



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE METALURGIA**

**POSGRADO EN
INGENIERÍA EN MINERALES**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MINERALES**

**“RECUPERACIÓN DE COBRE Y COBALTO
CONTENIDOS EN UN SUBPRODUCTO DE
REFINERÍA ELECTROLÍTICA DE ZINC PARA
SINTETIZAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y
SEMICONDUCTORAS”**

**PRESENTA
XÓCHITL KARLA MARÍA MACÍAS RODRÍGUEZ**

**ASESORA:
DRA. MARÍA GUADALUPE SÁNCHEZ LOREDO**

San Luis Potosí, S. L. P.

Septiembre 2017

*Proyecto auspiciado por CONACYT otorgando la con número (CVU/Becario):
712091/593545 y al Proyecto bilateral del Fondo Sectorial de Investigación SRE-
CONACYT Convocatoria México-Argentina de Proyectos Conjuntos en Nanotecnología
2012-13 proyecto 191145 “Recuperación de metales de efluentes metalúrgicos para
preparar materiales nanométricos, y su uso en sensores ambientales”*



27 de abril de 2017

**L.Q. XÓCHITL KARLA MARÍA MACÍAS RODRÍGUEZ
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por la **Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo**, Asesora de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 27 de abril del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"RECUPERACIÓN DE COBRE Y COBALTO CONTENIDOS EN UN RESIDUO DE REFINERÍA ELECTROLÍTICA DE ZINC, PARA SINTETIZAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y SEMICONDUCTORAS"

Resumen.

Introducción.

1. Relevancia y descripción de subproductos industriales mineros.
2. Reaprovechamiento de jales mineros para recuperación de valores metálicos con la técnica de extracción líquido-líquido.
3. Metodologías de caracterización de residuos sólidos, lixiviaciones y síntesis de nanopartículas.
4. Caracterización de nanopartículas.
5. Resultados y discusión sobre la eficiencia de las extracciones líquido-líquido y nanopartículas sintetizadas.

Conclusiones.

Bibliografía.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E



M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR, DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION



**FACULTAD DE
INGENIERÍA**

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

Este trabajo fue dado a conocer con la modalidad de exposición de cartel:

- XVIII Encuentro sobre procesamiento de minerales, organizado por el Instituto de Metalurgia del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí en conjunto con la empresa Solvay, del 5 al 7 de octubre de 2016 (San Luis Potosí, S.L.P., México).
- Puertas abiertas 2017, Posgrados de Ingeniería a tu alcance, organizado por la facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, del 23 y 24 de marzo de 2017 (San Luis Potosí, S.L.P., México).

Este trabajo se expondrá con la modalidad exposición oral en:

- 21st International Solvent Extraction Conference, organizada por la Comunidad Internacional de Extracción con Solventes (International Solvent Extraction Community, ISEC), del 5 al 9 de noviembre 2017 (Miyazaki, Japón).

Dedicatoria

Esta tesis se la dedico a mis papas Ma. Jesús Rodríguez Caltzóntzin y Jorge Macías Vázquez por darme la vida, por ser mi fortaleza y mi apoyo incondicional a lo largo de mi vida. A mis hermanos, Chris Macías y Jonathan Macías por no juzgarme en nada y ayudarme en todo, al igual que mi cuñada Liliana Gaspar.

A Guillermo Bermúdez Ramos, por ser el amor de mi vida, mi mejor amigo y cómplice, por nunca dejarme sola, por cuidarme, procurarme y apoyarme en todo. Por todas las enseñanzas que me han ayudado a crecer y mejorar personal como profesionalmente.

A mi abuelita Mamá Gelos, a mis tíos, Gelitos, Mago, Ale y Juan, y a mis primos, por ser una buena familia y por ayudarme en sus posibilidades.

A mis amigos Felipe Cardoso, Gris Pérez, Mario y Javier Balcázar, que a pesar de la distancia que nos separa desde hace años, siempre están conmigo.

A mis amigo y compañeros de la maestría que se volvieron una familia, Gerardo Aragón, Luis Padilla, Claudia Beltrán, Daniel Pacheco, Carlos Puente, Lidya Herrera y Rubicelia Garnica.

Agradecimientos

A mi asesora de tesis, Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo por su apoyo y confianza al dirigirme en este trabajo, pues ya es nuestra segunda tesis juntas.

Al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por darme la oportunidad de realizar mi maestría en sus instalaciones. A sus profesores que me compartieron un poco de su conocimiento para mi formación. A su personal M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar, Q. Claudia Hernández Galván, M.I.M. Martha Alejandra Lomelí Pacheco, Ing. Antonio Alberto Torres Castillo y a la Dr. Nubia Arteaga Larios por su dedicación y desempeño en las áreas donde ejercen. A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado, por su ayuda en el uso de microscopio el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) del IPICYT. Al Dr. Zeferino Gamiño Arroyo, por prestarnos las instalaciones que tiene bajo su cargo en la Universidad de Guanajuato. Al Dr. Roel Cruz Gaona por prestarnos su equipo AUTOLAB PGSTAT 302N y al M.I.M. Luis Alfredo Padilla Urbina por su apoyo en la realización de pruebas electroquímicas.

La presente, Q. Xóchitl Karla María Macías Rodríguez con número (CVU/Becario): 712091/593545, agradece a CONACYT por el apoyo brindado durante el período de la Maestría por el otorgarme la beca nacional y por su financiamiento para la realización del Proyecto bilateral del Fondo Sectorial de Investigación SRE-CONACYT Convocatoria México-Argentina de Proyectos Conjuntos en Nanotecnología 2012-13, 191145 “Recuperación de metales de efluentes metalúrgicos para preparar materiales nanométricos, y su uso en sensores ambientales”

A la Planta Electrolítica de Zinc, perteneciente a Industrial Minera México SA de CV. (IMMSA), por proporcionar el subproducto que genera para usarlo como materia prima en este trabajo de tesis. A Cytec Co. perteneciente a la empresa Solvay por proporcionar muestras de los productos Cyanex® 272 y Acorga® M5774, y a ExxonMobil Chemical por proporcionar su producto Exxsol™ D-60, usados en esta tesis como reactivos.



Índice de contenido

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT	IX
1. RELEVANCIA Y DESCRIPCIÓN DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES MINEROS	1
1.1 Introducción.....	1
1.1.1 Descripción del proceso metalúrgico de obtención de zinc	1
1.1.2 Relevancia de los materiales generados durante el proceso metalúrgico de zinc	3
1.1.3 El cobalto y su importancia.....	4
1.1.4 El cobre y su importancia	5
1.1.5 Extracción líquido-líquido como alternativa de recuperación de cobalto y cobre	5
1.1.6 Empleo de iones cobalto y cobre recuperados del residuo de cobre	6
1.2 Justificación.....	7
1.3 Hipótesis	7
1.4 Objetivo.....	8
1.5 Objetivos particulares	8
2. REAPROVECHAMIENTO DE RESIDUOS MINEROS PARA RECUPERACIÓN DE VALORES METÁLICOS CON LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	9
2.1 Recuperación de valores metálicos con la técnica de extracción líquido-líquido.....	9
2.1.1 Caracterización de residuo de cobre.....	10
2.1.2 Lavado y lixiviación de residuo de cobre	11
2.2 Extracción líquido-líquido	11
2.3 Fase orgánica	12
2.3.1 Diluyente	13
2.3.2 Extractante.....	14
2.4 Mecanismo de reacción para la extracción de metales	14
2.4.1 Sistemas que involucran la formación de complejos.....	15
2.5 Operación unitaria de extracción.....	15
2.5.1 Extracción líquido-líquido de contacto simple	15
2.5.2 Extracción líquido-líquido de múltiples contactos con orgánico fresco	16
2.5.3 Extracción líquido-líquido a contracorriente	17
2.5.4 Lavado de orgánico cargado	18
2.6 Equipos utilizados en la extracción líquido-líquido.....	19
2.6.1 Extracción en mezcladores-asentadores	19
2.6.2 Extracción en columna	20
2.7 Nanopartículas.....	21
2.7.1 Síntesis de nanopartículas	21
2.7.2 Propiedades de las nanopartículas	24
2.8 Nanopartículas de sulfuros metálicos.....	24
2.8.1 Nanopartículas de sulfuro de cobre (NPCuS).....	25
2.8.2 Nanopartículas de sulfuro de cobalto (NPCoS).....	25
2.9 Nanopartículas metálicas.....	26
2.9.1 Nanopartículas de cobre (NPCu°)	26
2.9.2 Nanopartículas de cobalto (NPCo°).....	27
2.10 Electrólisis de agua.....	28
2.10.1 Electrólisis alcalina del agua.....	29
2.10.2 Materiales catódicos con base de níquel.....	30
2.10.3 Cinética de reacción	30
3. METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS, LIXIVIACIONES Y SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	33
3.1 Digestión total de residuos de cobre	33
3.2 Tratamiento del sólido (lixiviaciones y lavados con agua)	34
3.3 Reactivos usados para la extracción líquido-líquido	34
3.3.1 Diluyente usado en la extracción	34
3.3.2 Extractante CYANEX® 272	35
3.3.3 Extractante Acorga® M5774	36
3.4 Extracción de cobre con Acorga M5774	36
3.5 Extracción de cobalto con Cyanex 272	37
3.5.1 Efectos del pH en la extracción de cobalto con Cyanex 272	37
3.6 Extracción de cobalto a contracorriente.....	37
3.6.1 Pruebas de extracción a contracorriente.....	38
3.7 Desextracción.....	38



3.8	Síntesis de partículas.....	39
3.8.1	Síntesis de partículas de sulfuros metálicos	39
3.8.2	Síntesis de nanopartículas metálicas	39
3.9	Software.....	40
4.	CARACTERIZACIONES DE NANOPARTÍCULAS	41
4.1	Preparación de electrodos con nanopartículas	41
4.1.1	Modificación de electrodos con nanopartículas.....	41
4.1.2	Limpieza de electrodos después de ser usados con otras nanopartículas	42
4.2	Caracterización de electrodos.....	42
4.2.1	Caracterización electroquímica de los electrodos modificados.....	43
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA EFICIENCIA DE LAS EXTRACCIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO Y NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS.....	45
5.1	Caracterización del residuo de cobre por difracción de rayos X.....	45
5.1.1	Caracterización del sólido usando fluorescencia de rayos X.....	46
5.2	Lixiviación total de sólido industrial (residuo de cobre)	46
5.3	Lavados y lixiviaciones de residuo de cobre	48
5.3.1	Lavados	48
5.3.2	Lixiviaciones parciales del residuo de cobre.	49
5.4	Extracción de cobalto con Cyanex 272	51
5.4.1	Extracción de especies iónicas usando Cyanex 272 variando el pH.....	51
5.4.2	Cinética de extracción de cobalto con Cyanex 272.....	52
5.4.3	Extracción de cobalto a contracorriente.....	53
5.4.4	Desextracción de cobalto del Cyanex 272 cargado.....	55
5.5	Extracción de cobre con Acorga M5774	56
5.5.1	Cinética de extracción de cobre utilizando Acorga M5774.....	56
5.5.2	Desextracción de fase orgánica cargada de Acorga M5774.	58
5.6	Extracción de forma batch secuencial para obtener cobre y posteriormente cobalto	58
5.7	Síntesis y caracterización de nanopartículas	58
5.7.1	Nanopartículas de sulfuro de cobalto (NPCoS).....	58
5.7.2	Nanopartículas de sulfuro de cobre (NPCuS).....	62
5.7.3	Nanopartículas de cobalto (NPCo°).....	64
5.7.4	Nanopartículas de cobre (NPCu°)	67
5.8	Caracterización electroquímica de electrodos modificados con nanopartículas	70
5.8.1	Electrodos modificados con nanopartículas de cobalto (Ni- NPCo°)	70
5.8.2	Electrodos modificados con nanopartículas de cobre (Ni-NPCu°).....	72
5.8.3	Electrodos modificados con nanopartículas de plata (Ni-NPAg°)	74
5.8.4	Electrodos modificados con nanopartículas de sulfuro de cobalto (Ni-NPCoS)	75
5.8.5	Electrodos modificados con nanopartículas de sulfuro de cobre (Ni-NPCuS)	76
5.8.6	Obtención de parámetros cinéticos a partir de curvas de Tafel	78
	CONCLUSIONES.....	82
	FUTURAS INVESTIGACIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	85
	APÉNDICES.....	89
	APÉNDICE A.	89
	APÉNDICE B.....	89
	APÉNDICE C.....	90
	APÉNDICE D.	90
	APÉNDICE E.....	91
	APÉNDICE F.....	92
	APÉNDICE G.....	93
	APÉNDICE H.	94
	APÉNDICE I.....	95



Índice de figuras

Figura 1.1: Diagrama de flujo de Planta Electrolítica de Zinc [1].	3
Figura 2.1: Proceso de extracción líquido/líquido.	11
Figura 2.2: Extracción líquido-líquido de contacto simple.	16
Figura 2.3: Sistema de extracción de múltiples contactos con orgánico fresco.	16
Figura 2.4: Diagrama de extracción con multi-etapas con flujos a contracorriente.	17
Figura 2.5: Diagrama de McCabe-Thiele aplicado para un sistema de extracción líquido-líquido.	18
Figura 2.6: Procesos de extracción líquido-líquido para conseguir productos de alta pureza [11].	19
Figura 2.7: Sistema de extracción de mezclador-asentador.	20
Figura 2.8: Sistema de extracción de a) torre de pulverización; b) torre de platos.	20
Figura 2.9: Escala ilustrativa de niveles de tamaño.	21
Figura 2.10: Procesos físico y químico en la producción de nanopartículas [17].	22
Figura 2.11: Representación de agentes estabilizantes: a) surfactante, b) polímero, c) ligando [19].	23
Figura 2.12: a) Cadena de PVP; b) Resonancia de pireno de PVP; c) Interacción PVP-iones metálicos [20].	24
Figura 2.13: Suspensión de nanopartículas de A) CuS; B) Cu ₂ S [27].	25
Figura 2.14: Espectro XPS de CoS [37] y UV-Vis de CoS (a) bulk y (b) CoS/AlMCM-41 [34].	26
Figura 2.15: Izquierda: Espectros UV-vis de NPCu ^o en tolueno [45]. Derecha: (a) ácido acético, (b) ácido glicólico, (c) alanina, (d) ácido láctico, y (e) ácido cítrico [41].	27
Figura 2.16: Espectro UV-Vis en nanopartículas coloidales cobalto [49].	28
Figura 2.17: Esquema de sistema de electrolisis del agua, y ecuaciones de media celda [54].	29
Figura 2.18: Curva de vulcano para la generación de hidrógeno sobre metales [65].	30
Figura 2.19: Grafica de Tafel para parte anódicas y catódicas de la curva corriente-sobrepotencial [74].	31
Figura 3.1: Reactor C 9800 de marca HANNA INSTRUMENTS con tubos en reacción	34
Figura 3.2: Cyanex [®] 272 y pH de extracción metálicas en medio de sulfatos y tabla de propiedades [82].	35
Figura 3.3: Esquema de circuito de extracción a contracorriente de 4 etapas.	38
Figura 3.4: Metodología de separación de fases en la extracción líquido-líquido.	39
Figura 4.1: Barras de níquel usados como electrodos.	41
Figura 4.2: Barras de níquel para colocarles nanopartículas en la superficie plana antes de entrar a la mufla.	42
Figura 4.3: Dispositivo de caracterización de electrodos [54]	43
Figura 5.1: Residuos de cobre, difractograma y refinamiento de difracción de rayos-X con Rietveld.	45
Figura 5.2: Lixiviación total de residuo de cobre. Derecha: H ₃ NO ₄ . Izquierda: H ₃ NO ₄ /H ₂ O ₂ .	47
Figura 5.3: Diagramas de especiación de cobalto, cobre, zinc y cadmio en SOLX1.	49
Figura 5.4: Extracción con Cyanex 272 de metales presentes en SOLX1 [mg/L: [Cd ²⁺]=98.80; [Co]=1034.40; [Cu]=84.40; [Mg]=19.60; [Mn]=18.40; [Zn]=35.80, T = 27.5 °C, A/O=1.	52
Figura 5.5: Cinética de extracción de Co(II) con Cyanex 272 al 20% usando la solución SOLX1.	53
Figura 5.6: Variación de volumen acuoso y orgánico (mL) y concentración de cobalto en fases después de extracción (mg/L).	53
Figura 5.7: Concentración de cobalto en fase acuosa vs. orgánico utilizando Curve Expert 1.4.	54
Figura 5.8: Isoterma de extracción de cobalto con número de etapas del proceso.	54
Figura 5.9: Sistema de extracción líquido-líquido a contracorriente con agitación controlada.	55
Figura 5.10: Apariencia de fases antes y después de despojo ácido de Cyanex 272.	56
Figura 5.11: Cinética de extracción de cobre en mg/L y porcentaje de cobre extraído.	57
Figura 5.12: Dispersión de NPCoS. a) NPX O1, b) NPX 1, c) nanopartículas lavadas y suspendidas; d) nanopartículas NPX 2; e) NPX 2 centrifugadas; f) espectros UV-Visible de Co _x S.	59
Figura 5.13: NPCoS vistas en MEB. Izquierda: NPX1; Derecha: NPX2; Abajo: EDS de NPX1.	60
Figura 5.14: Histograma de NPCoS.	60
Figura 5.15: Difractograma de NPCoS.	61
Figura 5.16: NPs de sulfuro de cobalto encapsuladas en matriz de silicio; Abajo: EDS de NPCoS dentro de silicio.	61
Figura 5.17: Dispersión de NPX3. a) recién hecha; b) NPCuS lavadas justos después de la síntesis; c) NPCuS lavadas después de 20 minutos en isopropanol; d) NPCuS lavadas después de 1 día en isopropanol; e) Espectro UV-Visible de dispersión de NPCuS.	62
Figura 5.18: NPCuS vistas MEB de Izquierda: NPX3; Derecha: NX4; Abajo: EDS de NPX3.	63



Figura 5.19: Histograma de NPCuS.	63
Figura 5.20: Difractograma de NPCuS.	64
Figura 5.21: a) Despojo ácido con cobalto obtenido de Cyanex 272 con PVP; b) solución de NaBH ₄ ; c) NPX 03; d) NPX 5; e) NPX 5 30 minutos después de ser sintetizadas; f) NPX 6; g) NPX6 centrifugadas.....	65
Figura 5.22: Espectros UV-Vis de NPCo°.....	65
Figura 5.23: NPCo° vistas MEB. Izquierda: NPX5; Derecha: NPX6. Abajo: EDS de partículas NPX5.....	66
Figura 5.24: Histograma de NPCo°.....	66
Figura 5.25: Difractograma de NPCo° recién sintetizado.	67
Figura 5.26: a) Solución con cobre obtenido extracción con Acorga M 5774 con PVP disuelto; b) sol. de NaBH ₄ ; c) NPX 04; b) NPX 7.....	68
Figura 5.27: Nanopartículas cobre metálico a) NPX 7 ya lavadas con agua; b) solución que antes era la suspensión de nanopartículas después de 3 días de la síntesis; c) espectros UV-Vis de dispersión de NPCu° recién sintetizadas.	68
Figura 5.28: NPCu° vistas con MEB. Izquierda: NPX 04; Derecha: NPX 7. Abajo: EDS puntual de NPX 7.	69
Figura 5.29: Histograma de NPCu°.....	69
Figura 5.30: Difractograma de NPCu°.....	70
Figura 5.31: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCo° calcinado a 500 °C.....	70
Figura 5.32: Electrodo de níquel con NPCo° calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.	71
Figura 5.33: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCo° analizado mediante EDS.	71
Figura 5.34: Difractograma de NPCo° sobre la barra de níquel.....	72
Figura 5.35: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCu° calcinado a 500 °C.....	72
Figura 5.36: Electrodo de níquel con NPCu° calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.	73
Figura 5.37: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCu° analizado mediante EDS.	73
Figura 5.38: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPAg° calcinado a 500 °C.....	74
Figura 5.39: Superficie de Ni-NPAg° calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.....	74
Figura 5.40: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPAg° analizado mediante EDS.	75
Figura 5.41: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCoS calcinado a 500 °C.	75
Figura 5.42: Superficie de electrodo de níquel con NPCoS calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría. EDS arriba: parte oscura; EDS abajo: parte brillante.	76
Figura 5.43: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCoS analizado mediante EDS.	76
Figura 5.44: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCuS calcinado a 500 °C.	77
Figura 5.45: Electrodo de níquel con NPCuS calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría. Izquierda: análisis a zona rodeada con el círculo amarillo. Derecha: análisis puntual.....	77
Figura 5.46: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCuS analizado mediante EDS.	78
Figura 5.47: Sistema utilizado para realizar pruebas electroquímicas.	78
Figura 5.48: Representación de Tafel de electrodo NI-NPCo°.....	79
Figura 5.49: Representaciones de Tafel para los electrodos de níquel solo y modificado con NPs.	79
Figura 5.50: Diferencia en i ₀ para cada electrodo, expresado en porcentaje a comparación con el electrodo de níquel sin modificar.	80
Figura 5.51: Representación de Tafel de electrodo Ni sin modificar.	95
Figura 5.52: Representación de Tafel de electrodo Ni-Cu°.....	95
Figura 5.53: Representación de Tafel de electrodo Ni-Ag°.....	95
Figura 5.54: Representación de Tafel de electrodo Ni-CoS.	95
Figura 5.55: Representación de Tafel de electrodo Ni-CuS.	95



