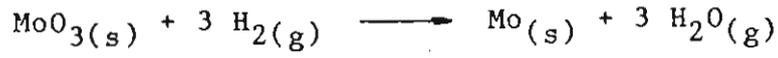
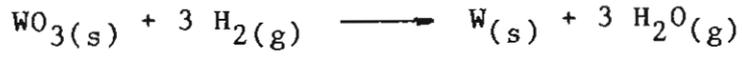
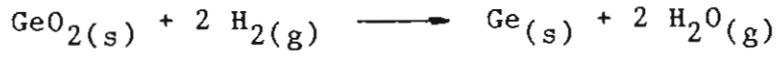


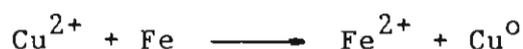
Fig. 3.5.6

Diagrama de Ellingham
para el carbono

3.5.1 Reacciones de desplazamiento

En la serie electroquímica, los elementos menos nobles o activos (como el Zn) desplazan de sus soluciones iónicas a los más nobles o pasivos (como el Cu o la Ag). Si es posible recuperar un elemento valioso reemplazándolo por uno barato, este método es el adecuado. Algunos ejemplos de aplicación son los siguientes:

- a) Obtención de Cu^0 a partir de la lixiviación ácida de pirritas, con chatarra de fierro:



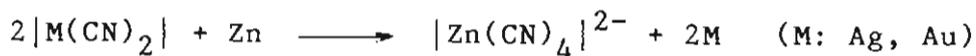
- b) Recuperación de Cd^0 de soluciones obtenidas de menas de zinc, con el propio Zn metálico que posteriormente se recupera por electrólisis:



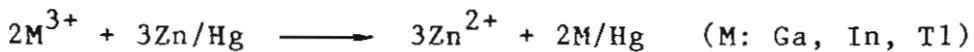
- c) Recuperación de bromo del agua de mar por burbujeo de cloro:



- d) Desplazamiento de Au y Ag presentes en extractos cianurados, con polvo de zinc o alambre de aluminio.



e) El Ga, In y Tl pueden extraerse como amalgama a partir de las soluciones de blenda de Zn, con amalgama de ese mismo metal:



f) Los elementos de la serie del lantano se pueden separar con amalgama de sodio:



Siempre debe preferirse la reducción química a la electrolítica, aunque este último método es comercialmente irremplazable en la obtención de los metales más electropositivos (Gpos. I y IIA); también debe considerarse el costo que involucra mantener en fusión a las sales metálicas para poder recuperar por electrólisis al metal.

3.5.2 Electrólisis de Sales Fundidas

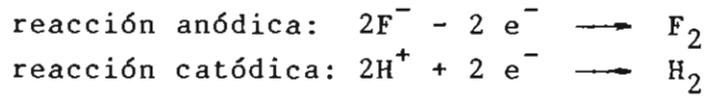
La electrólisis de sales fundidas para la obtención de metales a partir de sus óxidos o de sus halogenuros es una práctica industrial común, que debe considerar los siguientes factores para abatir costos y optimizar la pureza del producto:

1. Costo de energéticos (electricidad, combustibles)
2. Diseño de la célula electrolítica y utilización de diafragmas de separación, para evitar la recombinación.

3. Adición de otras sales para abatir el punto de fusión.
4. Solubilidad del metal reducido en la mezcla salina en fusión.
5. Materiales de construcción, particularmente el anódico, y su interacción con el sistema electrolítico.
6. Reactividad del metal o del elemento liberado con los propios electrodos.
7. La temperatura de fusión y la de electrólisis de la mezcla.

Por ejemplo, por debajo de 870 K el potencial de descomposición del NaCl es más alto que el del CaCl_2 , con el que se mezcla para abatir el punto de fusión del NaCl (1072 K); pero por arriba de 870 K sucede lo contrario. Además, el sodio catódico no es soluble en la masa fundida, por lo cual se puede recuperar limpiamente; pero en el caso del KCl CaCl_2 esto no sucede así. La reactividad del metal puede aminorarse en ocasiones formando aleaciones, típicamente, la amalgama de sodio para recuperar al metal alcalino a partir de sus soluciones acuosas sin liberar hidrógeno, que sería la reacción preferencial de no utilizar cátodo de mercurio.

Otro ejemplo es la obtención del altamente reactivo flúor, por electrólisis de KF en HF anhidro utilizando un ánodo impregnado de grafito que es en donde se produce el halógeno, mientras que en cátodo simplemente se libera hidrógeno:



quedando el K^+ en solución.

3.5.3 Refinación

El metal procedente de las operaciones de reducción aún es impuro, por lo que frecuentemente se le sujeta a procesos de refinación, que pueden ser térmicos o electroquímicos.

Los térmicos se subdividen a su vez en los de fusión, de destilación y de cristalización, dependiendo del metal de que se trate.

Así, el estaño crudo, el plomo y el bismuto, se purifican por fusión, en la que los lingotes del material impuro se sujetan a calentamiento en posición inclinada y manteniendo una temperatura ligeramente superior a la de fusión del metal, que fluye hacia abajo dejando atrás las impurezas. También se utiliza la fusión para eliminar gases indeseables, como SO_2 del cobre y O_2 de la Ag.

Cuando el punto de fusión es relativamente bajo, como en el Zn y Hg, la destilación es el procedimiento de purificación indicado. También, por destilación fraccionada se logra la separación de ciertas mezclas metálicas (Zn-Cd-Pb) y de óxidos de metales nobles (OsO_4 , RuO_4) de los otros metales del grupo del platino en presencia de agentes oxidantes y de $(\text{HfCl}_4)_3(\text{POCl}_3)_2$ y $(\text{ZrCl}_4)_3(\text{POCl}_3)_2$.

2894312

La cristalización fraccionada es un procedimiento de rutina para efectuar separaciones difíciles, como las de los lantanoides a partir de los sulfatos dobles de sodio y potasio; o como al Ir-Pt, mediante hexacloroplatinato e iridato de amonio. Desde luego, el suministro de calor es controlado para alcanzar la cristalización deseada.

Destaca dentro de los procesos de cristalización fraccionada el de refinación por zonas, idóneo para obtener materiales de muy alta pureza, como el Si y el Ge de semiconductores. Pfaum (1952) lo descubrió al pasar repetidamente por un horno delgado una varilla impura de zirconio, en la que las impurezas se retenían en la zona fundida más externa que se movía junto con la varilla al atravesar el horno, dejando un centro de alta pureza. Esta purificación por pasadas sucesivas, que pueden ir desde 20 hasta cientos de ellas, se basa en que los puntos de fusión de las impurezas difieren con respecto al punto de fusión del elemento a purificar, y en que tales impurezas exhiben una difusión preferencial hacia el material fundido, quedándose poco a poco en la fase sólida que recién había sido fundida. En la figura (3.5.3.1) se muestra el método, con una varilla de un material impuro como el Ge, dentro de un calentador circular estrecho. El calentador, que se mueve lentamente hacia un extremo de la varilla, funde una banda del metal. A medida que se mueve el calentador, el metal puro cristaliza de la fundición y las impurezas son arrastradas junto con la zona fundida hasta el extremo de la varilla, de donde se les desecha.

Aún existen otros métodos que utilizan energía térmica, pero

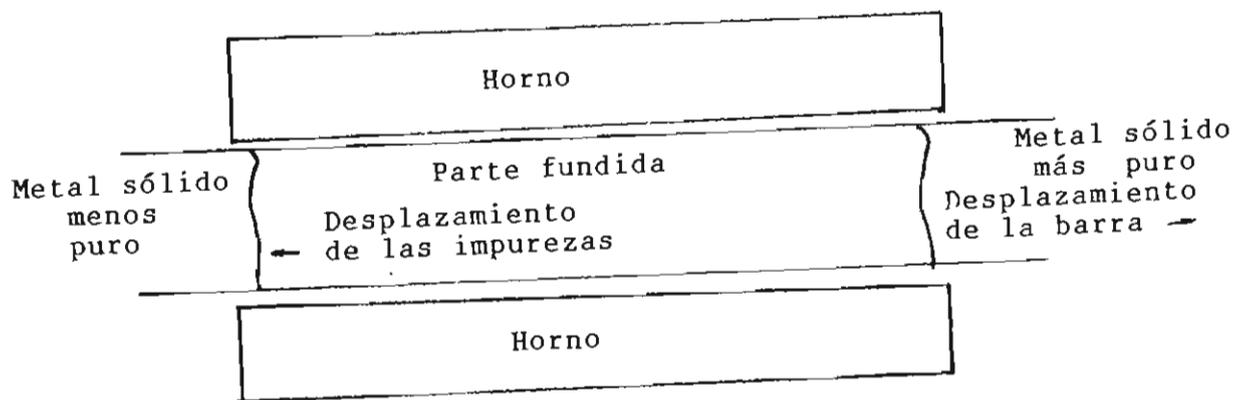
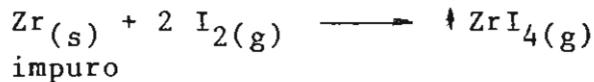