Índice de tablas

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas de Acorga M5774 [88].	36
Tabla 3.2: Volumen de fase acuosa y orgánica para isoterma de extracción de cobalto usando Cyanex 272.	37
Tabla 4.1: Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante curvas de polarización de estado estacionario.	44
Tabla 5.1: Comparación de cuantificación de fases por método semicuantitativo y por refinamiento Rietveld.	46
Tabla 5.2: Porcentaje en peso elemental obtenido por RXF de residuo de cobre.	46
Tabla 5.3: Presencia de metales en sólido industrial de cobre (g/Kg y %).	47
Tabla 5.4: Cantidades de elemental y porcentaje solubilizadas por lavado del residuo del cobre (mg/Kg de muestra)	48
Tabla 5.5: Balance de materia después del lavado al sólido industrial (g).	49
Tabla 5.6: Lixiviación de sólidos de cobre.	50
Tabla 5.7: Cantidades de elementos y porcentaje lixiviados del residuo del cobre (mg/Kg de muestra).	50
Tabla 5.8: Balance de materia después de las lixiviaciones del sólido industrial (g).	51
Tabla 5.9: Porcentaje de extracción con Cyanex 272 de metales presentes en SOLX1 variando el pH de 1 a 7.	51
Tabla 5.10: Concentraciones de Co(II) en fase acuosa y orgánica a diferentes tiempos de contacto, durante la extracción con Cyanex 272 al 20% en solución usando la solución SOLX1(2/3) (mg/L).	52
Tabla 5.11: Concentraciones y porcentaje de metales en SOLX1(2/3) refinado y sol. de desextracción (mg/L).	55
Tabla 5.12: Contenido metálico en solución de despojo ácido selectivo a $\text{pH} \geq 4.5$ de Cyanex 272 (mg/L).	56
Tabla 5.13: Concentraciones de Cu(II) en fase acuosa y orgánica a diferentes tiempos de contacto, durante la extracción con Acorga M5774 al 20% en solución usando la solución SOLX2 a $\text{pH}=2$ (mg/L).	57
Tabla 5.14: Extracción secuencial de cobre con Acorga M5774 en batch en relación de volumen 1:1 (mg/L).	57
Tabla 5.15: Concentración de cobre antes y después de la extracción con Acorga M5774 en batch en relación de volumen 1:3.5 (mg/L).	57
Tabla 5.16: Extracciones y condiciones propuestas para comenzar con la experimentación.	58
Tabla 5.17: Concentraciones (mg/L) y porcentajes de extracción de metales para las pruebas XO 01 y XO 02.	58
Tabla 5.18: Condiciones de síntesis de NPCoS.	59
Tabla 5.19: Condiciones de síntesis de NPCuS.	62
Tabla 5.20: Condiciones de síntesis de NPCo°.	64
Tabla 5.21: Condiciones de síntesis de NPCu°.	67
Tabla 5.22: Parámetros obtenidos de las representaciones de Tafel para los distintos electrodos después de su modificación.	80



Resumen

La extracción líquido-líquido es un proceso muy utilizado con el fin de separar o purificar especies contenidas en una solución, y se lleva a cabo por la formación de compuestos organometálicos debido a la interacción íntima entre dos fases inmiscibles líquidas. Debido a su alta selectividad de extracción, se buscó emplear esta técnica de recuperación para metales que están contenidos en un subproducto de un proceso industrial, proporcionado por la Planta Electrolítica de Zinc de Grupo México S.A. de C.V., ubicada en la ciudad de San Luis Potosí.

El subproducto empleado como materia prima posee una amplia gama de especies químicas, algunas de las cuales se procuraron aprovechar en este proyecto, obteniendo las especies solubles mediante un método de lavado, y las insolubles, realizando lixiviaciones ácidas del material. Las soluciones obtenidas se usaron posteriormente como licor de alimentación, con la finalidad de recuperar cobalto utilizando como extractante Cyanex® 272 (bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, y para cobre se utilizó Acorga® M5774 (2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol di-isobutirato).

La extracción de cobalto se llevó a cabo tanto en batch como a contracorriente, esta última es útil pues ayuda a visualizar el comportamiento de las soluciones en un sistema real a escala. Buscando tener un proceso con alta eficiencia y selectividad, se estudiaron aquellas variables que afectan el proceso de extracción, tales como el pH, la concentración de extractante y de iones metálicos, al igual que las proporciones en volumen con las que entra el orgánico y el acuoso al sistema de mezclado.

Con los metales recuperados en las fases orgánicas de extracción se sintetizaron nanopartículas metálicas y de sulfuros, las cuáles se caracterizaron estructural y químicamente, para posteriormente ser fijadas a una barra de níquel con ayuda de un tratamiento térmico, seguida de una caracterización química y morfológica. Los electrodos así preparados utilizados en pruebas preliminares para obtener información sobre su potencial uso como catalizadores en la reacción para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis en medio alcalino del H₂O.



Abstract

Liquid-liquid extraction is a widely used process for separation or purification of species contained in an aqueous solution, and it is carried out due to the formation of organometallic compounds promoted by the intimate interaction between two immiscible liquid phases. Because of its high selectivity, this technique was used for the recovery of metals present in a byproduct of the industrial process carried out at the Zinc Electrolytic Plant of Grupo México S.A. of C.V., located in the city of San Luis Potosí.

The by-product used as raw material contains a wide range of chemical species, some of them were recovered from the solid (the soluble species by a washing step, and the insolubles, by acid leaching of the material). The solutions obtained were used as a loaded liquor to recover cobalt using Cyanex® 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid), and in the case of copper, Acorga® M5774 (2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate).

The cobalt extraction was carried out both in batch and countercurrent, the second is useful as it helps to visualize the behavior of the solutions in a real system. Aiming to develop an efficient and selective process, variables such as pH, extractant concentration and metal ions concentration, as well as the volume proportions of organic and aqueous, were varied and studied.

With the recovered metals in the organic phases, metallic and sulfide nanoparticles were synthesized, and then characterized with different techniques to obtain information about their crystalline structure, size and morphology. They were then fixed to a nickel bar with the aid of a thermal treatment, followed by chemical and morphological characterization. The prepared electrodes were tested to find out if they could be applied as catalysts in the reaction to produce hydrogen by the electrolysis in alkaline medium of H₂O. Preliminary results show that the cobalt and copper nanoparticles have potential as electrode modifiers in the hydrogen evolution reaction.

A background image showing a dense field of small, blue, rounded mineral particles, likely subproducts of industrial mining, viewed under a microscope. The particles vary slightly in size and shape, creating a textured, granular appearance.

1

Capítulo: Introducción

**Relevancia y descripción de
subproductos industriales mineros**



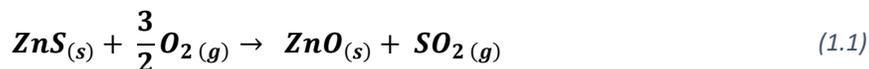
1. Relevancia y descripción de subproductos industriales mineros

1.1 Introducción

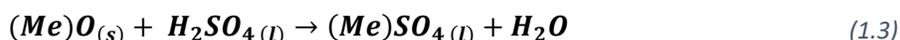
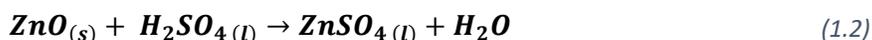
La metalurgia extractiva es la rama de la metalurgia que parte de las menas como materia prima para recuperar los metales, que son sus productos finales. En la metalurgia extractiva, el mineral debe ser tratado para liberar las fases minerales valiosas (mena), de las no valiosas (ganga). Este grupo de operaciones incluye molienda, clasificación y concentración (se usa alguna propiedad física del mineral como densidad, magnetismo, electricidad o energía superficial). En este último caso, cuando se modifica el comportamiento superficial del sólido, la operación se denomina flotación y se aplica a menudo en la concentración de minerales.

1.1.1 Descripción del proceso metalúrgico de obtención de zinc

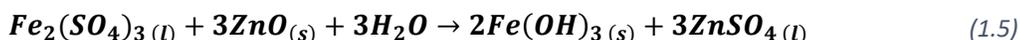
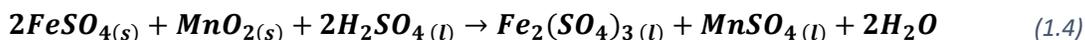
Hoy en día, más del 80% de la producción mundial de zinc se obtiene a partir del proceso de Tostación-Lixiviación-Purificación-Electrólisis, donde el concentrado de sulfuro de zinc (blenda, ZnS) es tratado pirometalúrgicamente y el mineral es tostado a 700 °C en presencia de aire, obteniendo dos productos: el dióxido de azufre (SO_{2(g)}), enviado a la planta de ácido sulfúrico, y calcina (óxido de zinc, ZnO), ecuación (1.1). Si el hierro está en forma sustitucional en la blenda, la formación de ferrita de zinc (franklinita, ZnO·Fe₂O₃) es inmediata y completa.



El ZnO_(s) o calcina es enviado a lixiviación comenzando por la etapa de lixiviación neutra, que tiene como objetivo producir una solución de sulfato de zinc (“solución neutra”), por disolución de la calcina con el “electrolito agotado” (E.A.: solución que se genera en la electrólisis, conteniendo ácido sulfúrico con una concentración de 170-190 g/L), reacciones (1.2) y (1.3):



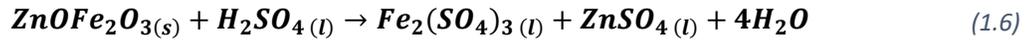
Donde (Me) es cualquier metal que viene con la calcina en forma de óxido (cadmio, cobre, cobalto, hierro, plomo, etc.). En este tanque se da la oxidación del hierro para ser precipitado con dióxido de manganeso como agente oxidante a pH de 4.8 - 5.0, seguida de una separación sólido-líquido (ecuaciones (1.4) y (1.5)).



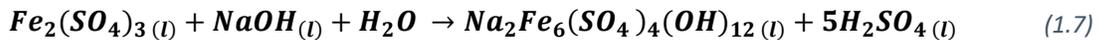
A continuación, tiene lugar la “lixiviación ácida intermedia” que tiene como objetivo disolver los residuos neutros de ZnO por un exceso de calcina dosificada en el proceso de lixiviación neutra. Los



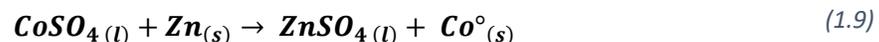
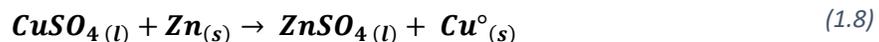
residuos neutros son mezclados con una solución ácida proveniente de la etapa de lixiviación ácida caliente y E.A., seguido de una separación sólido-líquido. La solución es enviada a la etapa de jarositas, y los sólidos a la etapa de lixiviación ácida caliente con el objetivo recuperar zinc en forma de ferritas. El sólido se mezcla con el E.A. y/o H_2SO_4 , en presencia de vapor (1.6).



Se realiza la separación sólido-líquido y la solución es llevada a la etapa ácida intermedia y los sólidos a la etapa del tercer ataque ácido para disolver las ferritas que no reaccionaron en la etapa anterior y mejorar la calidad de los residuos de plomo-plata que se envían al área de flotación. Los residuos de la lixiviación ácida caliente se mezclan con el E.A. y/o H_2SO_4 , en presencia de vapor. La solución ácida que contiene zinc es enviada a la etapa de lixiviación ácida caliente y el sólido al espesador. La formación de jarosita, $Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, se realiza precipitar Fe(III) con NaOH al 50% en H_2O , ecuación (1.7). Las fases líquido-sólido son separadas, la líquida es purificada y los sólidos enviados a la etapa de lavados ácidos de jarosita.



La etapa de purificación caliente tiene como objetivo eliminar impurezas de cobre y cobalto que contiene la solución neutra, ésta es calentada antes de entrar a los tanques de reacción, donde se mantiene en agitación mientras se adiciona trióxido de arsénico y E.A. para mantener el pH, y polvo de zinc para precipitar cobre y cobalto (ecuaciones 1.8 y 1.9).

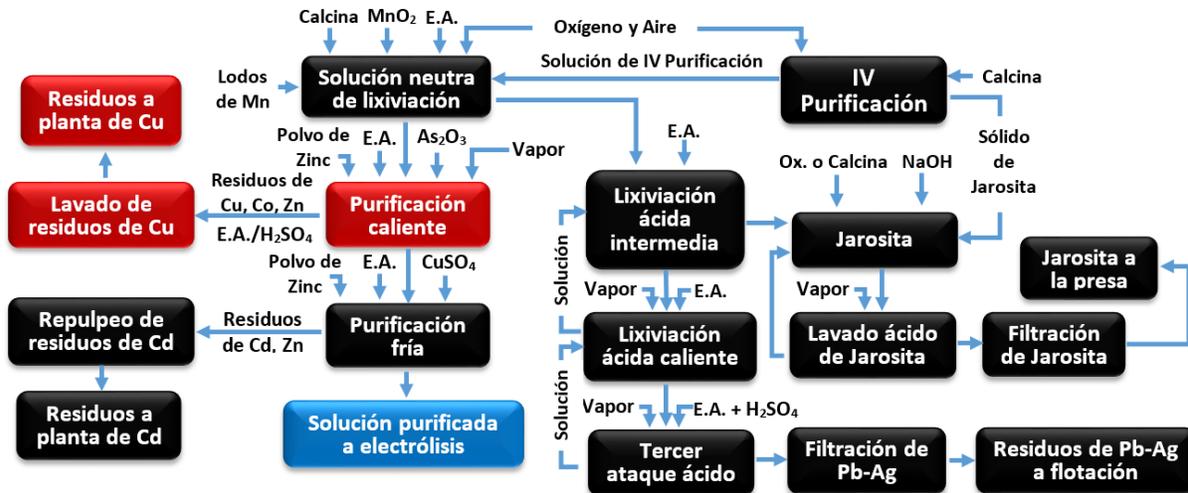


Los sólidos que contienen el cobre y el cobalto son enviados al área de lavado de residuos de cobre (también llamado cemento de cobre) y la solución filtrada, purificada en cobre y cobalto, es bombeada a la etapa de purificación fría. Los sólidos de esta etapa son enviados al área de tratamiento de residuos de cobre para lavarlo con ácido y remover el zinc y cadmio. Posteriormente son filtrados para obtener una solución que es enviada a lixiviación para recuperar el zinc y cadmio, y unos residuos ricos en cobre para ser embarcados a planta de cobre. La etapa de purificación fría tiene como objetivo eliminar el cadmio y el arsénico que pudiera traer la solución de la purificación caliente a la que se le adiciona polvo de zinc para precipitar el cadmio de la solución, E.A. para mantener el pH y sulfato de cobre en solución para precipitar el arsénico presente, reacción (1.10).





La solución final filtrada, llamada purificada, es dirigida al departamento de electrólisis y el sólido va directamente a un tratamiento de residuos en planta de cadmio donde son redisueltos con H_2SO_4 , generando $CdSO_4$, a esta solución también se le agregan polvos de zinc para precipitar cobre e impurezas, enviando el sólido al área de lavado de residuos de cobre y realizar el proceso para recuperar el cadmio metálico [1]. Todo el proceso antes descrito es esquematizado en la Figura 1.1, se resalta en color rojo la parte del proceso de donde se deriva el residuo de cobre.



*E.A.: Electrolito de alimentación.

Figura 1.1: Diagrama de flujo de Planta Electrolítica de Zinc [1].

Este proceso es la base principal de operación de la planta de la Refinería Electrolítica de Zinc propiedad de Industrial Minera México S.A. de C.V., en San Luis Potosí, San Luis Potosí. Esta planta fue construida en el año de 1982, contemplada para producir anualmente 105,000 toneladas de zinc refinado a partir del procesamiento de más de 200,000 toneladas de mineral de esfalerita, con una recuperación total de zinc aproximada de 94.5%.

1.1.2 Relevancia de los materiales generados durante el proceso metalúrgico de zinc

El aprovechar la mayor parte de los minerales se ha convertido en un reto y prioridad para la industria minera y metalúrgica, que constantemente está en busca de la implementación y optimización de procesos sostenibles tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Los subproductos y residuos suelen tener dos destinos: 1) son enviados a otras plantas para su beneficio, 2) son confinados o llevados a presas de jales o neutralización. Una alternativa a esta problemática es darle cada vez más importancia a la recuperación de diversos elementos a partir de la revalorización de subproductos de procesos metalúrgicos.



En el apartado anterior, se presentó la forma en que se recupera el zinc en la planta que proporcionó el material usado en este trabajo como fuente de iones metálicos, donde en las diversas etapas de purificación, se generan productos secundarios ricos en cobre, cobalto, zinc, manganeso, magnesio, plomo, plata y cadmio. El residuo de cobre es un subproducto interesante por su contenido de cobre y cobalto. Una manera de aprovechar los iones metálicos contenidos en sólidos industriales de este tipo es solubilizando las especies químicas realizando lavados con agua o lixiviaciones ácidas, variando condiciones de temperatura y/o concentración de agente lixiviante con la finalidad de encontrar condiciones que permitan obtener soluciones ricas en iones metálicos, en este caso cobre y cobalto. Al contener estas soluciones una diversidad de especies químicas, por lo general es necesario llevar a cabo algún proceso de separación que sea altamente selectivo. Una técnica que puede ser aplicable en este caso es purificando o concentrando los elementos de interés utilizando extracción líquido-líquido, un proceso que puede definirse como la distribución de una especie o especies metálicas entre dos fases inmiscibles [2].

1.1.3 El cobalto y su importancia

El cobalto (Co) es un metal gris plateado, duro, dúctil, maleable y magnético. Es un metal eminentemente de aleación, al igual que el níquel o el zinc, por ejemplo. Dichos metales suelen agregarse a otros que actúan de base, aunque cuando el cobalto actúa de base suele hacerlo en aleaciones con cromo. Su principal característica es su elevadísima dureza y resistencia al desgaste. El cobalto posee características muy similares a sus elementos vecinos, hierro y níquel, con los cuales comparte más rasgos que con los elementos de su propio grupo en la tabla periódica. El cobalto y el níquel comparten el efecto magnético del hierro. El cobalto es el metal más escaso de los tres y también el más caro. Se trata de uno de los pocos elementos químicos monoisotópicos.

El cobalto tiene diversas aplicaciones industriales (baños electrolíticos, baterías de aparatos electrónicos como celulares y computadoras portátiles, catalizadores en las industrias del petróleo y de la química, agentes desecantes para pinturas, barnices y tintas y en pigmentos para la cerámica, pinturas, y plásticos) y aplicaciones militares y en medicina. Otros usos importantes son en imanes permanentes para dispositivos eléctricos y como un aglutinante para herramientas de corte y abrasión, tales como brocas de diamante [3]. El cobalto metálico está comúnmente constituido de una mezcla de dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas hexagonal y cúbica centrada en las caras siendo la temperatura de transición entre ambas de 450 °C. Los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación de +4 son poco comunes y el +2 es muy frecuente, así como el +3. También existen complejos importantes con el estado de oxidación +1 [4]. La mayor parte de la demanda del mundo occidental actual se satisface



con el cobalto obtenido como un subproducto de la producción de cobre y zinc. También se recuperan pequeñas cantidades como subproductos del refinado de platino o níquel [5].