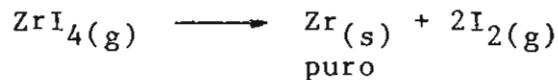
Fig. 3.5.3.1 **Diagrama que ilustra**
el método de fusión por zonas
para purificar metales

combinada con alguna propiedad fisicoquímica de los materiales a separar, tal como la reactividad química o la solubilidad. De este modo, el metal a separar pasa por reacción química a formar un compuesto, el que es descompuesto enseguida al metal y algún subproducto, a una temperatura característica, normalmente elevada. Así, se aplica la refinación oxidativa cuando las impurezas poseen una afinidad mayor por el oxígeno que la del propio metal, por ejemplo, en la refinación del Fe, en que las impurezas de Si, Mn, P y C se eliminan como escorias al burbujear oxígeno, al adicionar cal y ferromanganeso al metal fundido. También es frecuente que se agreguen elementos "depuradores" para eliminar al oxígeno y al nitrógeno disueltos, como por ejemplo, Si, Li y Mg.

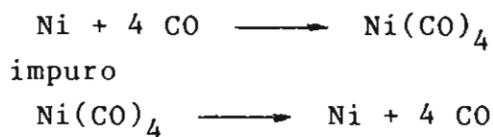
En la purificación del titanio, del lantano y del zirconio, se utiliza el proceso Van Arkel (fig. 3.5.3.2), basado en la descomposición del haluro (yoduro, bromuro) sobre un filamento metálico caliente, sobre el cual se deposita el metal puro (2100-2200°C). Primero se obtiene el yoduro por calentamiento moderado del metal impuro, en vapores de yodo:



que luego se reduce sobre la superficie de un filamento incandescente:



El Ni y Fe de alta pureza se pueden obtener por el método carbonílico, en el cual se hace reaccionar a los metales impuros con monóxido de carbono, para posteriormente sujetar a destilación a los volátiles carbonilos resultantes, los que una vez separados se reducen obteniéndose los metales libres de impurezas y el monóxido, de regreso:



Para purificar V, Ti, Zr y Mo que forman óxidos conductores a alta temperatura y además el metal no se volatiliza a la temperatura de descomposición del óxido, se usa el método de

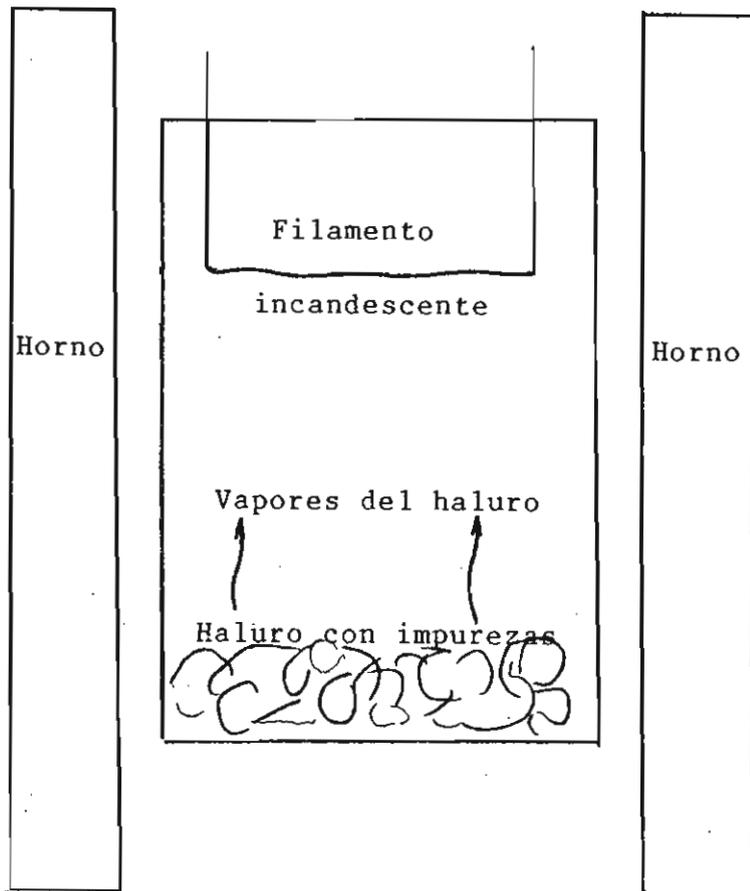


Fig. 3.5.3.2

Diagrama que ilustra el
método de Van Arkel
para purificar metales

sublimación al vacío con arco (proceso Van Bolton), es decir, una fusión progresiva al vacío en un horno de arco eléctrico que provoca la volatilización de las impurezas y del oxígeno disuelto, dejando al metal puro.

La refinación electrolítica de algunos metales de transición tales como el cobre o la plata, y de otros como el bismuto, es una práctica industrial común, aunque presenta la limitación de la preparación de las soluciones iónicas de los metales. Para lograrla con una eficiencia aceptable, se deben controlar los factores clásicos de las depositaciones electrolíticas:

- Temperatura, agitación y composición química del electrolito.
- pH de la solución.
- Potencial de electrodo
- Densidad de corriente.

También intervienen otros factores tales como el diseño de los cátodos y el uso de separadores para evitar la formación de arborescencias que, por causar cortos, disminuyen considerablemente la eficiencia del proceso.

La composición del electrolito y el control del pH influyen considerablemente en la codepositación; así, a partir de una solución de sulfatos es imposible depositar latón electrolíticamente, pero sí refinar cobre a partir de cobre blister, o cobre de fundición. El cobre y el bismuto pueden separarse en solución cianurada, pues el ion cúprico se acompleja

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, aumentando su potencial de descomposición, por lo que sólo el bismuto se deposita.

Si bien, como lo indica la ecuación de Nernst ($E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a M^{n+}$), la depositación de un metal determinado a partir de sus iones en solución acuosa, ocurre a un potencial característico E , relacionado con su potencial normal E° mediante características de la solución, esto no significa que el control de la depositación se logre exclusivamente con voltaje, pues si se aplica un potencial en exceso a la cuba electrolítica, esto se traduce en una depositación más rápida pero de características adherentes pobres, junto con una disipación energética en forma de calor.

Así, en una solución que contenga sulfatos de cobre y de Zn, se depositará cobre exclusivamente sobre el cátodo, aunque se aumenta el potencial o se disminuya, pues la diferencia en potenciales de depositación entre esos dos metales es mayor de 0.25 V. Sin embargo, en solución sólida el Cu y el Zn se llevan bien (latón).

Por un argumento similar, el método electrolítico no es idóneo para purificar una mezcla Pb-Ni-Sn a partir de sus cloruros en solución, pues sus potenciales de depositación son cercanos entre sí, lo que implica codepositación catódica; en contraparte, el Pb y el Sn no se mezclan bien al estado sólido, aunque forman un eutéctico.

Debe notarse, sin embargo, que durante el análisis electrolítico de latones conteniendo impurezas de plomo, el cobre se

Tabla 3.5.3.1

Potencial de electrodo de algunos metales

Potencial de electrodo .	Metal
-3.04	Li
-2.92	K
-2.90	Ba
-2.89	Sr
-2.87	Ca
-2.7	Na
-2.37	Mg
-1.7	Be
-1.66	Al
-1.2	Mn
-0.95	Ti
-0.76	Zn
-0.74	Cr
-0.44	Fe
-0.25	Ni
-0.14	Sn
-0.13	Pb
+0.32	Bi
+0.34	Cu
+0.80	Ag
+0.85	Hg
+1.20	Pt
+1.50	Au

se deposita en el cátodo, pero el plomo en el ánodo, como PbO_2 , a partir de una solución de nitratos. Como se anotó, el Zn permanece en solución.

También cabe aclarar que los lodos de las refinaciones electrolíticas son valiosos, pues contienen elementos altamente comerciales; una composición típica de lodo anódico de cobre blister es la siguiente:

	Cu	Se	Ag	Te	Au	Pb	Sb	As	Ni	SO_4^{2-}
% peso	40	22	10	3.7	2.5	2	0.2	0.1	0.04	6.2

lo que hace que sea una fuente valiosa de Se, Te, Au y Ag.

3.5.4 Separación de tierras raras

Los elementos de la 2ª y 3ª series de transición internas (lantánidos y actínidos), con electrones diferenciadores en los niveles energéticos 4f y 5f respectivamente, presentan como característica química relevante su semejanza (por cada serie). Pero también la contracción lantánida, es decir, la disminución regular de los radios atómico y iónico de estos elementos con el aumento en el número atómico, que se da por una influencia nuclear sucesivamente mayor, los hace similares a los elementos del 5º período. Así, a pesar de existir 32 elementos de diferencia entre el Hf y Zr, ambos elementos tienen aproximadamente el mismo radio y propiedades químicas muy parecidas, lo que los hace extremadamente difíciles de separar, sobre todo considerando que ocurren juntos en la naturaleza.