1.1.4 El cobre y su importancia

El cobre (Cu) es un metal rojizo que al igual que el oro y la plata, es un material que se caracteriza por su ductilidad y maleabilidad, ya que se puede transformar fácilmente a alambres y láminas extremadamente finas. Sus características tecnológicas más importantes son su aptitud para la elaboración secundaria por extrusión, laminación y embocinados; su solubilidad en fase sólida le permite unirse a otros metales para formar aleaciones.

Este metal se obtiene de minas a cielo abierto y en ocasiones se extrae de minas subterráneas. La tecnología actual permite la producción de cobre de alta pureza, superior al 99.9%. Sin embargo, pequeñas cantidades de impurezas originan variaciones significativas en las características tecnológicas, lo que ha hecho indispensable caracterizar al cobre en función de su calidad. El cobre es un elemento químico realmente importante que ha impulsado enormemente la tecnología, y por otro, un componente esencial para la salud de los seres vivos. Con su descubrimiento, el ser humano fue capaz de utilizar un conductor efectivo de calor y electricidad. Fue uno de los primeros metales descubiertos por el hombre, usado para crear herramientas que hicieron evolucionar la vida de nuestros antepasados a pasos agigantados, permitiendo que pudieran crear técnicas cerámicas y procesos metalúrgicos. En la actualidad, la tecnología derivada del cobre es realmente amplia, pues ofrece un mayor ahorro energético que otros metales, además de contar con mayor durabilidad que otros materiales.

1.1.5 Extracción líquido-líquido como alternativa de recuperación de cobalto y cobre

Una fase acuosa que funge como licor cargado es una solución que contiene una o más especies metálicas, y, al ser puesta en contacto con una fase orgánica (compuesta de un diluyente y un extractante), se promueve que parte del metal sea extraído y se distribuya entre las dos fases. La mezcla de las dos fases se agita para aumentar la superficie de contacto entre ellas, y permitir alcanzar rápidamente el equilibrio, la transferencia del producto deseado desde la fase acuosa inicial hacia la orgánica será mayor cuanto mayor sea su coeficiente de distribución entre las fases.

El éxito de la técnica depende de la diferencia de la afinidad por el compuesto o especie en dos medios diferentes. Después de la agitación, las dos fases se separan espontáneamente debido a la diferencia de densidades entre ellas, con lo que la fase orgánica que contiene el producto deseado se podrá separar mediante una simple decantación, de la fase acuosa conteniendo las impurezas. La posición



relativa de las fases depende de la relación de densidades. Los iones metálicos son recuperados del orgánico utilizando una solución (normalmente ácida) de despojo.

La selección del compuesto usado como extractante es vital para lograr la separación, y depende del tipo de elemento central y los grupos funcionales que conformen la molécula. Los compuestos organofosforados son bases de Lewis que tienen la propiedad de extraer especies metálicas, llevándose a cabo una reacción de extracción vía el mecanismo de solvatación o intercambio catiónico. El Cyanex®272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, CYTEC Co.) es un reactivo utilizado como extractante para cobalto que fue desarrollado específicamente para separar soluciones que contenían cobalto y níquel, pero por su naturaleza química es capaz de extraer también otros elementos como hierro, calcio, zinc, cobre, magnesio, manganeso, cadmio, entre otros, tornando complicado el llevar a cabo una extracción selectiva de cobalto.

El Acorga® M5774 (2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol di-isobutirato, CYTEC Co.) es un reactivo diseñado para la extracción de cobre y que actúa formando quelatos, pero que aun así no garantiza una extracción totalmente selectiva. En este trabajo de tesis el principal reto fue buscar las mejores condiciones para una extracción lo más selectiva posible de cobre y cobalto obtenidos del residuo de cobre por lavado o lixiviación ácida, estudiando la variación de parámetros tales como el pH de equilibrio de extracción, la concentración de las soluciones usadas como licor cargado, la variación de los volúmenes de la fase orgánica y acuosa y el tiempo de agitación.

Un sistema de extracción líquido-líquido puede llevarse a cabo en forma batch. Sin embargo, los extractores batch no aprovechan al máximo su potencial pues utilizan gran cantidad de orgánico por unidad de soluto extraído. En la actualidad, los sistemas continuos de extracción trabajan principalmente en la modalidad "contracorriente", donde el flujo de una fase acuosa que contiene la especie a extraer se encuentra con otro flujo de orgánico en sentido contrario sin saturar, evitando que el proceso de extracción se suspenda la saturación del extractante [6].

1.1.6 Empleo de iones cobalto y cobre recuperados del residuo de cobre

Una vez que se desarrolló una metodología para la extracción líquido-líquido para la recuperación del cobalto y el cobre, se realizó la síntesis de nanopartículas con métodos precipitantes (para sulfuros metálico de cobalto, Co_xS , y cobre, Cu_xS), y por reducción (para nanopartículas metálicas de cobalto y cobre). Se usó polivinilpirrolidona (PVP) en la solución acuosa como agente para controlar el crecimiento y como estabilizante de las nanopartículas. Este reactivo ya ha sido utilizado con éxito para este tipo de síntesis en el grupo de trabajo con el fin de controlar el crecimiento y la aglomeración de nanopartículas



metálicas y semiconductoras [7,8]. Posteriormente los productos fueron caracterizados, concluyendo que efectivamente, los subproductos de la planta son una fuente potencial de materia prima y que al procesarlos es posible obtener materiales nanométricos para poder ser utilizados en diversas aplicaciones.

Una de las reacciones en la cual es posible su implementación, es la reacción de electrólisis alcalina de agua. Tal reacción ha tomado gran importancia en la actualidad pues el hidrógeno es considerado por muchos como la solución futura al problema energético actual, siendo el candidato más prometedor para ser el combustible con mayor auge en el futuro cercano. Una de las posibilidades de emplear las partículas nanométricas sintetizadas, es usarlas como modificadores de electrodos a modo de catalizadores. El grupo de trabajo ha empleado las nanopartículas de plata y paladio en la superficie de electrodos porosos de níquel con buenos resultados [8,9], en este trabajo se realizaron pruebas preliminares para obtener alguna información sobre el desempeño de las partículas sintetizadas cuando se depositan sobre una superficie de níquel. Al ser estas pruebas preliminares no se empleó ningún tipo de factor de corrección por cambio de área de trabajo en los resultados manejados.

1.2 Justificación

En la actualidad, la ciencia en retribución al medio ambiente necesita optimizar o implementar nuevos procesos que permitan el mejor aprovechamiento los recursos naturales. Para que cualquier proceso de beneficio industrial sea rentable, se debe de aprovechar cualquier valor que se tenga en la materia prima. En todo proceso se generan residuos o subproductos que, muchas veces, son embarcados a otras plantas para ser usados con un fin particular. Una alternativa es estudiarlos y tratarlos antes que salgan de la planta y recuperar elementos de valor que puedan generar mayores ganancias. Esta es una problemática constante en la industria minera que siempre se mantiene en busca aumentar sus ganancias, invirtiendo en investigación para reducir costos aumentando la eficiencia de sus procesos.

Un caso en particular es el proceso de Tostación-Lixiviación-Purificación-Electrólisis de la Refinería Electrolítica de Zinc, propiedad de Industrial Minera México S.A. de C.V., en San Luis Potosí, México, donde se genera un residuo de cobre que posee principalmente cobre, zinc y cobalto en forma de compuestos solubles e insolubles, disponibles para ser purificados y utilizados en la formación de nuevos materiales que pueden ser empleados en alguna aplicación posterior.

1.3 Hipótesis

Es posible recuperar elementos de valor lavando y lixiviando residuos de cobre provenientes de una planta electrolítica de zinc. De esas soluciones, y a las condiciones adecuadas, es posible extraer de



manera selectiva iones cobre y cobalto utilizando la técnica de extracción líquido-líquido, para la posterior formación de nanopartículas metálicas y de sulfuros. Estas nanopartículas pueden ser potenciales agentes modificadores para electrodos usados en la reacción de evolución de hidrógeno.

1.4 Objetivo

Encontrar las condiciones óptimas para recuperar selectivamente cobalto y cobre contenidos en el residuo de cobre derivado del proceso industrial de la Planta Electrolítica de Zinc del Grupo México, S.A. de C.V., empleando sistemas de extracción líquido-líquido. Las especies de cobre y cobalto serán usadas como precursores en la síntesis, por precipitación o reducción, de nanopartículas de sulfuros y metálicas, que serán usadas para modificar barras de níquel para ser usadas como electrodos en la reacción de evolución de hidrogeno.

1.5 Objetivos particulares

- Caracterización, lavado con agua y lixiviación ácida de residuo de cobre. Posteriormente caracterización de soluciones de lavados y de lixiviación de residuos de cobre.
- Implementación de una metodología para la extracción selectiva de cobalto y cobre.
- Desarrollo de técnicas de precipitación para la formación de nanopartículas metálicas y de sulfuros metálicos, para su posterior caracterización estructural y química.
- Preparación de electrodos de níquel modificados con nanopartículas de cobalto y cobre y sus sulfuros.
- Realizar pruebas preliminares del uso nanopartículas depositadas sobre una superficie lisa de níquel como catalizadores en la reacción de electrólisis alcalina de agua.

A microscopic view of numerous small, blue, spherical particles, likely mineral grains, arranged in a dense, somewhat irregular pattern. The particles vary slightly in size and are set against a dark, almost black background.

2

Capítulo: Antecedentes

**Reaprovechamiento de jales
mineros para recuperación de
valores metálicos con la técnica
de extracción líquido-líquido.**



2. Reaprovechamiento de residuos mineros para recuperación de valores metálicos con la técnica de extracción líquido-líquido

2.1 Recuperación de valores metálicos con la técnica de extracción líquido-líquido

La minería constituye un caso especial en lo que a generación de residuos se refiere. Para obtener el producto a comercializar es necesario extraer una gran cantidad de materiales estériles que, por motivos económicos, se disponen en las proximidades de la explotación. Los concentrados se someten a procesos metalúrgicos (pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos o electrometalúrgicos) para la obtención de los metales presentes en los concentrados. Como se vio en el apartado anterior, un proceso de lixiviación genera residuos constituidos por la mena triturada y tratada, a la que se le ha extraído el componente de interés mediante disolución con un agente lixivante como el ácido sulfúrico (en el caso del zinc) o cianuro sódico (en el caso del oro y plata). Adicionalmente, para alcanzar la pureza o concentración requeridas para comercializar el producto deseado, se somete el mineral extraído a una serie de procesos en los que se generan residuos, los cuales unos son confinados, pero otros que aún tienen valor con enviados a otras plantas con el fin de aprovecharlos.

Las operaciones mineras conllevan frecuentemente el uso y transformación de grandes extensiones y volúmenes de terreno. Tanto en la etapa operacional como tras el abandono, se dan una serie de efectos ambientales de mayor o menor magnitud en función de las condiciones locales y el tipo de explotación. Se listan a continuación los principales efectos ambientales de las actividades mineras, si bien hay que tener presente que no siempre se dan todos y su trascendencia es variable según los casos.

Son los siguientes:

- Alteración del paisaje
- Emisiones de polvo y sedimentación del mismo
- Modificación del hábitat ecológico
- Modificación de cursos de agua
- Destrucción de cubierta vegetal
- Contaminación de aguas superficiales y subterráneas

También se deben mencionar los problemas de seguridad para las poblaciones vecinas a las operaciones mineras, especialmente en explotaciones abandonadas. La contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas, viene a menudo determinada por la generación de drenaje ácido que frecuentemente se produce en explotaciones metálicas y en la minería del carbón [10]. El estudio e implementación de nuevos procesos o mejoras a los procesos ya existentes es fundamental para el aprovechamiento integral de los minerales que son extraídos, y en consecuencia lo que sea llamado residuo, contenga solo un mínimo de especies que puedan causar algún tipo de alteración ambiental donde sea dispuesto, tanto en aire por volatilización, como en el suelo por filtración. Conocer químicamente el material que sale como residuo de los procesos metalúrgico y es embarcado a otras plantas para su reaprovechamiento es importante, pues antes de ser comercializado puede ser tratado



nuevamente para recuperar alguna otra especie química. Este es el caso del residuo de cobre que contiene cobalto y por supuesto cobre, que pueden ser pasados del sólido a una solución por lavados o ataque ácido no tan agresivos. La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Se basa en la concentración de soluciones en uno a varios elementos de interés, presentes como iones, que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica. Como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la próxima etapa productiva. La implementación de extracción líquido-líquido para la recuperación de cobalto y cobre es una alternativa real al ser uno de los procesos más efectivos y económicos para recuperar metales valiosos que se encuentran en las soluciones enriquecidas, provenientes de procesos de solubilización o lixiviación.

El proceso busca cumplir los objetivos:

- La separación y purificación de uno o más metales de interés de las soluciones que los contienen, las que suelen tener impurezas. La separación consiste en extraer el o los metales deseados desde soluciones o a la inversa, extraer las impurezas de la solución, dejando el o los metales deseados en ella.
- Concentración de los metales disueltos para disminuir los volúmenes a procesar.
- Transferencia de los metales disueltos desde una solución acuosa compleja a otra solución acuosa diferente y que simplifique el proceso siguiente.

2.1.1 Caracterización de residuo de cobre

El residuo de cobre procedente de la Planta Electrolítica de Zinc necesita ser caracterizado, con la finalidad de conocer las especies químicas que contiene, tanto en cantidad como si están en forma de compuestos químicos solubles o insolubles, para esto se emplearon diferentes técnicas como:

Difracción de rayos X. Es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de sólidos y en particular, para la identificación de fases cristalinas. En principio, los cristales de un sólido poseen un conjunto de planos atómicos en cierta orientación que tienen la propiedad de difractar los rayos X en un ángulo determinado de acuerdo a la distancia entre los planos.

Espectrometría de Fluorescencia de rayos x. Se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X

Digestión total. Consiste en el ataque ácido de una muestra sólida mientras se le aplica calor y un agente oxidante fuerte para ayudar a la solubilización de todas las especies que contenga, y posteriormente analizarlas químicamente con alguna técnica espectroscópica como absorción atómica o espectrofotometría de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente



2.1.2 Lavado y lixiviación de residuo de cobre

Como ya se mencionó anteriormente, es necesario pasar los iones de interés del sólido a una solución, en este caso cobalto y cobre, para poder purificarlos de otras especies por medio de la técnica de extracción líquido-líquido, se hace mediante:

Lavado para la solubilización de especies químicas. Se basa en contactar el material con agua desionizada, mientras se le aplica calor en agitación contante, para después llevar a cabo una separación sólido-líquido y analizarlos químicamente.

Lixiviación ácida. Es el proceso de extraer desde un sólido una especie de interés por medio de reactivos (en este caso ácidos) que la disuelven o transforman en sales solubles en medios acuosos. En algunos casos se aplica calor para acelerar la reacción.

2.2 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es una operación unitaria que permite la recuperación de un soluto de una fase líquida por contacto con otro líquido inmiscible (parcial o casi totalmente inmiscible), por lo tanto, se da un intercambio de materia por la interfase, pero evitando cambio de estado físico. Las especies que componen la mezcla original se distribuyen entre las dos fases líquidas y se alcanza un cierto grado de disociación, se da la transferencia de masa, misma que se ve favorecida tras un contacto sucesivo entre los líquidos (Figura 2.1) [11].

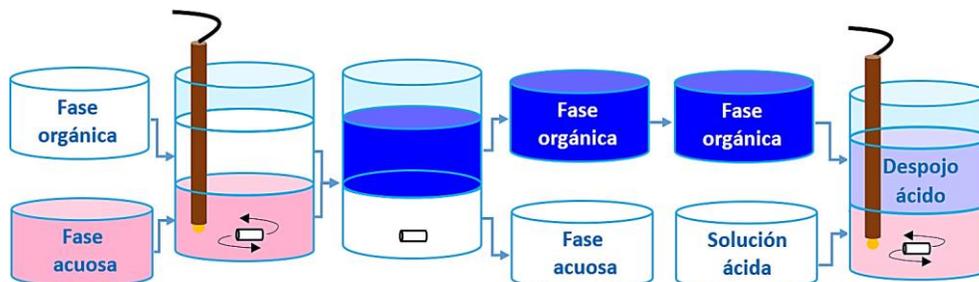


Figura 2.1: Proceso de extracción líquido/líquido.

La fase acuosa puede ser:

Licor cargado. También llamado *licor de alimentación* es el producto de la lixiviación del cual se desea extraer una o más especies metálicas.

Rafinado. También llamado licor descargado, es la corriente de acuoso que abandona el sistema después de haberse contactado con el orgánico al que cedió parte de su contenido en especies metálicas, puede ser recirculado a un proceso de lixiviación.

La fase orgánica puede ser:

Orgánico fresco. Es aquel que entra por primera vez al sistema de extracción.



Orgánico cargado. Corriente de diluyente con extractante y metales que abandona la sección de extracción para pasar a la sección de despojo donde los metales son re-extraídos, el orgánico regresa al paso de extracción como orgánico de alimentación o fresco.

La extracción generalmente es un proceso al equilibrio, esto es, se tiene un porcentaje de extracción alcanzada para cada sistema en particular después de que las fases acuosas y orgánicas son puestas en contacto a un tiempo determinado, y puede ser descrito por la ecuación (2.1).



En la primera etapa de extracción el ion metálico es transferido desde la fase acuosa a la fase orgánica O como algún complejo MO , en este caso el proceso requiere que la posición de equilibrio en esta ecuación sea en dirección hacia la derecha. Al mezclarse las fases acuosa y orgánica, el equilibrio se irá dando paulatinamente, debido a que la transferencia de masa dentro de un reactor depende de los siguientes factores:

- Tiempo de residencia.
- Área de interfases acuosa/orgánica.
- Potencial químico en la interfase.

Después se dejan asentar las fases, el refinado es separado y tratado para la recuperación de otros metales, o se desecha. El orgánico es llevado a una segunda etapa (despojo), donde se revierte la reacción y el metal es transferido desde la fase orgánica a una solución acuosa generalmente ácida, según el sistema de que se trate, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda regenerando con protones al extractante para ser recirculado.

2.3 Fase orgánica

Los sistemas de extracción líquido-líquido tienen tres componentes básicos, que son un soluto a extraer, un disolvente acuoso y un extractante orgánico. La fase orgánica corresponde al reactivo extractante disuelto en un diluyente orgánico que se mezcla fuertemente con la fase acuosa por agitación. El reactivo orgánico contiene una molécula extractante, que tiene una alta afinidad por el ion metálico que se quiere recuperar, la especie formada es transferida desde la fase acuosa a la orgánica, a través de la interfase de los dos líquidos no miscibles.

Porcentaje de Extracción. Representa la fracción de un elemento presente en la solución de lixiviación o alimentación, el cual ha sido extraído en contacto con la fase orgánica, ecuación (2.2).

$$\text{Porcentaje de Extracción} = \frac{100}{1 + \frac{V_A}{B_A^\circ \cdot V_O}} \quad (2.2)$$

Donde: V_A = Volumen de fase acuosa; V_O = Volumen de fase orgánica; B_A° = especie de interés.



pH de Equilibrio. Es el pH de la fase acuosa una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Todos los extractantes de los tipos ácidos y de quelación utilizados en los procesos de extracción, liberan protones en la extracción de un metal. Esta ecuación indica que la extracción de un metal es fuertemente dependiente del pH de equilibrio de la fase acuosa. En sistemas que contienen bajas concentraciones del metal en solución, por ejemplo, trazas o partes por millón (ppm), la cantidad de protones será pequeña y no cambiará significativamente el pH de equilibrio del sistema, pero las soluciones que se usarán en este trabajo de tesis tienen una alta concentración de iones metálicos, por lo que el pH tendrá un cambio durante la extracción.

Relación de Fases A/O. Relación de los volúmenes de las fases acuosa (A) y orgánica (O). La relación de fases influye en la cantidad de metal extraído, ya que a una concentración de extractante dada, la cantidad de extractante disponible para los requerimientos de extracción es dada por su concentración (mL del extractante orgánico/mL del diluyente orgánico) multiplicado por el volumen de la fase orgánica, (V), formada por el volumen del extractante y el diluyente.

Capacidad de Carga del Extractante Orgánico. La máxima capacidad de carga de un orgánico depende de la disponibilidad del extractante libre y de la solubilidad de las especies metálicas en el extractante. La solubilidad de las especies a ser extraídas depende a su vez en gran parte del diluyente usado. Una baja solubilidad propicia, en muchos casos, la formación de una tercera fase intermedia entre el orgánico y la fase acuosa.

Isoterma de Extracción. Los datos obtenidos en estudios de extracción pueden ser presentados en forma de gráficos, y un método ampliamente usado es graficar en la ordenada las variaciones de la concentración en el equilibrio del metal en la fase orgánica, contra la concentración del metal en la fase acuosa en la abscisa.

2.3.1 Diluyente

Aproximadamente del 80 al 90% de la fase orgánica en el sistema de extracción es un compuesto inerte cuya función principal es actuar como acarreador o diluyente. Se utiliza normalmente un disolvente de carácter inerte e insoluble en agua. La selección del diluyente puede ser casi tan importante como la selección del extractante, debido a los efectos, tanto físicos como químicos, que el diluyente puede exhibir, así como también a la economía del proceso. Generalmente se usa queroseno como diluyente debido a su bajo costo y al alto punto de ignición, aun cuando otros compuestos orgánicos como el aceite combustible, tolueno, tetracloruro de carbono, o la mayoría de los productos derivados del petróleo, pueden utilizarse. Es indispensable que las densidades de las fases en equilibrio sean distintas pues la operación se desarrollará más fácilmente cuanto mayor sea la diferencia de densidades.



2.3.2 Extractante

El extractante es un soluto orgánico que es la parte activa de la fase orgánica, es el causante directo de la operación de transferencia de masa. Para la selección del extractante adecuado, se deben tomar en cuenta las siguientes características:

Selectividad. Es la primera propiedad que se estudia respecto a la aplicabilidad del extractante. Se define como la medida de extracción de una sustancia dada, en relación con las demás, para alcanzar una mayor purificación y aprovechar al máximo su capacidad.

Capacidad de Extracción. La capacidad para extraer el soluto es de las principales condiciones que debe poseer un extractante y se mide por el coeficiente de distribución y la capacidad de carga.

Recuperabilidad. En los procesos de extracción es necesario separar los productos del extractante. Esto no sólo es importante para evitar la contaminación de los productos con el extractante sino también para usarlo de nuevo.

Estabilidad. Debe ser altamente estable de modo que resista muchos ciclos de extracción sin necesidad de tratamiento para eliminar los productos de degradación.

Reactividad Química. El extractante debe ser estable e inerte químicamente frente a los demás componentes del sistema.

Flamabilidad y Toxicidad. Se deben tomar en cuenta estas dos propiedades para evitar problemas de seguridad e higiene en su manejo. El grado de flamabilidad y toxicidad debe ser bajo.

Costo. El bajo costo y la fácil disponibilidad en cantidades suficientes son atributos deseables en un extractante.

2.4 Mecanismo de reacción para la extracción de metales

La naturaleza de las especies metálicas a ser extraídas es de fundamental importancia en los sistemas de extracción. Normalmente un ion metálico existe en solución acuosa como un ion hidratado, con poca o nula tendencia a ser transferido a una fase orgánica. Para convertir un ion metálico a una especie extraíble, su carga requiere neutralización y que alguna o toda su agua de hidratación sea reemplazada por otra molécula o ion. Este requerimiento de transferencia puede lograrse acomplejando el ion con un ion de carga opuesta para formar una especie neutral, la cual al mismo tiempo reemplaza alguna o toda el agua de hidratación del ion metálico, por formación de complejos de asociación iónica los cuales promueven la formación de especies neutras con el extractante; y por reemplazo del agua de hidratación por moléculas de un extractante. Los extractantes aprovechan las propiedades químicas de cada elemento siguiendo diferentes mecanismos de reacción.

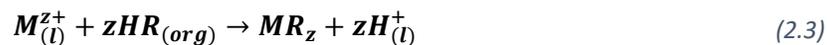


2.4.1 Sistemas que involucran la formación de complejos

Los extractantes intercambiadores catiónicos actúan cuando un catión metálico forma un complejo de coordinación y eléctricamente neutro con el extractante por el desplazamiento de un catión, usualmente un protón, y pueden ser los Extractantes de Quelación y los Extractantes Ácidos.

Extractantes de Quelación. Este tipo de extractantes realiza una quelación, es decir, forman estructuras de anillos que envuelven al ion metálico central, dejando los restantes cationes en solución. Tienen una amplia utilización en la extracción de cobre de soluciones de lixiviación con ácido sulfúrico. Corresponden a esta clase los reactivos: LIX, ZENECA, ACORGA, SME de Shell Chemicals y MOC [12].

Extractantes Ácidos. El metal es extraído por un mecanismo de intercambio catiónico, en el cual los hidrógenos del extractante son intercambiados por los iones metálicos. Algunos ejemplos son los ácidos organofosforados (RPOOH), carboxílicos (RCOOH), o sulfónicos (RSO₃H). El proceso es mostrado por la ecuación (2.3). Una característica de los extractantes ácidos con fósforo, es que algunos pueden formar estructuras diméricas estables en disolventes no polares [13]. La formación de complejos metálicos implica la retención de uno de los enlaces de hidrógeno en el dímero, mientras que el otro se rompe liberando un protón que se sustituye por el catión de metal.



Donde: $M_{(l)}^{z+}$ = Ion metálico; $HR_{(org)}$ = Extractante protonado; MR_z = Especie química extractante-metal.

2.5 Operación unitaria de extracción

Es una operación unitaria de transferencia de materia basada en la disolución de uno o varios componentes de una mezcla -líquido o sólido- en un disolvente. Se hace la distinción entre la extracción sólido-líquido y la líquido-líquido según si la materia a extraer está en un sólido o en un líquido. La extracción líquido-líquido se puede llevar a cabo de distintas formas, normalmente se trabaja en continuo y cabe distinguir dos modos básicos de contacto: por etapas y continuo.

2.5.1 Extracción líquido-líquido de contacto simple

La operación de extracción se lleva a cabo mezclando la fase orgánica con la alimentación acuosa, provocando una dispersión de las fases con consecuente aumento del área interfacial, lo que causa un incremento en la velocidad de transferencia de un soluto. Después las fases dispersas pasan a un asentador en el cual se separan. Un proceso que se lleva a cabo en esta forma recibe el nombre proceso de una sola etapa. Una etapa ideal o teórica es aquella en donde el tiempo de contacto entre las fases es suficiente para que estén realmente en equilibrio y la eficiencia de etapa sea de 100%. Si lo que se quiere realizar es una extracción son dos fases con un contacto sencillo, y la solución inicial contiene una masa de iones A



en la fase A con una relación de masa de soluto X_f , entonces el extractante a añadir tendrá una masa O de solvente O , como se aprecia en la Figura 2.2.



Figura 2.2: Extracción líquido-líquido de contacto simple.

Al mezclarse y separarse, se obtiene un refinado que contiene una masa de soluto X_1 , y un extractante O que contiene un soluto Y_1 , ecuación (2.4) [11].

$$AX_f = AX_1 + OY_1 \text{ o } \frac{Y_1}{X_1 - X_f} = -\frac{A}{O} \tag{2.4}$$

Donde: A = fase que contiene el soluto inicialmente; O = extractante fresco; X_f = concentración inicial de soluto; X_1 = concentración de soluto en refinado; Y_1 = concentración de soluto en orgánico cargado.

La distribución de las especies entre la fase acuosa y la fase orgánica está regida por el coeficiente de distribución (D , ecuación (2.5)), la concentración total de un elemento, en todas sus formas, en la fase orgánica, dividida por la concentración total del elemento en la fase acuosa. Este coeficiente es un parámetro básico que es esencial en estudios de extracción. Una extracción puede ser considerada efectiva si el valor del coeficiente de distribución es superior a 1. Es una medida adimensional que indica la efectividad de extracción.

$$D = \frac{Y_1}{X_1} \tag{2.5}$$

Donde: D = coeficiente de distribución; X_1 = concentración de soluto en refinado; Y_1 = concentración de soluto en orgánico cargado.

2.5.2 Extracción líquido-líquido de múltiples contactos con orgánico fresco

En la Figura 2.3 se muestra una operación continua de dos etapas en la que los mezcladores y separadores se presentan como recipientes separados, y los refinados que salen de cada etapa se ponen en contacto con orgánico fresco. Una de las principales dificultades consiste en determinar el número de etapas para conseguir una separación lo más completa posible. Si el proceso se realiza en una sola etapa se requiere una cantidad de orgánico muy superior a la que se requeriría en un proceso como el que se describe en este apartado.

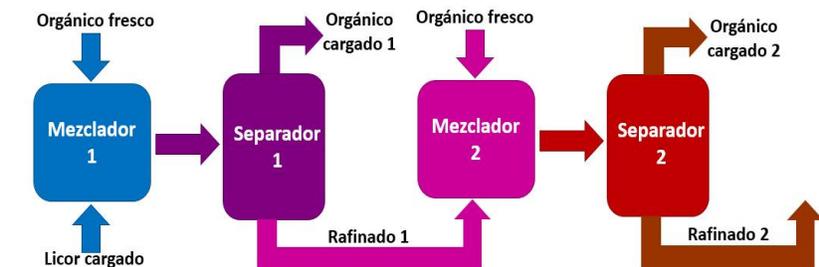
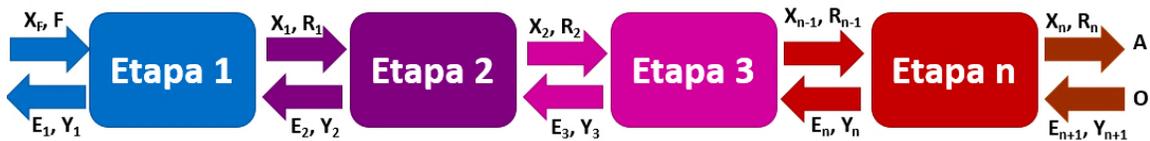


Figura 2.3: Sistema de extracción de múltiples contactos con orgánico fresco.



2.5.3 Extracción líquido-líquido a contracorriente

Si se dispone de una serie de recipientes de mezclado y separación de modo que el flujo sea a contracorriente, entonces las condiciones de flujo se pueden representar como se muestra en la Figura 2.4, donde cada etapa corresponde a un mezclador y un separador.



Donde: X = relación de soluto en orgánico en las corrientes de refinado; Y = relación entre el soluto y el medio acuoso en las corrientes del extractante.

Figura 2.4: Diagrama de extracción con multi-etapas con flujos a contracorriente.

La solución inicial F contiene soluto B en el medio A (**acuoso**) y se alimenta a la primera unidad para ser mezclada con orgánico y sale como refinado R_1 . Esta corriente pasa a través de las unidades y sale de la unidad n -ésima como corriente R_n . El medio extractante nuevo O (**orgánico**) entra en la unidad n -ésima y pasa en sentido inverso a través de las unidades dejando el circuito como extractante E_1 [11]. Si las dos fases son inmiscibles, la fase en las corrientes de refinado permanece como A y el orgánico añadido en las corrientes que contienen al extractante permanecen como O . Los saldos de material para el soluto pueden escribirse entonces como:

$$\text{Para la Etapa 1: } AX_F + OY_2 \leftrightarrow AX_1 + OY_1 \tag{2.6}$$

$$\text{Para la Etapa n: } AX_{n-1} + OY_{n+1} \leftrightarrow AX_n + OY_n \tag{2.7}$$

$$\text{Para la unidad: } OX_F + OY_{n+1} \leftrightarrow AX_n + OY_1 \tag{2.8}$$

$$\text{Línea de operación: } Y_{n+1} = \frac{A}{O} (X_n - X_F) + Y_1 \tag{2.9}$$

La ecuación (2.9) da la relación entre la concentración de soluto que sale de la fase “ n ” en el refinado y la procedente de la etapa “ $n+1$ ” en la fase del orgánico. El punto terminal en la línea de operación (X_F, Y_1) y (X_n, Y_{n+1}) , se determina generalmente mediante un balance general de materia. Se supone la fracción extraída o la composición final del extracto y se construye la línea de operación. Si se requieren demasiadas etapas, se supone una fracción menor extraída y los cálculos se repiten [6]. La concentración de la fase acuosa (X) disminuye y la de la fase orgánica (Y) aumenta a medida que se da el proceso. La ecuación (2.9) da una línea recta de pendiente A/O , conocida como la línea de operación, que pasa a través de los puntos (X_f, Y_1) y (X_n, Y_{n+1}) .

La eficiencia de extracción está determinada por el número ideal de etapas a contracorriente, generalmente se determina empleando un diagrama triangular de equilibrio y métodos gráficos, pero resulta más sencillo utilizar el método de McCabe-Thiele (Figura 2.5), se obtiene la relación de equilibrio,



Y_n contra X_n y la línea de operación, y el número de etapas necesarias para pasar de X_f a X_n se obtiene trazando escalones entre la línea de operación y la curva de equilibrio. En este ejemplo, se requieren cuatro etapas, y (X_n, Y_{n+1}) corresponde a (X_4, Y_5) . Se puede observar que la línea operativa conecta las composiciones de la corriente de refinado que sale y la corriente de orgánico fresco que entra en una unidad, X_n e Y_{n+1} , respectivamente [6].

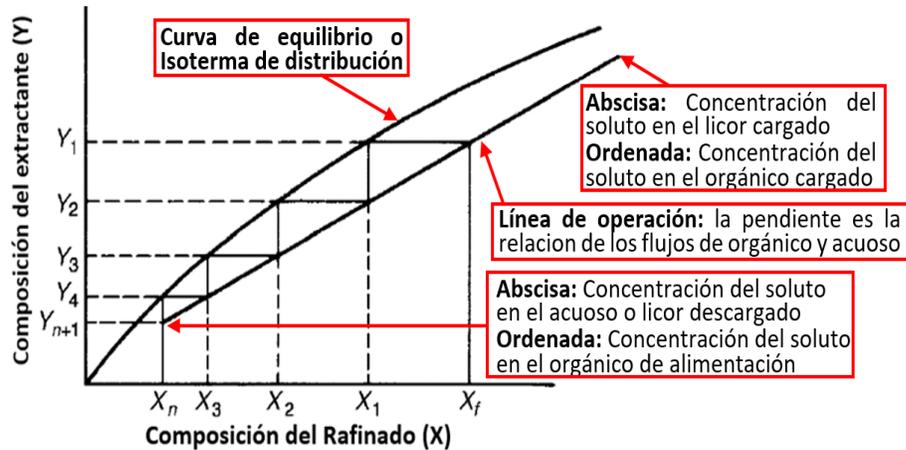


Figura 2.5: Diagrama de McCabe-Thiele aplicado para un sistema de extracción líquido-líquido.

El gráfico tiene en la ordenada la fracción de soluto en el orgánico, y en la abscisa el soluto en el acuoso. Esta representación de datos se conoce como isoterma de extracción y es probablemente el método más significativo de caracterización del sistema de extracción y un primer paso para calcular el número de etapas teóricas que se requieren para el proceso. La metodología para la determinación de la isoterma de extracción es la siguiente:

- Variación de la concentración de elementos en la solución de lixiviación (acuoso).
- Variación de la relación de fases (A/O) utilizando una composición fija en la solución de lixiviación.
- Poner en contacto la solución de lixiviación con el orgánico, una vez separadas las fases, la misma solución de lixiviación se pone en contacto con orgánico nuevo, y así sucesivamente hasta alcanzar una capacidad de carga máxima.

2.5.4 Lavado de orgánico cargado

Para obtener un producto de alta pureza, se utiliza una corriente recirculada del producto puro para "lavar" el orgánico contaminado con impurezas. En el proceso, el extracto se satura con el producto deseado, y se eliminan las impurezas. El refinado final procedente de la depuración se recircula a la alimentación acuosa de manera que se pueda recuperar el producto, como se esquematiza en la Figura 2.6. Las técnicas para lograr productos de alta pureza por extracción a contracorriente y lavado del extracto han demostrado ser esenciales para la producción de metales valiosos como el uranio y tierras raras [11]. Es importante cuidar los flujos e incluso de la temperatura para conseguir una calidad de producto consistente [14].



Figura 2.6: Procesos de extracción líquido-líquido para conseguir productos de alta pureza [11].

2.6 Equipos utilizados en la extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido por etapas se puede realizar empleando diferentes procedimientos, dependiendo del tipo de sistema mecánico para el contacto de las fases, al igual que de la naturaleza de lo que se quiera separar, asumiendo que cada etapa es ideal y que la corriente que sale de una etapa anterior está en equilibrio. Una etapa ideal o teórica es una etapa en donde el tiempo de contacto entre las fases es suficiente para que los efluentes estén realmente en equilibrio y le corresponda una eficiencia de etapa de 100%. Cada etapa debe incluir un sistema de agitación que permitan el contacto y su separación de las fases. Hay tres tipos de equipos que permiten mantener en contacto las fases: el mezclador-decantador, las columnas con platos como en destilación, al igual que unidades que incorporan dispositivos giratorios [11].

2.6.1 Extracción en mezcladores-asentadores

En la extracción líquido-líquido es indispensable poner en contacto ambas fases para favorecer la transferencia de masa y después propiciar la separación de estas. El equipo de extracción opera por cargas o de forma continua y consiste en una serie de mezcladores-asentadores (Figura 8) llevando a cabo la extracción a múltiples etapas.

Mezclador. Como resultado de la agitación conseguida, las dos fases se llevan al equilibrio. Cuando se produce una reacción química, la cinética debe establecerse de tal manera que se pueda calcular el tiempo de residencia y la retención.

Asentador. En esta unidad, frecuentemente ocurre la sedimentación gravitacional y debe tener lugar la coalescencia de las gotitas. Las velocidades de sedimentación y coalescencia aumentan con el tamaño de la gota, y se debe evitar una agitación excesiva que resulte en la formación de gotas muy pequeñas.

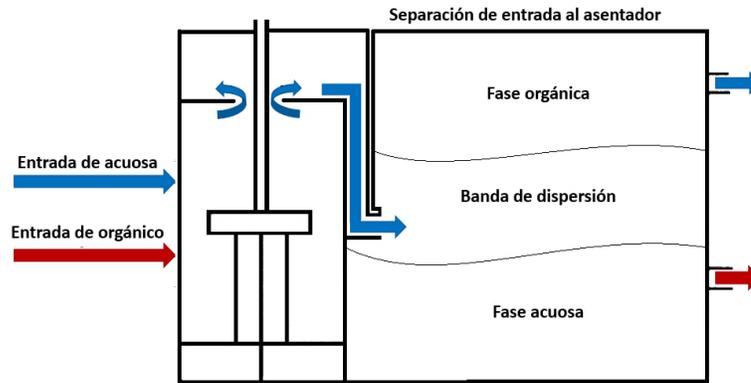


Figura 2.7: Sistema de extracción de mezclador-asetador.

2.6.2 Extracción en columna

Existen diversos tipos. Una de ellas es la torre de pulverización, donde el líquido menos denso se introduce por el fondo y se distribuye en pequeñas gotas por medio de boquillas como se aprecia en la Figura 2.8a, estas gotas ascienden a través de la masa del líquido más pesado que desciende por gravedad como una corriente continua. Las gotas se recogen en la parte superior y forman la corriente del líquido más ligero que sale por la parte superior.