De modo que la separación de tierras raras (aunque algunos de esos elementos no lo sean tanto) no puede realizarse por los métodos descritos previamente, y ni siquiera por el electrolítico o el de cristalización fraccionada, pues si se pusiera en solución acuosa un mineral como la monazita que es un fosfato complejo conteniendo Th, La, y otros lantánidos más, los iones resultantes con estado de oxidación 3+ exhiben potenciales de reducción casi idénticos; mientras que mediciones magnéticas muestran similitud cristalina para los hidratos y otros complejos de los iones lantánidos.

Sin embargo, desde 1940 se intentó con éxito su separación por el método del intercambio iónico, y más recientemente, por el de quelación con EDTA y la subsecuente preparación de compuestos "sandwich" con otros agentes quelatantes que atrapan selectivamente a tales especies iónicas. También ha resultado exitosa para su separación la técnica cromatográfica, así como la extracción con solventes selectivos. La precipitación de los elementos como oxalatos sirve de base para las determinaciones analíticas. En general, los compuestos son para magnéticos y muy coloridos.

Los elementos actínidos o de la segunda serie de transición interna, se destacan por su radioactividad y por incluir a los elementos artificiales o transuránicos, con número atómico superior a 92. Aunque no hay una analogía exacta, cada miembro de la serie actínida muestra un parecido considerable en sus propiedades con respecto al miembro correspondiente de la serie lantánida, aunque esto es particularmente cierto para los elementos transuránicos.

.

Para las tierras raras, pero en particular para los lantánidos, aplica la regla de Oddo-Harkins que establece una mayor abundancia natural para elementos con número atómico par, con respecto a los de número non. Sin embargo, también hay diferencias entre las dos series internas, como el estado de oxidación que en los actínidos es, entre otros, de 6+.

3.5.5 Intercambio Iónico

Los intercambiadores iónicos son materiales poliméricos de origen orgánico o inorgánico, artificial o sintético. Se pueden considerar en general como estructuras que exhiben gran porosidad interior, lo que les confiere una gran superficie interna, distribuida en un sinnúmero de canales y huecos de carácter tortuoso y de dimensiones iónicas o moleculares. Estos materiales son de uso industrial muy difundido y sus aplicaciones son diversas: ablandamiento de agua, acondicionamiento de efluentes, catálisis soportada ácido-base, captura selectiva de iones, entre otras. Un copolímero sintético muy utilizado como materia prima para los intercambiadores orgánicos catiónicos es el divinil benceno-estireno.

Los intercambiadores inorgánicos son del tipo zeolítico, de los cuales a su vez hay subclasificaciones, de acuerdo a las características geométricas de la matriz tridimensional, como por ejemplo, zeolitas X y Y, faujasita, chabasita, etc. Estos materiales son valiosísimos en la industria de proceso y de alimentos, no sólo como intercambiadores, sino como catalizadores selectivos de tipo ácido. El problema con las zeolitas naturales es que en las rocas, de origen volcánico,

se encuentran mezcladas varios tipos de zeolitas, es decir, no existen minerales de zeolitas puras, sino combinadas, y las características de los procesos selectivos demandan la utilización de un solo tipo de ellas. Es por eso que salvo para los casos de adsorción y de intercambio iónico grueso, la aplicación de las zeolitas naturales es restringida y por lo tanto, de bajo costo.

Sin embargo, el estudio de sus propiedades lleva a la síntesis de algunas de ellas, por métodos como la gelación o la cristalización selectiva, alcanzando estos materiales puros precios considerables y una fuerte demanda por parte del sector productivo de síntesis química.

El proceso selectivo de retención iónica por parte de los intercambiadores iónicos es gobernado por factores difusionales, como el tipo y concentración de los iones en la solución salina que hace contacto con ellos. Desde luego, como en todos estos procesos, la temperatura interviene como una variable de control, pero son más relevantes los factores mencionados previamente.

Así, para atrapar los iones de dureza (Ca^{2+} , Mg^{2+}) se pone al intercambiador catiónico en contacto con una solución salina de NaCl concentrada, y se le permite un tiempo de contacto para que se incorporen a sus canales los iones de sodio; cuando se alcanza el equilibrio, entonces se lava el intercambiador para eliminar la salmuera en exceso y queda listo para atrapar a los iones de dureza del agua a tratar, siempre y cuando se permita el tiempo de contacto apropiado