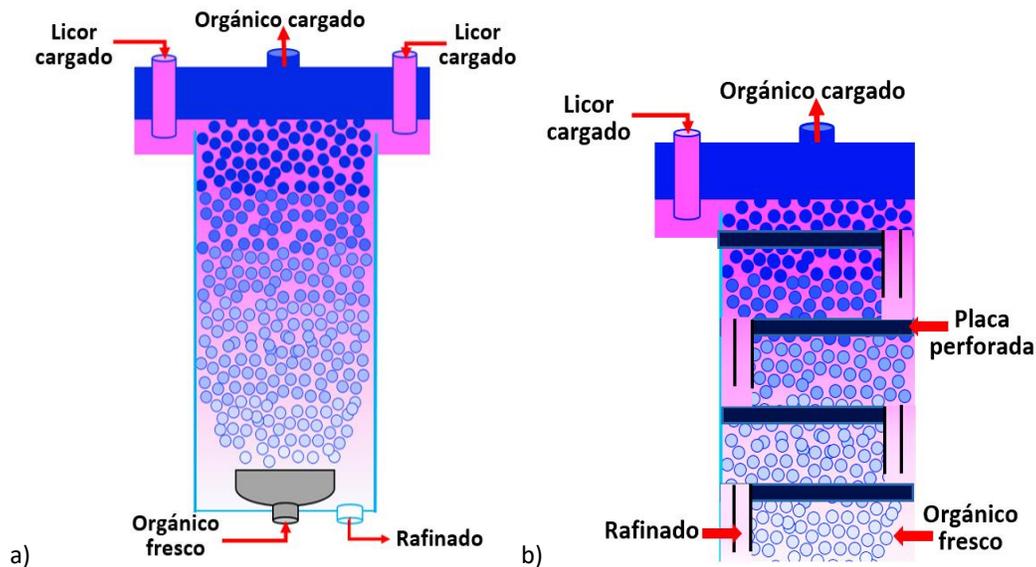


Figura 2.8: Sistema de extracción de a) torre de pulverización; b) torre de platos.

Otro tipo más eficiente es la columna de platos perforados. La separación entre platos es menor que en destilación: 10-15 cm para la mayor parte de las aplicaciones con líquidos de baja tensión interfacial. Las velocidades de extracción en columnas de platos perforados son elevadas debido a que las gotas de la fase dispersa coalescen y se vuelven a formar en cada etapa. Esto favorece la destrucción de gradientes de concentración que se pueden formar cuando las gotas pasan sin perturbación a través de toda la columna, el esquema del proceso se ve en la Figura 2.8b.



2.7 Nanopartículas

La nanotecnología es la ciencia que se ocupa de la materia a la escala de 1 mil millonésima partes de un metro (es decir, 10^{-9} m=1 nm). Una nanopartícula (NP) es el componente más fundamental en la fabricación de los nanomateriales tan sólo más grande que un átomo o una molécula simple que son gobernados por la mecánica cuántica. En general, el tamaño de una nanopartícula abarca el intervalo entre 1 y 100 nm, como se aprecia en la Figura 2.9. Las NP metálicas tienen propiedades físicas y químicas diferentes las del metal en bulk (puntos de fusión inferiores, superficies específicas superiores, propiedades ópticas específicas, resistencias mecánicas y magnetizaciones específicas, etc.), que pueden resultar atractivas en diversas aplicaciones industriales.

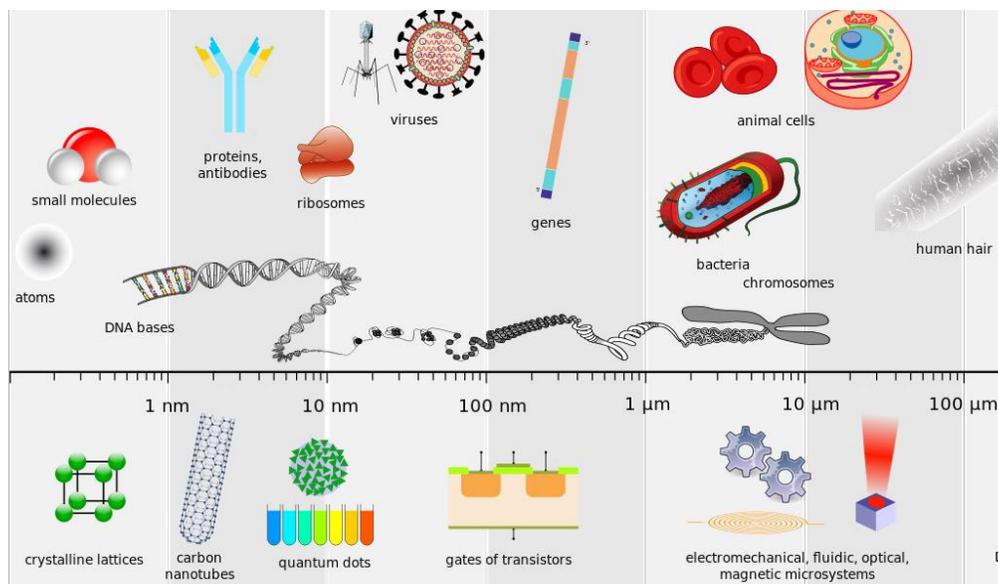


Figura 2.9: Escala ilustrativa de niveles de tamaño.

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales. Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las NP lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales. de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de NPs permite explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, así como sensores químicos y biológicos. La producción industrial de nanomateriales tuvo sus orígenes en el siglo XX. Desde la década de 1970, el desarrollo innovador de NPs se debe a una combinación de teoría y experimentos en los campos de la física, química, ciencia de los materiales y biociencias [15].

2.7.1 Síntesis de nanopartículas

Un protocolo de síntesis de NPs de alta calidad debe considerar los siguientes aspectos:



- Control de la distribución de tamaño, forma, estructura cristalina y composición.
- Pureza de las nanopartículas (pocas impurezas).
- Control de la agregación.
- Estabilización de las nanopartículas superficialmente (estérica y electrostática)
- Reproducibilidad.
- Producción en masa, ampliación y menores costos [16].

Los métodos de síntesis de NPs suelen agruparse en dos categorías (Figura 2.10):

Top-Down (Método físicos): consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

Bottom-Up (Métodos químicos): consiste en la fabricación de NPs a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular. Con este método, es posible controlar mejor el tamaño de las NP, su uniformidad y su forma, reduciendo la cantidad de impurezas.

- | | |
|---------------|---|
| Fase líquida: | <ul style="list-style-type: none">• Procesos de precipitación• Procesos Sol-Gel• Procesos hidrotermales• Irradiación con microondas |
| Fase gaseosa | <ul style="list-style-type: none">• Procesos de aerosol <p>Ejemplo: Hidrólisis por llama o hidrólisis por pulverización</p> |

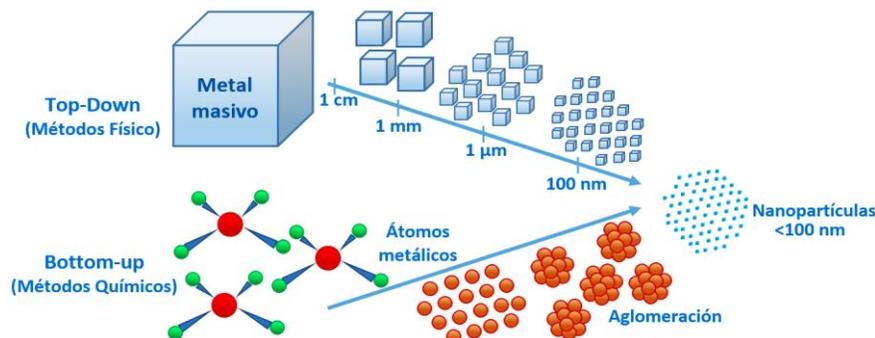


Figura 2.10: Procesos físico y químico en la producción de nanopartículas [17].

Las NPs pueden ser soportadas o no sobre una superficie sólida, o estar suspendidas de manera coloidal en un fluido. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas [17]. El método de síntesis más común para la síntesis de las nanopartículas es el Bottom-Up, siendo la precipitación el proceso más simple de los nombrados anteriormente, pues no se emplean equipos sofisticados, siendo posible realizar la síntesis a condiciones naturales de presión y temperatura (25 °C y 1 atmósfera). De esta forma es posible obtener partículas metálicas, derivadas de una reacción de reducción metálica, utilizando compuestos como el citrato o borohidruro de sodio. También es posible precipitar partículas que estén conformadas por materiales de baja solubilidad



(óxidos, sulfuros u oxalatos, entre otros). Para la formación de NPs, los átomos en solución chocan con otros iones o clústeres para posteriormente formar una "semilla" irreversible de un núcleo estable. El diámetro del núcleo puede encontrarse por debajo de 1 nm, depende de la fuerza de los enlaces y las diferencias entre los potenciales rédox de la sal precursora metálica y el reductor aplicado [18], o bien del producto de solubilidad, K_{ps} . Cada partícula en la nucleación crece en todas las direcciones dependiendo de las condiciones de síntesis, particularmente de la temperatura y del tiempo de síntesis. Las NPs son pequeñas y no son termodinámicamente estables.

Para producir NPs estables, estas deben ser estabilizadas durante la reacción ya sea añadiendo reactivos protectores de la superficie, tales como ligandos orgánicos, materiales de recubrimiento inorgánicos, o simplemente colocándolos en un entorno inerte tal como una matriz inorgánica o polímeros [15]. Las dispersiones de nanocristales (NC) son estables si la interacción entre los grupos estabilizantes y el disolvente es favorable, proporcionando una barrera energética para contrarrestar los efectos atractivos como el de Van der Waals y los magnéticos (materiales magnéticos). Los "clusters" son pequeños aglomerados de átomos y moléculas, y pequeños significan piezas de materia realmente minúscula y tienen diámetros en escala nanométrica (0. 1 nm), por lo que se puede decir que las nanopartículas están formadas por clusters unidos entre sí físicamente que se vuelven inseparables convirtiéndose en aglomerados de partículas [19].

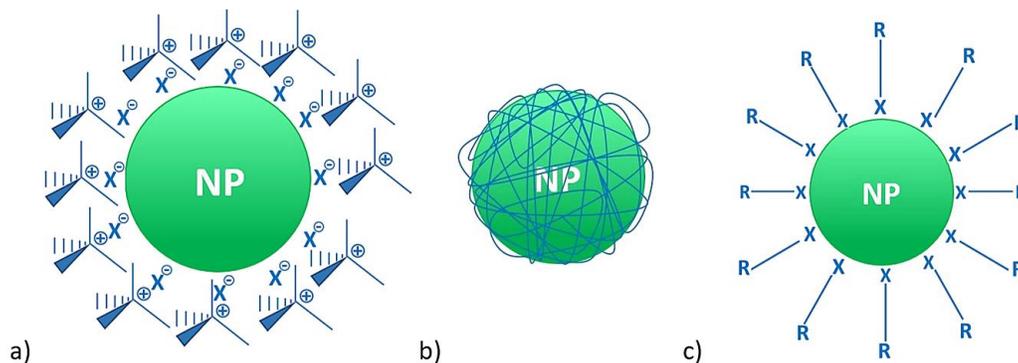
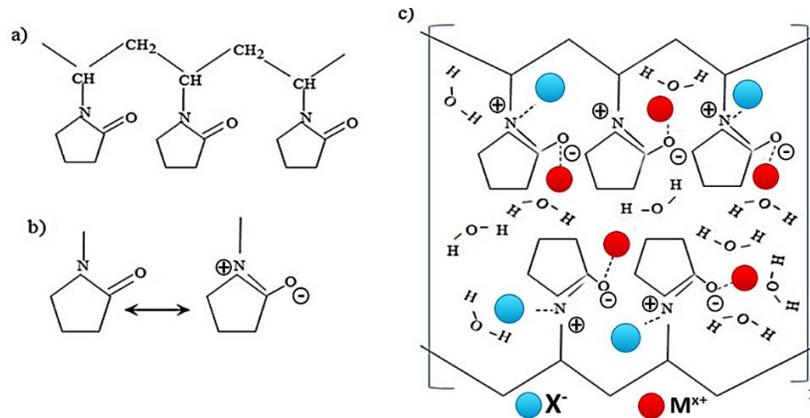


Figura 2.11: Representación de agentes estabilizantes: a) surfactante, b) polímero, c) ligando [19].

El polímero polivinilpirrolidona (PVP), es una molécula muy utilizada por el equipo de trabajo como agente dispersante y estabilizante de NPs [8]. En la Figura 2.12, se muestra un esquema simplificado de las interacciones entre el agente estabilizante PVP y los iones metálicos (M^{x+}), que están unidos por los enlaces iónicos entre los iones metálicos y el grupo amida en una cadena polimérica, con la fórmula lineal $((C_6H_9NO)_n)$. El PVP actúa principalmente a través de estabilización estérica y electrostática con los grupos amida de los anillos de pirrolidona, pero a la vez es más complejo debido a enlaces de hidrógeno con moléculas de agua a través de los grupos carbonilo polarizados [20].



Donde: X⁻= Contra-ion de la sal metálica M^{x+}=Ion metálico.

Figura 2.12: a) Cadena de PVP; b) Resonancia de pirona de PVP; c) Interacción PVP-iones metálicos [20].

2.7.2 Propiedades de las nanopartículas

Las propiedades químicas y físicas de las NPs han dado lugar a nuevas posibilidades en diversos campos, y se requiere de procesos sencillos y baratos para sintetizar NPs de calidad [21]. Las propiedades de los nanomateriales dependen no sólo de su composición sino también del tamaño de las partículas [16]. Si el tamaño de las NPs disminuye, por consecuencia aumenta el área superficial específica [22]. La espectroscopia UV-Vis describe la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. La luz visible o ultravioleta incide sobre la muestra y una parte del haz la atraviesa y la otra es absorbida por los electrones de valencia, siendo éstos promovidos a estados excitados.

Los espectros de absorción de algunos metales se centran en la banda de resonancia del plasmón superficial. La concentración se relaciona con la absorbancia en el pico máximo de absorción, la homogeneidad de tamaño con el ancho del pico y el tamaño con la posición del pico, desplazándose hacia longitudes de onda menores cuando el tamaño de la partícula decrece [15]. La microscopia electrónica es otra de las técnicas de caracterización de NPs más utilizadas, y permite observar su tamaño y composición química. Los microscopios cuentan con un cañón de electrones, una serie de lentes magnéticas que crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones hacia la muestra, y un sistema que registra las imágenes que producen los electrones al interactuar con la muestra.

2.8 Nanopartículas de sulfuros metálicos

La precipitación de las partículas de sulfuros metálicos se lleva a cabo agregando a la solución conteniendo el metal (sea acuosa u orgánica), otra que contenga iones sulfuro (S²⁻), ecuación (2.10).



En la literatura se han utilizado una gran variedad de sulfuros metálicos nanoestructurados como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que se decidió usarlos en las pruebas electroquímicas junto a las NPs metálicas de cobre y cobalto [23,26].



2.8.1 Nanopartículas de sulfuro de cobre (NPCuS)

Los sulfuros de cobre forman una familia de compuestos químicos y minerales con fórmula general Cu_xS_y . Se pueden encontrar en la naturaleza como un mineral llamado covelita con estructura hexagonal [27]. Las NPs se aplican en celdas solares, conductores superiónicos, fotodetectores, dispositivos de conversión fototérmica, absorbentes de ondas de radio, sensores de gas, etc. Presentan dos coloraciones distintas dependiendo a la composición química, verde esmeralda en el caso de CuS , y café rojizo para Cu_2S Figura 2.13 [28,30]. Se han sintetizaron NPs de CuS , la solución de $CuCl_2$ es mezclada con ácido tioglicólico (TGA, $C_2H_4O_2S$) a $pH=9$ en atmósfera de Ar, usando como fuente de azufre tioacetamida (TASA, C_2H_5NS). Los precursores fueron utilizados en relación molar de 1:2:1 [Cu^{2+}]/[TGA]/[TAA] y se obtuvieron partículas de aproximadamente 3 nm [30].



Figura 2.13: Suspensión de nanopartículas de A) CuS : B) Cu_xS [27].

2.8.2 Nanopartículas de sulfuro de cobalto (NPCoS)

La familia de los sulfuros de cobalto comprende al CoS , CoS_2 , Co_3S_4 , y el $Co_{1-x}S_x$ (material sintético). Son de color negro, semiconductores y de baja solubilidad en agua. Combinados con molibdeno, se utilizan como catalizadores para el proceso industrial de hidrodesulfuración, que se implementa en gran escala en las refinerías [31]. Existe una gran variedad de métodos reportados en la literatura para la síntesis de NPCoS usando química húmeda simple [32], en grafeno superconductor [31], dentro de matrices poliméricas [33], o controlando el crecimiento de partícula dentro de zeolitas actuando a modo de cámaras de reacción [34,35]. El sulfuro de cobalto se ha sintetizado por la reacción de cobalto con sulfuro de hidrógeno o asimismo con Co_3O_4 y SO_2 en presencia de carbón (600-800 °C) [36]. También se sintetizaron NPs de β -sulfuro de cobalto en una matriz de óxido de grafeno, que se probó como electrodo. La síntesis se llevó a cabo utilizando solución de acetato de cobalto ($Co(CH_3COO)_2$), TAA y óxido de grafeno [31]. Otra metodología fue realizada sobre una matriz de aluminosilicatos mesoporosos (AIMCM-41) con cristales de $CoCl_2$ a 500 °C, seguido por tratamiento con H_2S a 100 °C, obteniendo partículas de 4 nm. La mayor absorción de CoS en bulk es aproximadamente a 300 nm, comparado con CoS /AIMCM-41, donde la absorción en UV-Vis se desplaza al azul absorbiendo a 230 nm (Figura 2.14) [31,34].

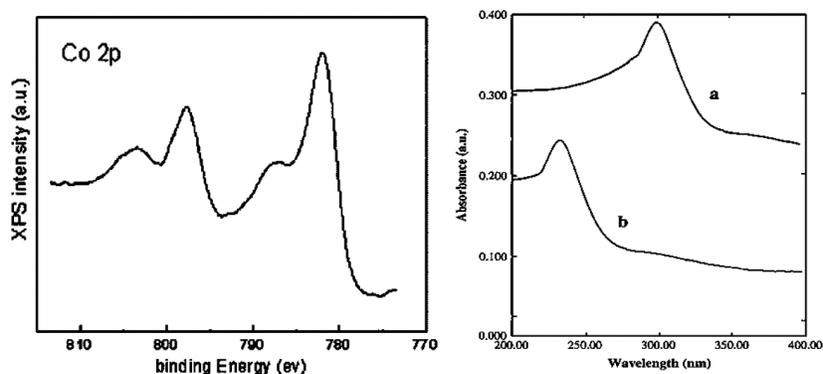
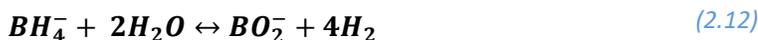


Figura 2.14: Espectro XPS de CoS [37] y UV-Vis de CoS (a) bulk y (b) CoS/AlMCM-41 [34].

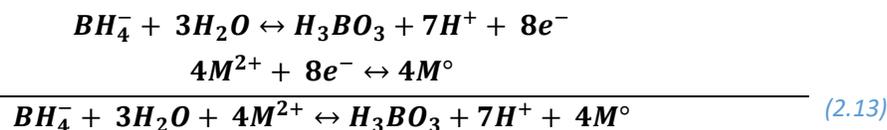
2.9 Nanopartículas metálicas

La síntesis química de NPs metálicas se puede lograr por la reducción de la sal metálica, o la descomposición térmica de un precursor organometálico. El primer paso implica la reducción del precursor seguida por la nucleación, formando un agregado de átomos. Después de esto, se produce el crecimiento de partículas. El crecimiento del metal es controlado por una molécula orgánica (estabilizante), y cada NP es un núcleo inorgánico cristalino rodeado por una monocapa orgánica [38]. Se maneja una gran variedad de agentes reductores para la síntesis de NPs metálicas, uno de los más comunes es el borohidruro de sodio (NaBH_4), que actúa por dos mecanismos de reacción diferentes dependiendo del pH, si se usan iones metálicos divalentes como el Co^{2+} o Cu^{2+} :

1. El borohidruro de sodio a $\text{pH} > 9.24$, posee principalmente al $\text{B}(\text{OH})_4^-$ como especie dominante, pues a estas condiciones de basicidad, se produce una reacción de hidrólisis, donde el agua ataca a la molécula de borohidruro, provocando la salida de los 4 protones que serán sustituidos completamente por hidroxilos, liberando a otro protón y a $2e^-$ provenientes del boro que se oxida de B^{5-} hasta llegar a B^{3+} y reduciendo 8H^+ dando como producto 4H_2 [39]:



2. El borohidruro de sodio disociado a $\text{pH} < 9.24$, posee principalmente al H_3BO_3 como especie dominante y por lo tanto su reacción redox y su potencial se describen mediante las siguientes ecuaciones [40]:



2.9.1 Nanopartículas de cobre (NPCu^0)

La preparación de NPs de Cu se ha convertido en un área de intensa investigación científica, pues exhiben excelentes propiedades como alta conductividad eléctrica y actividad química. Las partículas de



Cu se consideran posibles sustitutos de partículas de Ag y Au en algunas aplicaciones, a modo de catalizadores, en fluidos de refrigeración para sistemas electrónicos, pastas y tintas conductoras [41], o empleadas a manera de interruptores ópticos o lentes fotocromáticos [42]. El ácido ascórbico es usado para prevenir la oxidación de la suspensión coloidal. Las NPs con tamaño menor de 10 nm absorben en 561 nm [42,43]. Hay muchos procedimientos para sintetizar NPs de Cu, con microemulsión, usando radiación, reducción térmica, reducción sonoquímica, ablación con láser, la síntesis con vapor de metal, deposición de vapor de vacío y reducción acuosa [44]. La reacción general es (ecuación (2.14)).