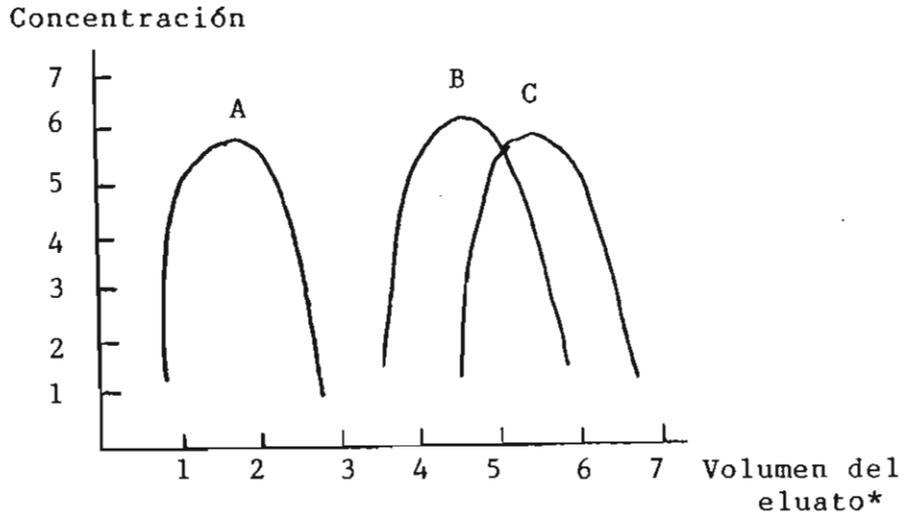


Fig. 3.5.5.1 **Cúrvas de elución para**
A, B y C. El componente A
puede separarse totalmente de B y C.
Los componentes B y C
no se separan cuantitativamente
uno de otro.

* eluato: solución resultante de la elución.



para que se establezca el equilibrio de intercambio iónico.

Después de un tiempo de operación determinado, el intercambiador se satura y deja de retener los iones indeseables, por lo que se sujeta nuevamente a elución con salmuera fresca.

Las curvas de elución para una mezcla de varios iones retenidos en un intercambiador de tipo orgánico muestran que si hay suficiente separación entre ellas como en A con B, es posible lograr la separación de esos iones en forma cuantitativa; pero si las curvas se translapan, como en las especies B y C, la separación por este método con ese intercambiador es imposible.

En el proceso de retención iónica selectiva intervienen los factores obvios, tales como tamaño del ión, tipo y magnitud de la carga iónica, tipo de solvente y pH. Los intercambiadores catiónicos y aniónicos fuertes tienen su afinidad por los iones independientemente del pH. Sin embargo, los catiónicos débilmente ácidos operan mejor en soluciones alcalinas ($\text{pH} > 9$), mientras que los débilmente básicos, en soluciones ácidas ($\text{pH} < 5$).

La cromatografía de intercambio iónico se ha utilizado para separar tierras raras (el La^{3+} permanece unido con más fuerza, y con menos, el Lu^{3+}) mediante la elución del intercambiador con soluciones de HCl, citrato sódico o EDTA para los elementos transuránicos; así como para la separación de Nb y Ta, Zr-Hf, a partir de eluatos que contienen HF y HCl.

3.5.6 Métodos Cromatográficos

Estos métodos, similarmente a los de intercambio iónico, también se fundamentan en procesos difusionales al equilibrio, sólo que aquí no existen canalitos de gran superficie interior, sino columnas con materiales de relleno de características de adsorción particulares, que vienen a hacer el papel de platos de separación, en una columna del tipo de las de destilación, pero de una gran longitud, en comparación con el tamaño de platos, que sería el equivalente al tamaño de las partículas del adsorbente. El método se basa en la redistribución de las moléculas o iones en dos o más fases.

Existen muchos métodos cromatográficos, pero los más ampliamente utilizados son los de líquidos, de gases y cromatografía en papel. De estos, a su vez existen subclasificaciones, como por ejemplo, por el tipo de detector que en cromatografía de gases puede ser de ionización de flama para HC, de conductividad térmica para mezclas polares y de captura de electrones, para aplicaciones específicas. También, de acuerdo a la elección de la fase para la distribución se tienen:

- a) Cromatografía de adsorción, con adsorbentes de superficie activa tales como alúmina activada o celulosa.
- b) Cromatografía de partición, en la que se usa una columna con celulosa y un disolvente con soluto que lleva a cabo partición entre esta fase y una fase orgánica.

c) Cromatografía de intercambio iónico, en la que se adsorben selectivamente especies iónicas sobre sólidos activos.

Así por ejemplo, para la separación de ciertos metales como el U(VI), Th y Fe(III), pueden separarse por cromatografía de partición en una columna con una matriz de celulosa utilizando fosfato diácido de celulosa para la separación selectiva en H_2SO_4 4N, ya que el soluto sufre una partición entre la fase acuosa retenida en la matriz de celulosa y el disolvente orgánico que se utiliza como fase móvil, en este caso, éter dietílico.