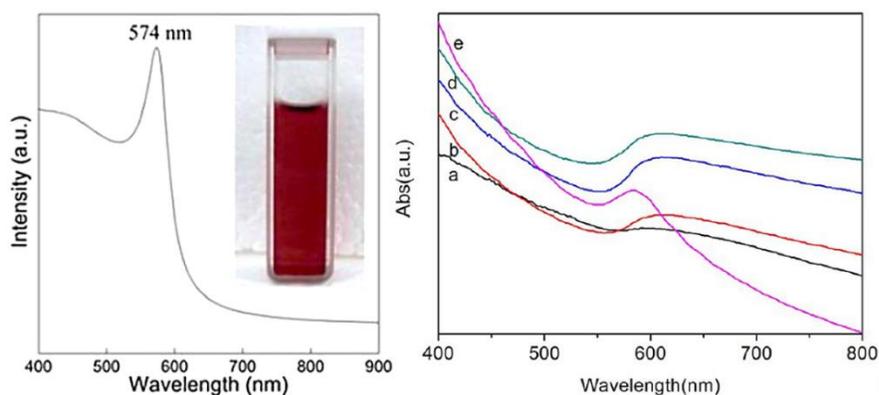


Figura 2.15: Izquierda: Espectros UV-vis de NPCu° en tolueno [45]. Derecha: (a) ácido acético, (b) ácido glicólico, (c) alanina, (d) ácido láctico, y (e) ácido cítrico [41].

Las soluciones coloidales absorben en UV-Vis a 574 nm (Figura 2.15), debido a la resonancia de plasmón de superficie de las NPs, presentando absorción aguda indicando la estrecha distribución de tamaños del cobre [45]. Deng y Xiao [41], sintetizaron NPs con Cu(CH₃COO)₂ con un ácido carboxílico a manera de estabilizante: (a) ácido acético, (b) ácido glicólico, (c) alanina, (d) ácido láctico, y (e) ácido cítrico, se añade una fuente de iones amonio hasta un pH=10 y se agrega hidrazina (N₂H₄) a modo de reductor. Las partículas tienen un diámetro menor de 10 nm.

2.9.2 Nanopartículas de cobalto (NPCo°)

Las NPs de cobalto (<20 nm) son de gran interés debido a fenómenos inusuales (efectos cuánticos) y sus aplicaciones, por ser un material ferromagnético, empleado en aleación en imanes permanentes. Los estudios sobre las propiedades magnéticas de los materiales finos se han complicado por las dificultades que surgen de sus dispersiones en tamaño, forma, defectos superficiales, y que los cristales sintetizados. La síntesis química de Co-NPs generalmente se logra mediante la reducción de la sal metálica, micelas inversas, o de la descomposición térmica de un precursor organometálico que es controlado haciendo un ajuste de temperatura, tiempo de inyección y la proporción de precursor o estabilizante (ácido oleico/trioctilfosfina, TOP) [38]. Existen diversas formas de síntesis de NPs de cobalto,



desde las tradicionales usando reductores fuertes como NaBH_4 [46], bacterias [47] u oxidando moléculas orgánicas (naranja de metilo) en soluciones que contienen iones cobalto [48]. En la Figura 2.16 se observa el espectro UV-Vis para Co-NPs con una absorbancia en 350 nm [49].

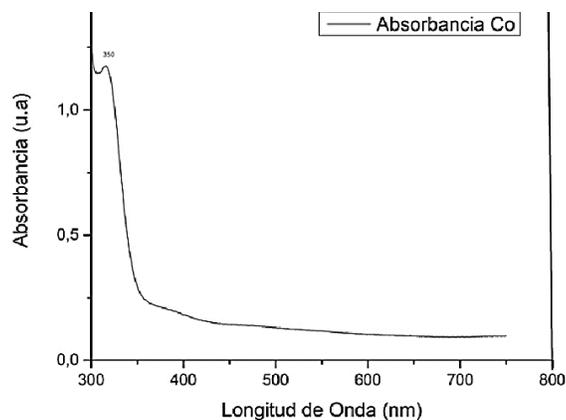


Figura 2.16: Espectro UV-Vis en nanopartículas coloidales cobalto [49].

La electrodeposición es otra forma de sintetizar las partículas de cobalto [50,51]. Las NPs se han probado como catalizadores en la reacción de evolución de oxígeno [36], o de hidrógeno proveniente de la hidrólisis de borohidruro de sodio [52]. Las propiedades dependen del diámetro de partícula, esto es evidente en materiales empleados para la disociación de CO, donde se comprueba que tienen mayor eficiencia las NPs de 15 nm, en comparación con las de 7 nm [53]. El cobalto ha sido electrodepositado sobre superficies en conjunto con Ni sobre electrodos para evolución de hidrógeno [54,55]. Rao y col. [45], en su síntesis de NPs de cobalto hexagonales, usan acetato de cobalto en difenil éter. Se añade ácido oleico bajo atmósfera de argón, se calientan y mantienen a 260 °C. Se agrega una solución de NaBH_4 manteniendo la temperatura durante 15 min.

2.10 Electrólisis de agua

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) ha desempeñado un papel histórico fundamental en el desarrollo de la electroquímica [56]. El conocimiento de la cinética y el mecanismo de esta reacción permite la sistematización del conocimiento sobre las propiedades catalíticas de los metales. Desde el punto de vista tecnológico, la reacción es importante porque está presente en varios procesos industriales, como por ejemplo la producción de H_2 por electrólisis del agua. El desprendimiento de H_2 puede ocurrir en medio ácido, neutro o alcalino. En esta revisión, sólo se tratará sobre el proceso en medio alcalino, ya que este es el medio utilizado en los electrolizadores [57]. El desarrollo de nanoestructuras podría marcar el camino para la obtención de catalizadores altamente eficientes en la conversión de energía. La modificación de electrodos de níquel con nanopartículas de plata y paladio se ha reportado en trabajos del grupo [8,9], tomando como base electrodos macroporosos de níquel a los que se les fijaron las NPs en la superficie, que fue usada como área de trabajo.



2.10.1 Electrólisis alcalina del agua

La electrólisis del agua es un proceso muy sencillo que logra separar la molécula del H_2O en sus dos componentes básicos, el esquema simple se muestra en la Figura 2.17 [58].

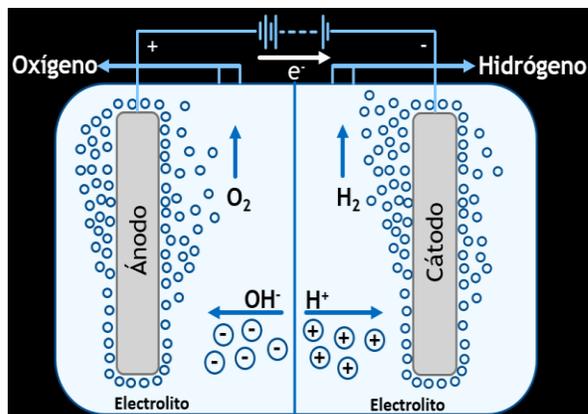
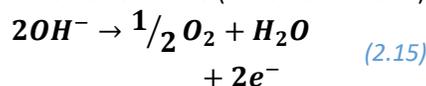
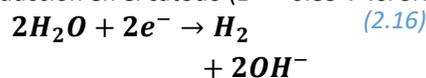


Figura 2.17: Esquema de sistema de electrólisis del agua, y ecuaciones de media celda [54].

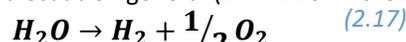
Oxidación en el ánodo ($E^\circ = 0.40 \text{ V vs. SHE}$)



Reducción en el cátodo ($E^\circ = -0.83 \text{ V vs. SHE}$)



Con la ecuación general ($E^\circ = -1.23 \text{ V vs. SHE}$)



Tal y como se observa en la reacción (2.17), el proceso global es la producción de hidrógeno y oxígeno a partir del agua. El potencial teórico de celda para la descomposición del agua a presión atmosférica y 25°C es de -1.23 V si la celda puede absorber calor de los alrededores. En la práctica se aplican potenciales más elevados para aumentar la velocidad de reacción [59]. El potencial de celda necesario puede disminuirse utilizando materiales de electrodo que catalicen la reacción de evolución del hidrógeno o que tengan una elevada superficie, y aumentando la conductividad del medio de reacción con un electrolito con iones de elevada movilidad como el hidróxido de potasio, que es el más empleado en la electrólisis alcalina, evitando los problemas de corrosión producidos por electrolitos ácidos [54]. Para conocer la actividad catalítica de cada electrodo de trabajo el sistema debe de contar con:

Electrodo de trabajo: hace contacto con el medio de reacción alcalino y permite aplicar el potencial deseado de una manera controlada, facilita la transferencia de e^- en el medio.

Electrodo de referencia: es una semi-celda con un potencial de reducción conocido, su única función es actuar como referencia en la medición y controlar el potencial de los electrodos de trabajo y en ningún momento pasa ninguna corriente.

Contraelectrodo: pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.

Es común limpiar y pulir los electrodos de trabajo con regularidad. El contraelectrodo puede ser casi cualquier cosa con tal de que no reaccione con la mayor parte del medio de reacción y conduzca bien la electricidad [60-63]. Una actividad que se propone en la literatura es usar un contraelectrodo de grafito [64]. El de referencia es el más complejo de los tres electrodos, se utilizan una gran variedad de estándares, uno de los más comunes es el de calomel saturado [61,64] o $Ag/AgCl$ [54,8,60,62].



2.10.2 Materiales catódicos con base de níquel

El material de los electrodos es de gran importancia debido a que puede presentar una gran resistencia eléctrica al paso de la corriente (elevado sobrepotencial). El níquel es el material más utilizado en la elaboración de electrodos empleados en la electrólisis alcalina del H_2O , ya que presentan las ventajas de ser estables, razonablemente activos desde el punto de vista eléctrico y relativamente baratos [66,67]. Una forma de obtener cátodos de níquel con elevada actividad es adicionando metales de transición debido a ese poder catalítico, donde su subnivel electrónico d está parcialmente completo facilitando la iteración de su electrón con la molécula de agua [56,65]. Los elementos del Grupo VIII poseen un gran porcentaje de electrones de orbitales d apareados, y calores de adsorción medios, presentando actividades catalíticas más altas, particularmente el grupo del platino (platino, rodio, iridio, paladio, osmio y rutenio), y los metales de transición (níquel, cobalto [68], hierro [69], molibdeno [70]) (Figura 2.18). También se encuentran aleaciones con metales de transición, formadas por compuestos binarios o ternarios en las que está presente el níquel con otros metales, como los de níquel/cobre [71,72] y níquel/cobalto. El equipo de trabajo ha usado partículas de plata y paladio con el fin de modificar la superficie de electrodos macroporosos de níquel [9]. En este trabajo se tratará de aumentar la eficiencia del proceso con ayuda de nanopartículas de cobalto, cobre y sus sulfuros.

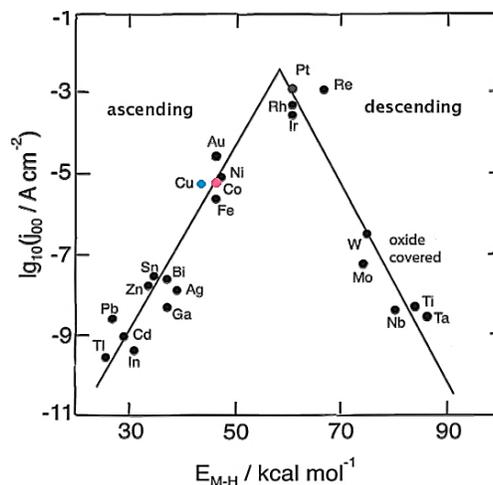


Figura 2.18: Curva de vulcano para la generación de hidrógeno sobre metales [65].

2.10.3 Cinética de reacción

La velocidad con que ocurre la reacción en la superficie del electrodo se caracteriza por la densidad de corriente. Esta velocidad de reacción depende principalmente de tres factores [54]:

1. La naturaleza del electrodo y el pretratamiento aplicado en su superficie.
2. La composición del electrolito que se encuentra adyacente a la superficie del electrodo.
3. El potencial del electrodo (E).



Para hablar de la cinética de reacción electroquímica se usarán los siguientes parámetros:

Densidad de corriente de intercambio (i_0). Es la densidad de corriente que fluye en equilibrio y en ambas direcciones. Cuanto mayor es la densidad de corriente de intercambio, más rápida es la reacción, y viceversa. Cuando hablamos de equilibrio, significa que no hay ganancia o pérdida experimentada por el material del electrodo. La reacción en el electrodo procede a velocidades iguales. Aquí es donde la reacción procede tanto en la dirección hacia delante como en la dirección inversa para dar como resultado una corriente neta cero y una velocidad de reacción nula [73].

Coefficiente de transferencia electrónica (α): Es la fracción del potencial interfacial entre electrodo-electrolito que baja la barrera de energía libre para que se dé la reacción electroquímica. El ion electroactivo presente en la región interfacial experimenta el potencial interfacial y el trabajo electrostático se realiza sobre el ion por una parte del campo eléctrico interfacial. El coeficiente de transferencia de carga es adimensional [73].

Constante de velocidad heterogénea estándar (K°): Es la velocidad con la que se transfieren los electrones en el potencial de equilibrio

Resistencia de polarización (R_p): Es la resistencia de transición de los electrones entre los electrodos y el electrolito y la polarización da lugar a una reducción del potencial eléctrico a través de la celda [73].

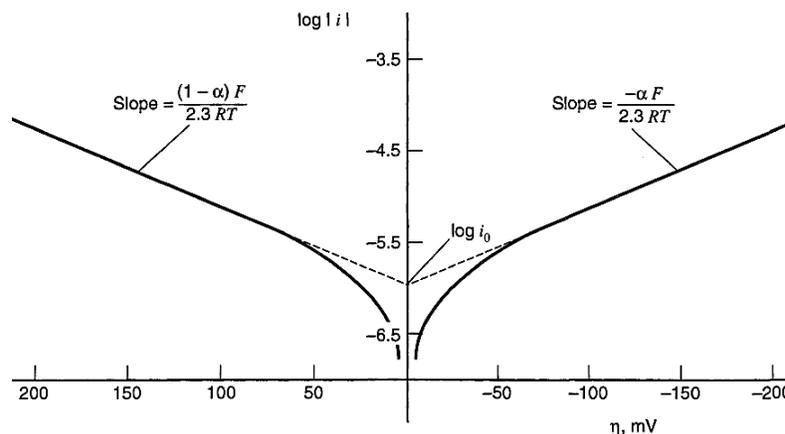


Figura 2.19: Gráfica de Tafel para parte anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial [74].

Un gráfico de $\log i$ vs. η , conocido como trazado de Tafel, es una forma útil para evaluar parámetros cinéticos. La parte anódica tiene una pendiente $((1-\alpha)F/2.3RT)$ y una parte catódica con pendiente $(-\alpha F/2.3RT)$, R es la constante de los gases (8.314 J/K mol), F la constante de Faraday (96.485 C/mol), y T la temperatura en Kelvin (K). Como se muestra en la Figura 2.19, ambos segmentos lineales extrapolan a una intersección de $\log i_0$ y las gráficas se desvían bruscamente del comportamiento lineal cuando η se aproxima a cero. El coeficiente de transferencia electrónica (α), y la corriente de intercambio



(i_0), es fácil entenderlos con este tipo de presentación. Esta curva representa la actividad catalítica aparente del electrodo, que tiene que ver con la geometría del electrodo, y la cual se puede incrementar aumentando el área superficial del mismo y se puede obtener el sobrepotencial, η , de cada reacción dada por la ecuación de Tafel [74]:

$$\eta = a + b \log|i| \quad (2.18)$$

donde $a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log|i_0|$ y $b = \frac{-2.3RT}{\alpha F}$

Esta ecuación se puede obtener a partir de las curvas de polarización de estado estacionario, las cuales, junto con los parámetros que se obtienen mediante la ecuación, resultan ser herramientas muy útiles para la comparación entre las actividades catalíticas de diferentes electrodos. La densidad de corriente de intercambio es aquella que está asociada a la reacción reversible en la superficie del electrodo [54].

A background image showing a dense field of small, blue, spherical nanoparticles. The particles are uniform in size and are scattered across the entire frame. A large white number '3' is overlaid on the left side of the image.

3

Capítulo **Metodologías de** **caracterización de residuos** **sólidos, lixiviaciones y** **síntesis de nanopartículas**



3. Metodologías de caracterización de residuos sólidos, lixiviaciones y síntesis de nanopartículas

El residuo de cobre se obtuvo de forma sólida y húmeda directamente de la Refinería Electrolítica de Zinc propiedad de Industrial Minera México S.A. de C.V. Para acondicionar el sólido y ser usado como materia prima se realizó lo siguiente:

1. Se secó a temperatura ambiente, para después ser molido manualmente (sin pasar por malla).
2. Se analizó una muestra representativa homogénea por Difracción de Rayos X (Difractómetro D8 ADVANCE, marca Bruker), con radiación: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), voltaje: 30 KV, intensidad: 20 mA. velocidad de barrido: $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$, contador: centelleo, barridos en el rango de $2\theta = 10^\circ$ a 90° .
3. Se usó la técnica de análisis químico semicuantitativo por Fluorescencia de rayos X, usando un equipo de marca Olympus DELTA Premium a 40 kV, como análisis preliminar [75].

3.1 Digestión total de residuos de cobre

Los residuos de cobre obtenidos en el proceso descrito en el apartado de la Introducción están constituidos por una gran cantidad de especies químicas, por lo que es importante conocer la composición del residuo. Para esto es necesario someter la muestra a un ataque ácido agresivo adicionando un agente oxidante, y ayudar a la disolución usando una temperatura elevada, con la finalidad de obtener todas las especies en solución. El procedimiento para la lixiviación total de sólidos de subproductos industriales está basado en la metodología sugerida en la norma 3050-B de la EPA [76], la cual indica el método para la digestión de sedimentos, lodos y suelos, para determinar los metales pesados presentes en ellos, mediante análisis por espectrofotometría de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este método no es una técnica total de digestión para la mayoría de las muestras, es una digestión ácida muy fuerte que disuelve casi todos los elementos que podrían convertirse en "ambientalmente disponibles". Elementos unidos en las estructuras de silicato normalmente no se disuelven por este procedimiento ya que no son por lo general móviles en el ambiente. Si se requiere la digestión total se recomienda el método 3052.

La muestra sólida seca y molida se pesa (0.5 g), por triplicado, y pone en tubos de vidrio con tapa. Posteriormente se agregan a cada tubo 5 mL de ácido nítrico (BAKER ANALYZED® A.C.S., 69.0-70.0% en concentración). Se preparan tres tubos con 5 mL de HNO_3 como referencia y otros tres tubos que contienen soluciones estándar para cuantificar las pérdidas de materia al finalizar el proceso (3 mL de Cu^{2+} a 40 ppm, 1 mL de Cd^{2+} a 40 ppm, y 1 mL de Zn^{2+} a 40 ppm). Los nueve tubos se colocan en un reactor C 9800 (HANNA INSTRUMENTS®, Figura 3.1), a 105°C por 1 h. Los tubos se enfrían hasta temperatura ambiente y se añaden 2 mL de H_2O_2 al 30% (BAKER ANALYZED® A.C.S) a cada tubo para oxidar los



sedimentos. Se colocan nuevamente en el reactor de a 105 °C por 40 minutos, al finalizar se dejan enfriar a temperatura ambiente y aforan a 25 mL para analizarse por ICP-OES.



Figura 3.1: Reactor C 9800 de maraca HANNA INSTRUMENTS con tubos en reacción

3.2 Tratamiento del sólido (lixiviaciones y lavados con agua)

Para cumplir con el objetivo del trabajo, se requería obtener una solución rica en los iones de estudio, para ser utilizada a modo de licor cargado en un proceso de extracción líquido-líquido.

Lavado: Se pesaron 30 g de residuo de cobre y se agregaron 100 mL de agua desionizada. Se calentó la mezcla a la temperatura requerida, y mantuvo durante 10 min con agitación magnética para ayudar a que la fracción soluble contenida en los polvos pase a la solución.

Lixiviación: Se pesaron 30 g de residuo de cobre, al cual se agregaron 100 mL de ácido sulfúrico 1 M o 200 mL de ácido 5 M. Se calentó a la temperatura requerida y mantuvo con agitación magnética por 25 min. Las mezclas sólido-líquido se filtraron, secaron y pesaron.

Las fases líquidas se analizaron químicamente con un espectrofotómetro de emisión óptica-plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Varian 730-ES (LANBAMA, Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología, IPICYT). Para todas las pruebas se realizó el balance de masa correspondiente.

3.3 Reactivos usados para la extracción líquido-líquido

3.3.1 Diluyente usado en la extracción

Un componente muy importante en un sistema de extracción líquido-líquido es la selección del diluyente. Es muy común el uso de compuestos aromáticos volátiles que se pierden durante el proceso de mezclado aumentado el costo en las operaciones, además de que torna al proceso menos viable ambientalmente hablando. Se propuso el uso del Exxsol™ D60 Fluid (ExxonMobil Chemical Co.), compuesto por destilados de petróleo hidrogenado como parafinas, isoparafinas y cicloparafinas, para formar hidrocarburos n-alcanos de cadena larga (C₁₀-C₁₃), ramificados como isoalcanos o cíclicos con menos del 2% de aromáticos. Es un producto comercial usado como disolvente de proceso de fabricación,

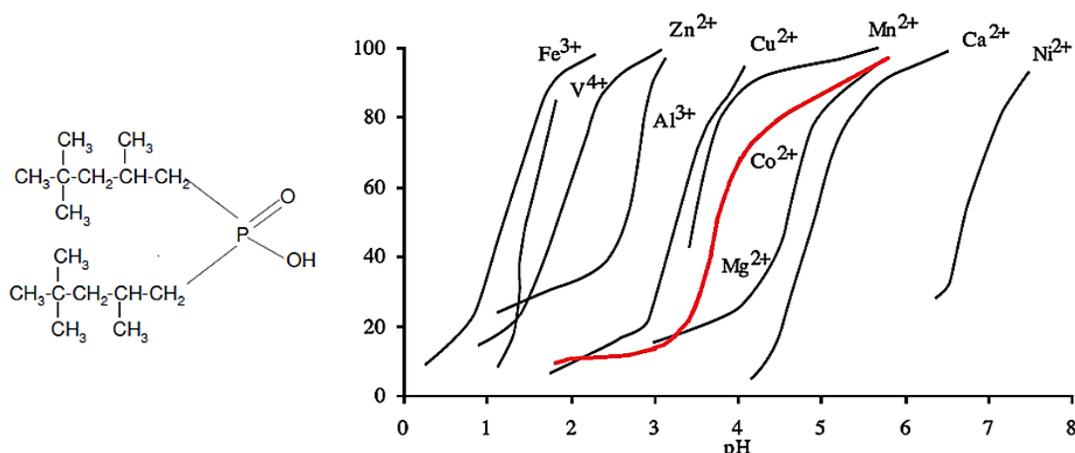


trabajos metalúrgicos y de recubrimientos. Está especificado como un disolvente para trabajar metales y hacer revestimientos arquitectónicos, de construcción y señalización de tráfico.

Debe manejarse sólo con ventilación adecuada y en zonas sin ninguna fuente de ignición presente (punto de flama es de aproximadamente 62 °C). Fue seleccionado por su estabilidad química al no ser volátil, por su bajo contenido de compuestos aromáticos y su rápida separación al ser mezclado con alguna fase acuosa sin generar emulsiones, y por no tener aroma desagradable [77]. Ya se ha reportado su uso como disolvente para la extracción de cobre con Acorga M5774 [78].

3.3.2 Extractante CYANEX® 272

Los extractantes comerciales basados en ácidos fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos (como Cyanex® 272, C₁₆H₃₅O₂P, CYTEC SOLVAY GROUP), tienen un protón ionizable, al igual que átomos donantes de densidad electrónica a los metales (X=O ó S). La extracción con Cyanex® 272 (Figura 3.2) se lleva a cabo a través de un mecanismo de intercambio catiónico, y es ampliamente utilizada en la separación de cobalto de níquel [79-81]. Cyanex 272 es miscible en los diluyentes aromáticos y alifáticos comunes y es extremadamente estable tanto bajo el calor como para la hidrólisis. Este extractante ya se ha usado en el grupo de trabajo para separar zinc de soluciones industriales [7].



Propiedades	Cyanex 272	Propiedades	Cyanex 272
Peso molecular	290 g/mol	Punto de fluidez	-32 °C
Viscosidad	142 cp a 25 °C	Punto de flama	108 °C
Solubilidad en agua destilada	16 µg/mL a pH=2.6	Calor específico	0.48 cal/g/°C a 25 °C
Punto de fusión	>300 °C	Conductividad térmica	2.7x10 ⁻⁴ cal/cm/s/°C

Figura 3.2: Cyanex® 272 y pH de extracción metálicas en medio de sulfatos y tabla de propiedades [82].

En la literatura se ha reportado el siguiente orden de afinidad para Cyanex 272: Fe³⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Mg²⁺>Mn²⁺>Ca²⁺>Ni²⁺, utilizando el extractante al 20% v/v (Figura 3.2) [83]. Aunque el extractante es selectivo para el cobalto en presencia de níquel, también puede extraer otros cationes dependiendo del pH de la solución. Se estima que el 40% del cobalto es producido usando Cyanex 272 como extractante [80]. Existen en la literatura gran variedad de artículos que reportan la extracción de



cobalto con Cyanex 272 [82]. Mishara y colaboradores remueven zinc y manganeso del licor cargado utilizando TOPS-99 (ácido di(2-etilhexil) fosfórico), con eficiencias de 97.77% y 95.63%. Posteriormente extraen cobalto utilizando Cyanex 272 (93.3% de eficiencia) y finalizan con la remoción de níquel usando nuevamente TOPS-99, con 99.8% de eficiencia [84]. También se reporta el uso de una solución que contiene: cobre 8.97 g/L, zinc 40.83 g/L, cobalto 27.49 g/L, y níquel 420.51 g/L en medio de sulfatos. Primero se extrajo cobre con LIX 841, después zinc con TOPS-99, finalizando con cobalto usando Cyanex 272 a pH=6.5 [81]. Una problemática frecuentemente al usar Cyanex 272 es que extrae fácilmente manganeso junto con cobalto y zinc (Figura 3.2) [85]. En este trabajo el extractante se usó en solución al 20% en Exxsol™ D60 Fluid.

3.3.3 Extractante Acorga® M5774

Los extractantes diseñados exclusivamente para cobre presentan alta selectividad y eficiencia en la recuperación en medios relativamente ácidos. Los dos tipos de extractantes comerciales para cobre son las aldoximas de éter modificadas (ésteres modificados caracterizados por su gran capacidad de carga de Cu^{2+} a $\text{pH} < 2$, con baja afinidad por Fe^{3+} [12,10]), y las mezclas de aldoximas con cetoximas (son extractantes ácidos débiles, que operan mejor a valores de pH altos, con buena estabilidad hidrolítica) [86,87]. Las propiedades del Acorga M5774 se muestran en la Tabla 3.2. El extractante, que pertenece a la línea Acorga M, se caracteriza por ser un compuesto de nonilaldoxima modificada (2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol di-isobutirato) [88].

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas de Acorga M5774 [88].

Propiedades	Acorga M5774	Propiedades	Acorga M5774
Peso molecular	aproximadamente 286.41 g/mol	Viscosidad	200 cp a 25 °C
Densidad	0.96-0.98 a 25 °C	Solubilidad en agua destilada	10 mg/L a pH=7

Para conocer la eficiencia del Acorga® M5774 al extraer cobre, se usó al 25% v/v en un diluyente aromático [78]. Se han realizado otros estudios utilizando Acorga® M5774 en concentración de 20% v/v con Exxsol™ D60 Fluid (descrito en el apartado siguiente), logrando una eficiencia de extracción de cobre de 99.28%, por la alta selectividad del extractante, se recuperó todo el cobre mientras que el licor descargado mantiene el resto de los iones metálicos que lo componen [7].

3.4 Extracción de cobre con Acorga M5774

Como ya se analizó en la literatura, los extractantes empleados en la extracción de cobre son altamente selectivos, por lo que no implica un problema la presencia de otros iones. Se decidió solo hacer la experimentación de extracción en batch utilizando el extractante Acorga M5774 al 20% v/v en Exxsol™ D60 Fluid, con proporción $V_{\text{orgánico}}/V_{\text{acuoso}}$ de 1:1. La fase acuosa refinada como producto de la extracción,



se analizó químicamente para conocer el contenido neto de los elementos presentes en ella y hacer un balance de masa y corroborar la eficiencia de extracción del Acorga M5774 en un sistema con diversas especies solubles.

3.5 Extracción de cobalto con Cyanex 272

3.5.1 Efectos del pH en la extracción de cobalto con Cyanex 272

La acidez en la extracción líquido-líquido juega un papel fundamental en los mecanismos de reacción. Es importante estudiar el comportamiento del cobalto al ponerse en contacto con el Cyanex 272 al variar el pH de equilibrio, para esto, se evaluó cada punto del rango de pH entre 1 y 7, con una proporción de volumen de orgánico a acuoso 1:1 (10 mL cada uno), con agitación constante de 700 rpm. El pH de extracción se ajustó por la adición de pequeños volúmenes de hidróxido de sodio concentrado o de ácido sulfúrico, según sea el caso, y fue monitoreado con un potenciómetro (Orion Research con electrodo modelo PH4300-2BNW). La fase acuosa refinada como producto de la extracción, se analizó químicamente para conocer los elementos presentes en ella.

3.6 Extracción de cobalto a contracorriente

Se llevó a cabo la experimentación de extracción líquido-líquido a contracorriente únicamente para cobalto, para estudiar el comportamiento de ambas fases en un sistema continuo. Antes de hacer uso del equipo de extracción a contracorriente, fue necesario realizar estudios previos:

1. Para obtener la isoterma de extracción, se realizaron experimentos de extracción con Cyanex 272, haciendo una variación de volumen de orgánico, y manteniendo el volumen de licor fijo, en condiciones de acidez de pH=4.5 (Tabla 3.2). Se analizaron las soluciones acuosas con ICP-OES.

Tabla 3.2: Volumen de fase acuosa y orgánica para isoterma de extracción de cobalto usando Cyanex 272.

Vacuoso	Vorgánico	Relación Vacuoso / Vorgánico		Vacuoso	Vorgánico	Relación Vacuoso / Vorgánico	
10	2	5	1	10	10	1	1
10	4	5	2	10	12	5	6
10	6	5	3	10	14	5	7
10	8	5	4	10	16	5	8

2. Un dato importante para controlar los flujos de entrada de las fases al reactor es la cinética de extracción. Se estudió haciendo varios ensayos, en los cuales se colocó el mismo volumen de orgánico. A cada uno de ellos se le asignó un tiempo de agitación (5s, 10s, 15s, 20s, 25s, 30s, 40s, 60s, 90s, 120s), los tiempos fueron cortos ya que son reacciones muy rápidas. Al cumplirse el tiempo fijado, se separaron las fases para evitar que continúe la extracción. Las soluciones obtenidas se analizaron y los datos obtenidos fueron procesados.
3. Se obtuvo la ecuación de la isoterma, al igual que la línea de operación y el número de etapas para la extracción, ajustadas a las que tiene el reactor.



3.6.1 Pruebas de extracción a contracorriente

Se realizó la operación en continuo en un sistema del tipo mezclador-asetador (Rousselet Robatel MD UX2-1, Universidad de Guanajuato), con capacidad de 2 L en volumen (), lo cual también determina el tiempo de residencia de las fases en el circuito, que debe ser suficiente para que el intercambio de especies entre ellos sea eficiente, para esto se realizó lo siguiente:

1. Se calculó el flujo de entrada, tanto del orgánico como del acuoso, con lo que se calibraron las bombas peristálticas que controlan los flujos de entrada al reactor.
2. Se ejecutó la prueba piloto. Se muestreó orgánico cargado y licor descargado para la hacer un balance de materia final y conocer la eficiencia del proceso.

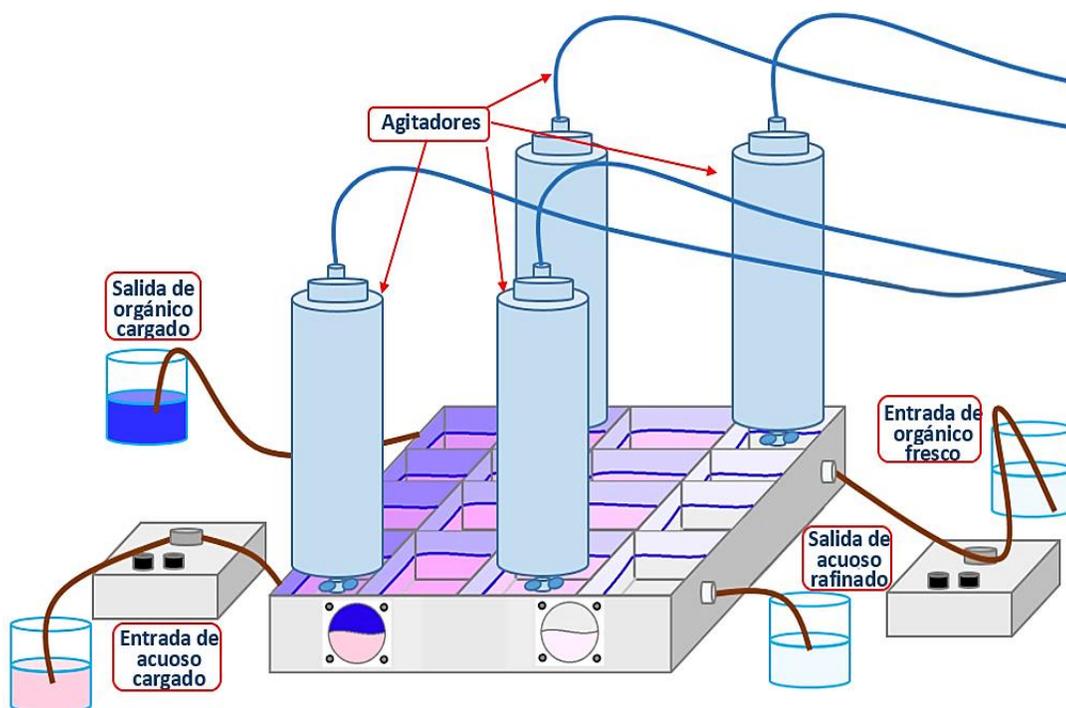


Figura 3.3: Esquema de circuito de extracción a contracorriente de 4 etapas.

3.7 Desextracción

Para hacer la desextracción de los metales cobalto y cobre, se usó ácido sulfúrico 1 M, como fuente de protones (H^+) que son intercambiados por el metal al que están ligadas o acomplejadas las moléculas del extractante, así provocando la regeneración del mismo. La prueba se llevó a cabo poniendo en contacto la fase orgánica y la fase acuosa en relación de 1:1, en un sistema de agitación constante, por un tiempo de 20 min. Posteriormente, las fases se separaron. Para determinar la concentración de la fase acuosa se realizaron diluciones y el cobalto o el cobre se cuantificaron con ICP-OES. La eficiencia de extracción se obtuvo por un balance de materia.

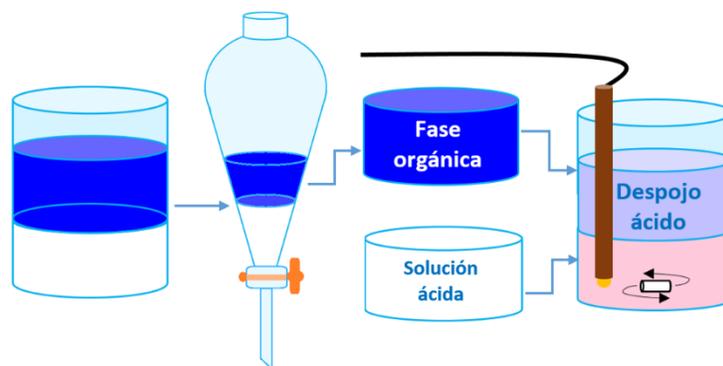


Figura 3.4: Metodología de separación de fases en la extracción líquido-líquido.

3.8 Síntesis de partículas

3.8.1 Síntesis de partículas de sulfuros metálicos

En este trabajo se propone la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre y cobalto empleando la solución de despojo del metal del orgánico cargado como fuente de los iones metálicos, sin aplicar calor y sin atmósfera inerte. A 3 mL de la solución de despojo de cobalto o cobre se les ajusta el pH, evitando la formación de hidróxidos. Se añadió gota a gota una solución de sulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 2M a pH=7 y con el estabilizante polivinilpirrolidona al 2% (PVP, Sigma Aldrich, 40.000 g/mol [89]), en proporción de volumen 1:1, el proceso se realizó dentro de un sonicador a temperatura ambiente. Al finalizar la síntesis se centrifugaron las partículas para ayudar a la precipitación y lavarlas.

También se sintetizaron partículas utilizando la fase orgánica cargada derivada de la extracción ya sea Cyanex 272 con cobalto, o Acorga M5774 con cobre. Se agregó el orgánico cargado por goteo a una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 2M con pH=7 y PVP al 2%, en proporción de volumen 1:1, bajo sonicación. Las fases se separaron por centrifugación, se retiraron los polvos y lavaron. En una publicación anterior se sintetizaron partículas de sulfuros de zinc y cadmio usando ambas metodologías, preparando materiales que poseen diámetros menores a 10 nm [7].

3.8.2 Síntesis de nanopartículas metálicas

En este trabajo se propone la síntesis de nanopartículas metálicas de cobre y cobalto empleando la solución de la desextracción como fuente de los iones, sin aplicar calor y sin atmósfera inerte. Se tomaron 3 mL de la solución de despojo de cobalto o cobre a las que se les ajusta el pH evitando la formación de hidróxidos (cobalto a pH=6.5 y cobre pH=5). La solución que contenía borohidruro de sodio (1 M) se ajustó a pH=8 con NaOH 1×10^{-6} M, con PVP al 2% como estabilizante, y se agregó gota a gota a la solución que contiene el ion metálico, en proporción de volumen 1:1 y bajo sonicación [42,44,43]. Después de la síntesis, se separaron las nanopartículas por centrifugación. Los productos fueron lavados para quitar cualquier sobrante del estabilizante o precursores.



3.9 Software

Medusa. En su versión 3.0, es un programa que permite simular el comportamiento de especies químicas que componen un sistema, realizando diagramas de equilibrio químico como diagramas de especificación por fracción o logarítmicos y diagramas de predominancia.

CurveExpert. Es un sistema integral de ajuste de curvas para Windows. Los datos XY se pueden modelar usando una caja de herramientas de modelos de regresión lineal, modelos de regresión no lineal o interpolación.

KLONK Image Measurement. En su versión 15.1.2.1, es un programa de medición de imagen que ayuda a medir áreas, perímetros y longitudes de imágenes de manera simple.

Diffra.Suite TOPAS. El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

A scanning electron micrograph (SEM) showing a dense field of spherical nanoparticles. The particles are uniform in size and appear as bright, textured spheres against a dark background. A horizontal black bar is overlaid across the middle of the image, containing the chapter number and title.

4

Capítulo Caracterizaciones de nanopartículas



4. Caracterizaciones de nanopartículas

Difracción de Rayos X. Las partículas se caracterizaron para conocer la cristalinidad utilizando el equipo D8 ADVANCE (Bruker), con radiación: Cu K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), voltaje: 30 KV, intensidad: 20 mA.

Espectroscopia UV-Visible. Se realizó una dilución agregando 20 μL de la suspensión que contiene las partículas hasta 2 mL, barriendo de 200 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 3000.

Microscopia Electrónica. Las partículas suspendidas en algún disolvente se depositaron en rejillas de cobre, marca Ted Pella Inc., para ser vistas con un Microscopio Electrónico de Barrido Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600. Las barras de níquel con nanopartículas fueron observadas con un Microscopio Electrónico de Barrido marca Philips Philips FEI modelo XL-30-PW6630/01, sólo se requería ver la superficie de la barra de níquel y hacer EDS para conocer la composición química.

4.1 Preparación de electrodos con nanopartículas

Es necesario evitar que los óxidos formados sobre la barra de níquel por el contacto con el oxígeno ambiental interfieran con las pruebas realizadas. Este pretratamiento consiste en:

Desengrase en NaOH. Las barras pulidas (Figura 4.1) se sumergieron en una solución de NaOH al 25% en peso a 90 °C durante 1 minuto, para garantizar que no queden restos de grasa y/o aceites adheridos a la superficie del metal, pues la presencia de sustancias oleosas impide la activación de la superficie del sustrato, generando problemas de adherencia [59].

Decapado en HCl. Para obtener una superficie desprovista de óxidos. Para esto se sumergió el material en una solución de HCl al 18% en peso a temperatura ambiente, durante 1 minuto [90].



Figura 4.1: Barras de níquel usados como electrodos.

4.1.1 Modificación de electrodos con nanopartículas

Para la modificación de los electrodos de níquel, se evitó todo tipo de polímero para suspender las nanopartículas y adherirlas al metal, pues anteriormente se observó que este tipo de materiales al colocarse sobre los electrodos, se modifican estructuralmente al efectuarse la reacción electroquímica, liberando las nanopartículas en el electrolito [8]. Por lo tanto, se propuso fijar las nanopartículas con calor. La suspensión de nanopartículas se colocó sobre la barra de níquel, y después se calentó en mufla a 500



°C por 2 h (arriba de la temperatura de descomposición del PVP [91]), obteniendo las nanopartículas sobre el electrodo metálico (Figura 4.2).



Figura 4.2: Barras de níquel para colocarles nanopartículas en la superficie plana antes de entrar a la mufla.

Además de las nanopartículas ya mencionadas, se usaron en las pruebas nanopartículas de plata (NP_{Ag}°), las cuales tienen un diámetro entre 5-12 nm [92], ya que anteriormente fueron utilizadas nanopartículas de plata en el grupo de trabajo para catalizar la reacción de evolución de hidrógeno [8]. En este trabajo se pretende comparar el poder catalítico de las nanopartículas de plata con el de las de cobalto, cobre y sus sulfuros sobre una superficie plana, ya que en anteriormente se utilizaron barras de acero inoxidable con recubrimiento poroso de níquel como electrodo de trabajo para aumentar el área superficial donde se lleva a cabo la catálisis.

4.1.2 Limpieza de electrodos después de ser usados con otras nanopartículas

Es necesario hacer una limpieza de la superficie de los electrodos después de ser usados en las pruebas electroquímicas, con la finalidad de reutilizarlos.

Decapado en HNO₃: Mediante la etapa de decapado se pretende disolver cualquier especie que esté sobre la superficie de níquel. Se sumergió la barra de níquel en una solución de HNO₃ al 25% en peso a temperatura ambiente durante 5 minutos.

Desbastado mecánico: Con el uso de lijas de grano fino, fue posible quitar cualquier residuo que el ácido no fuese capaz de remover al primer contacto, para esto se usó una lija con grano de 180, seguida de otra con grano de 400, hasta lograr obtener el brillo metálico del níquel.

4.2 Caracterización de electrodos

Una vez preparados los electrodos con las nanopartículas y que son calcinados, tiene lugar la caracterización tanto superficial como electroquímica. Primero se observa la superficie mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) junto con espectrometría de energía dispersa de Rayos-X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS), para conocer la composición. Posteriormente el electrodo se somete a la caracterización electroquímica con la solución de KOH. Para esto, se realizaron curvas de polarización de estado estacionario, que permitieron, de forma rápida, la evaluación de la actividad



catalítica aparente de los electrodos modificados, y la estabilidad de las nanopartículas en la superficie de los mismos en las condiciones de operación.

4.2.1 Caracterización electroquímica de los electrodos modificados.

Las curvas de polarización de estado estacionario permitieron obtener información de la actividad catalítica de las nanopartículas, usando el dispositivo de la Figura 4.3. En este trabajo se estudia exclusivamente la región de evolución de hidrógeno, el barrido de potencial se limita a la zona catódica (Figura 2.19).

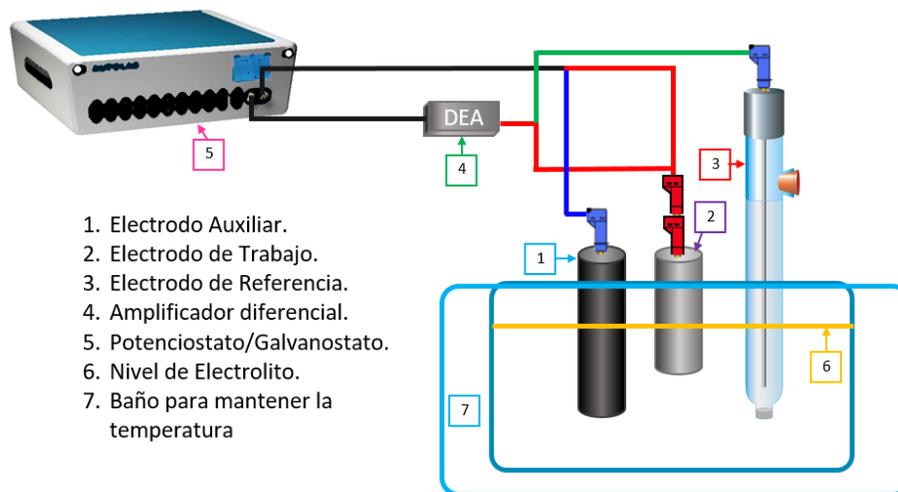


Figura 4.3: Dispositivo de caracterización de electrodos [54]

La caracterización electroquímica de los electrodos se llevó a cabo usando una solución de KOH al 30% en peso que fue puesto dentro de una celda con capacidad de 100 mL, a la que se le puede recircular agua para mantener la temperatura deseada a 50 °C. Se empleó una solución fresca, recién preparada. Se utilizó un potencióstato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. El sistema comprende 3 electrodos (trabajo-auxiliar-referencia), un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) (de referencia), y como electrodo auxiliar (o contraelectrodo) se utilizó un electrodo de grafito.

En primer lugar, se obtuvieron las pendientes de Tafel para cada electrodo. Estas curvas representan la densidad de corriente obtenida con el potencial aplicado, y son de utilidad para comparar la actividad catalítica aparente de los electrodos antes y después de su modificación, la cual se relaciona únicamente con la geometría del electrodo, sin considerar el incremento en el área superficial. El procedimiento consiste en un barrido de tipo potenciodinámico a una baja velocidad, de modo que la densidad de corriente registrada pueda ser considerada como la correspondiente al estado estacionario a tales condiciones. Previamente al barrido potenciodinámico, se realiza un pretratamiento de tipo potencioestático catódico, de modo que todos los electrodos se encuentren en las mismas condiciones al



comenzar a hacer el barrido potenciodinámico, y puedan obtenerse curvas reproducibles. En la Tabla 4.1 se presentan los parámetros empleados.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante curvas de polarización de estado estacionario.

Parámetros	Características		
Tipo de Ensayo	Barrido potenciodinámico		
Dispositivo experimental	Celda electroquímica vertical		
	Configuración de 3 electrodos		
	Pretratamiento potenciostático	E (vs Ag/AgCl)	-1.6 V
		Tiempo	300 s
Condiciones	$E_{inicial}$ (vs Ag/AgCl)	-1.6 V	
	E_{final} (vs Ag/AgCl)	Potencial de equilibrio + 0.05V	
	Velocidad de barrido	1 mV/s	
	Temperatura	50 °C	
Medio de reacción	Solución fresca de KOH al 30% en peso		

A background image showing a dense field of small, blue, spherical nanoparticles. The particles are uniform in size and shape, appearing as a textured, granular surface. A large white number '5' is overlaid on the left side of the image.

5

Capítulo
Resultados y discusión
sobre la eficiencia de las
extracciones líquido-
líquido y nanopartículas
sintetizadas.



5. Resultados y discusión sobre la eficiencia de las extracciones líquido-líquido y nanopartículas sintetizadas.

5.1 Caracterización del residuo de cobre por difracción de rayos X

Se realizó el análisis por difracción de rayos X al sólido industrial, que ayuda a identificar las fases cristalinas que pertenecen a los compuestos que conforman una muestra representativa de lo que se usó como materia prima (Figura 5.1). La muestra contiene cobre (Cu° , identificado con la tarjeta 01-070-3038), cuprita (Cu_2O , tarjeta 00-005-0667), anglesita (PbSO_4 , tarjeta 00-001-0867), y arsénico en su estado elemental como arsenolamprita (As° , con la tarjeta 00-029-0142).

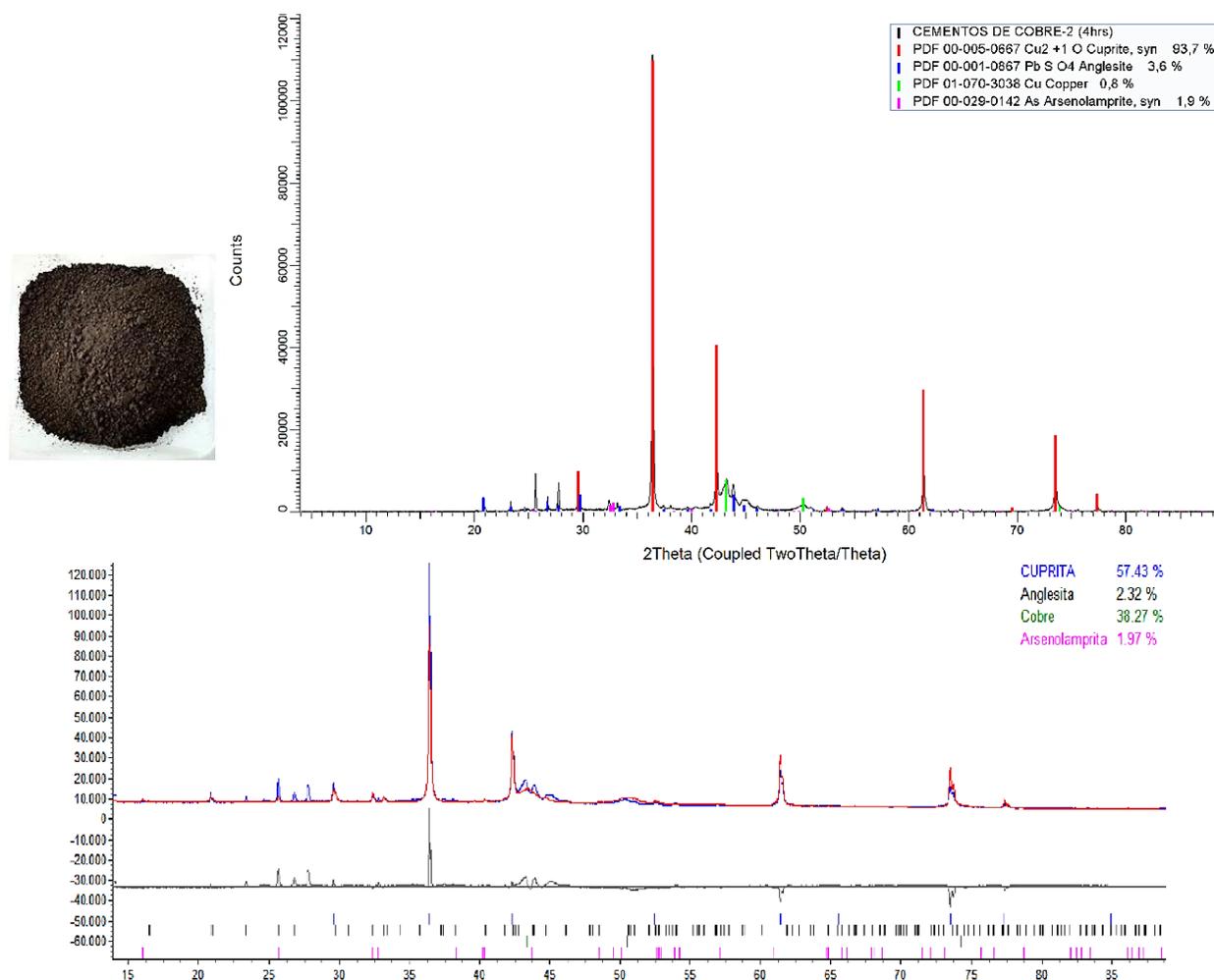


Figura 5.1: Residuos de cobre, difractograma y refinamiento de difracción de rayos-X con Rietveld.

El software usado para la identificación preliminar es el asignado por el proveedor del equipo, y da una semicuantificación del porcentaje de las fases cristalinas. Una alternativa más confiable, pero tampoco completamente definitiva para cuantificar las fases minerales, es realizar un refinamiento Rietveld de los picos de la difracción de rayos X, usando datos del análisis hecho en cuatro horas y empleando el software TOPAS (Figura 5.1, parte baja). La comparación de los datos obtenidos empleando el método



semicuantitativo con el obtenido mediante el refinamiento Rietveld se muestra en la Tabla 5.1. La fase que tiene el mayor contraste en cuanto a su porcentaje por ambos métodos es la cuprita, en el semicuantitativo es 93.7% y haciendo el refinamiento 57.43%. Otra de las fases con un cambio drástico en porcentaje es el cobre metálico que de 0.8% pasa a 38.27%.

Tabla 5.1: Comparación de cuantificación de fases por método semicuantitativo y por refinamiento Rietveld.

Fase	Análisis semicuantitativo	Análisis con refinamiento de picos con Rietveld
Cuprita	93.7 %	57.43 %
Anglesita	3.6 %	2.32 %
Cobre	0.8 %	38.27 %
Arsenolamprita	1.9 %	1.97 %
Suma Total	100 %	99.99 %

5.1.1 Caracterización del sólido usando fluorescencia de rayos X

El uso de técnicas de identificación semicuantitativas, como la fluorescencia de rayos X (RXF), ayudó a conocer la composición química de la muestra, sin necesidad de recurrir a técnicas destructivas, obteniendo un resultado aproximado, y aportando información útil para plantear la metodología de trabajo. Los elementos no cuantificados aparecen en blanco, y los no identificados como ND. La medición se realizó cinco veces, y los resultados se promediaron. El cobre es el elemento más abundante (67.33%), seguido de arsénico con 4.57%, zinc 2.16%, cadmio 2.21% y cobalto 0.37% (Tabla 5.2). El equipo no fue capaz de identificar el 16.47%, que corresponde a la suma de los porcentajes de especies que contienen elementos ligeros como el carbón, oxígeno, nitrógeno entre otros [75].

Tabla 5.2: Porcentaje en peso elemental obtenido por RXF de residuo de cobre.

Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Magnesio	ND	Cobre	67.33	Antimonio	0.58
Aluminio	ND	Zinc	2.16	Bario	-
Silicio	0.67	Arsénico	4.57	Talio	ND
Fosforo	0.07	Rubidio	ND	Tungsteno	ND
Azufre	0.74	Estroncio	0.25	Platino	ND
Cloro	-	Itrio	0.02	Oro	ND
Potasio	0.88	Zirconio	0.03	Mercurio	ND
Calcio	0.22	Niobio	0.01	Plomo	2.33
Titanio	ND	Molibdeno	0.04	Bismuto	0.21
Vanadio	0.05	Rodio	ND	Torio	ND
Cromo	0.02	Plomo	0.65	Uranio	0.02
Manganeso	0.10	Plata	ND	no identif.	16.47
Hierro	ND	Cadmio	2.22	Suma total.	100.06
Cobalto	0.37	Estaño	ND	Níquel	0.06

5.2 Lixiviación total de sólido industrial (residuo de cobre)

Se realizó la lixiviación del sólido industrial utilizando HNO₃ concentrado, se obtuvo una solución de tonalidad verde (Figura 5.2, lado izquierdo), la solución aún contiene sólidos en el fondo del tubo. Se agregó H₂O₂, oxidando los iones metálicos en la solución tornándose color azul (tubo derecho).



Figura 5.2: Lixiviación total de residuo de cobre. Derecha: H_3NO_4 . Izquierda: H_3NO_4/H_2O_2 .

De los análisis de las soluciones utilizando ICP-OES, se obtiene la Tabla 5.3, que muestra el contenido metálico por kilogramo de muestra, y el porcentaje de los elementos presentes.

Tabla 5.3: Presencia de metales en sólido industrial de cobre (g/Kg y %).

Analito	g/Kg	% M en muestra	Analito	g/Kg	% M en muestra
Aluminio	0.12	0.01	Manganeso	1.15	0.11
Arsénico	43.69	4.37	Molibdeno	0.09	0.01
Boro	0.12	0.01	Sodio	0.98	0.1
Bario	0.08	0.01	Níquel	0.57	0.06
Berilio	0	0	Fósforo	0	0
Calcio	3.73	0.37	Plomo	22.13	2.21
Cadmio	31.61	3.16	Antimonio	0.8	0.08
Cobalto	7.64	0.76	Selenio	0.04	0
Cromo	0	0	Silicio	0.68	0.07
Cobre	516.13	51.61	Estaño	0.1	0.01
Fierro	0.31	0.03	Estroncio	5.51	0.55
Potasio	0.14	0.01	Talio	0.02	0
Litio	0.01	0	Vanadio	0	0
Magnesio	0.86	0.09	Zinc	30.16	3.02
Masa cuantificada				666.65	66.66

El análisis de las soluciones usadas como estándares para conocer la recuperación total al finalizar la prueba, permite estimar la pérdida de masa por manipulación de la muestra, que es de 0.46%, éste dato se tomó en cuenta en el procesamiento de datos. La masa elemental total cuantificada con ICP-OES es de 66.66%. Con RXF se obtuvo un porcentaje de cobre de 67.33%, en cambio en la digestión total el resultado fue de 51.61%. La cantidad de cobalto analizada por RXF es de 0.37% y la digestión total muestra un contenido de 0.76%. El arsénico, según la difracción de rayos X aparece en el material en forma sólida como As° . El análisis elemental con RXF indica la presencia en un 4.57%, dato que coincide con el obtenido después de la lixiviación, que es de 4.37%.



5.3 Lavados y lixiviaciones de residuo de cobre

El residuo de cobre posee especies químicas solubles e insolubles que se hicieron pasar a solución, haciendo lavados con agua caliente, o mediante ataque ácido con H_2SO_4 para las insolubles, dando como resultado soluciones de la serie con nombre SOLX#. Se realizó el balance de masa, utilizando los datos obtenidos al pesar el sólido remanente seco después del proceso.

5.3.1 Lavados

Para conocer las especies que se encuentran de forma soluble, se realizaron lavados con agua desionizada en un sistema en el que se mantuvo temperatura y agitación constante, a tres temperaturas diferentes (45, 50 y 60 °C). En el Apéndice A se presentan los resultados de los análisis químicos de las disoluciones a las diferentes temperaturas, donde se observa que a 50 °C (SOLX1) se disuelve prácticamente la misma cantidad de metales que a 60 °C. Los contenidos en SOLX1 (Tabla 5.5), muestran que sólo se solubilizó el 0.53% del residuo, obteniéndose una solución con tonalidad rosa, característica de soluciones que contienen iones Co^{2+} . SOLX1 fue la solución elegida para las pruebas de extracción de cobalto. El análisis químico con ICP-OES de SOLX1 se muestra en la Tabla 5.4. SOLX1, contiene principalmente cobalto (3448 mg/Kg de muestra sólida sea 45.13%), cobre (281 mg/Kg de muestra o sea 0.05%), cadmio (329.33 mg/Kg de muestra o sea 1.04%) y zinc (119.33 mg/Kg de muestra o sea 0.40%), con un pH= 3.4 y $[H^+ = 3.99 \times 10^{-4} M]$, el cual no fue modificado. El arsénico disponible para ser solubilizado es el 0.01 %, lo que se refuerza la información obtenida en la difracción de rayos X (Figura 5.1), de que el arsénico está cristalizado como As^0 y en el proceso de lavado permanece en el sólido.

Tabla 5.4: Cantidades de elemental y