Debe aclararse que en los métodos cromatográficos la separación se logra por una combinación de soporte-fase estacionaria, mientras se suministre un tiempo de retención apropiado. Pero si alguno de estos factores falla, entonces lo hará la separación. Nuevamente, el factor térmico es importante para determinar la separación óptima, pues interviene en los coeficientes difusionales.

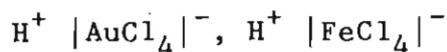
3.5.7 Extracción con Disolventes

Este método, de amplio uso en la industria de los procesos químicos y petroquímicos, es un ejemplo más de la utilización de los procesos difusionales al equilibrio para conseguir separaciones selectivas. Y es que resulta que diferentes solutos o fases son más llevaderas en ciertos solventes líquidos que en otros, de modo que al poner en contacto dos fases líquidas con diferente composición de soluto, una de las fases líquidas se enriquecerá en algún componente o gru-

po de ellos, mientras que la otra se empobrecerá.

Desde luego, para conseguir la separación, los solventes de ambas fases deben ser inmiscibles entre sí. Una vez lograda la separación se somete al solvente rico en el soluto de interés a algún otro proceso de separación o de recuperación del soluto, tal como la destilación fraccionada, o la electrolisis. Puesto que estas separaciones se logran por equilibrio interfásico, los factores térmicos y de superficie, es decir, la agitación efectiva, son primordiales en la rapidez y efectividad del proceso. Los disolventes que se utilizan para la extracción pueden ser no polares (benceno, CCl_4 , ciclohexano) o polares (CHCl_3 , MTB, nitrobenzono, furfural, trimetil amina, acetato de butilo). También, pueden ser con o sin acomplejante.

En general, los compuestos iónicos son insolubles en disolventes orgánicos no polares, y excepto para compuestos con una energía de red cristalina muy alta, se disuelven en disolventes polares con constantes dieléctricas elevadas. En contraparte, los compuestos covalentes se disuelven preferencialmente en solventes no polares. Así, la extracción de una especie sin carga, como por ejemplo, un complejo neutro del tipo quelato o un par iónico:



La elección del solvente de extracción involucra las características prácticas del proceso tales como baja viscosidad, estabilidad térmica, baja volatilidad, punto de ebullición

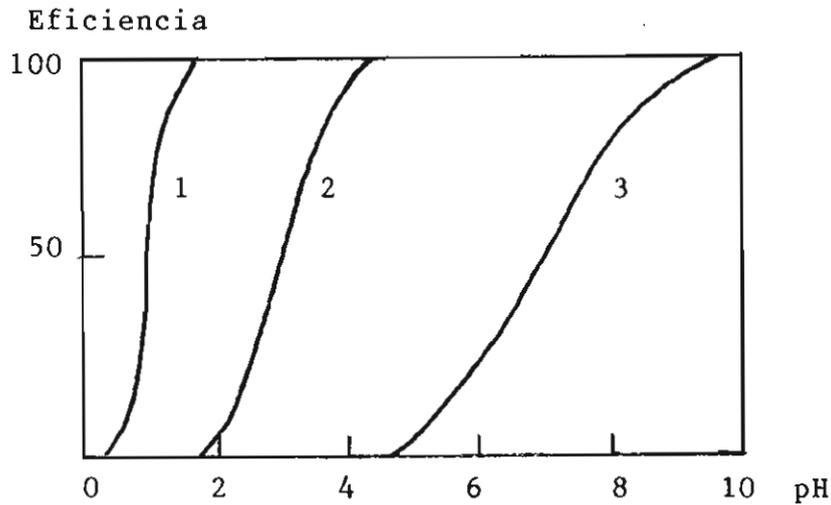


Fig. 3.5.7.1 Curvas de extracción para
quelatos de iones metálicos
 1) trivalente 2) bivalente 3) monovalente

elevado, baja o nula reactividad química con el o los solutos y con el otro solvente, baja solubilidad acuosa, baja toxicidad y flamabilidad y facilidad de recuperación del soluto disuelto.

Particularmente para las tierras raras, el método se aplica en la purificación de combustibles nucleares, en la extracción y separación del uranio y del plutonio de los reactores nucleares utilizando fosfato de tri-n-octilo en HNO_3 ; así como en la separación de Nb(V) y Ta(V) de sus fluoro complejos en metil isobutil cetona.

3.6 EJERCICIOS

1. Indique cuál es la fuerza directriz de los siguientes procesos de separación: Tamizado, refinación electrolítica, cromatografía, extracción con solventes, refinación oxidativa.
2. Indique qué otros elementos, además del carbono (coque) se utilizan para lograr la reducción de metales a partir de sus óxidos.
3. Indique cuando menos dos métodos para lograr la separación de una mezcla que contenga Zr y Hf.
4. Indique el procedimiento que debe seguirse para obtener Si y Ge de alta pureza a partir de minerales.
5. ¿A qué se debe la dificultad de separación de los elementos de la serie lantánida?.
6. ¿Qué se entiende por contracción lantánida?.
7. ¿Qué porcentaje de elementos de la serie actínida es de ocurrencia natural?.
8. ¿Cuántos elementos de la serie lantánida son artificiales?.
9. En la preparación de aceros, qué función desempeña el carbono en lo referente a su estructura y a sus propiedades mecánicas?.

10. En las aleaciones Fe-Cr-Ni, resistentes a la corrosión (aceros inoxidable) qué función desempeña el Cr en cuanto a esa propiedad anticorrosiva?.
11. Ud. tiene una solución ácida que contiene iones de Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} . Indique cuando menos dos métodos para lograr su separación, indicando cuáles iones se separarían primero, en cada caso.
12. Explique con sus propias palabras los siguientes términos: mena, ganga, mineral, influente, eluyente, fase estacionaria, soporte.
13. Enuncie las leyes de Fick, explicando escuetamente su significado.
14. Ud. dispone de una cierta cantidad de piedras de encendedor y desea recuperar lantano y cesio. Indique cómo procedería para lograr su separación en forma cuantitativa.
15. Sugiera cuando menos otros dos métodos que no sean el electrolítico, para separar Na y K de salmuera marina.
16. El lodo anódico del cobre blister contiene varios elementos preciosos. Indique cuántos kilos de este material de desecho deberían procesarse para obtener el equivalente a una onza troy de plata (ley 0.925) y cuántos para un centenario si la eficiencia en la recuperación es de 80%.

17. Se desean producir 5 Ton/día de cobre electrolítico a partir de cobre blister, con una eficiencia faradaica del 85%. Si la célula opera a 3.0V de corriente directa, indique el consumo de energía eléctrica requerido para lograr este propósito (kw-hr).
18. Especifique en qué forma se aprovecha la "contracción lan-tánida" para la separación de los elementos de esa serie química.
19. Mencione tres minerales a los que se aplique el método de separación magnética, otros tres por el método de diferencia en densidad e igual número para la separación por flotación.
20. Indique dos semejanzas y dos diferencias entre los siguientes métodos de separación:
 - cromatografía
 - intercambio iónico
 - extracción con solventes
21. Explique sobre un diagrama de Ellingham el fenómeno de la reducción de unos óxidos metálicos sobre otros.
22. Muestre sobre un ordenamiento galvánico los metales activos y los nobles y justifique la espontaneidad del proceso de desplazamiento de los segundos por los primeros, de sus soluciones salinas.

23. Explique en qué consisten los procesos de reducción de Van Arkel y Van Bolton.
24. Explique brevemente el funcionamiento por zonas de un alto horno.
25. Enumere las características relevantes de un solvente de extracción.
26. Indique cuando menos tres métodos diferentes de separación para los lantánidos.
27. Con el auxilio de una tabla de datos termodinámicos, compare el consumo energético para obtener 1 kg de cobre por el método electrolítico, al 90% de eficiencia, con respecto al de desplazamiento de sus soluciones cúpricas por el zinc y con respecto al método de reducción con aluminio.
28. ¿Qué se entiende por potencial normal de un electrodo metálico?.
29. Indique cuando menos dos diferencias entre un diagrama de Ellingham y el ordenamiento galvánico de los metales.

3.7 BIBLIOGRAFIA

- Principios de Química Inorgánica
G.S. Manku
Ed. Mc Graw Hill, 1989.

- Química
Ch. E. Mortimer
Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.

- Inorganic Chemistry
J.W. White
University of London Press Ltd., 1964.

- Fisicoquímica
P.W. Atkins
Addison-Wesley Iberoamérica, 1991.

- Química, Curso Universitario
B.M. Mahan y J.R. Myers
Addison-Wesley Iberoamérica, 1990.

- Process Synthesis
D.F. Rudd, G.J. Powers, J.J. Siirola
Pentice-Hall, Inc., 1973.

- Strategy of Process Engineering
D.F. Rudd, Ch. C. Watson
John Wiley, 1968.

**Métodos
de separación
de los elementos
metálicos**

Se terminó de imprimir en el mes de septiembre del año 2000 en los talleres de la Sección de Impresión y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco

La edición estuvo a cargo de la Sección de Producción y Distribución Editoriales

Se imprimieron 100 ejemplares más sobrantes para reposición.



0092101 04430



12.50 - \$ 12.5

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
Ciudad de México **AM**
Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales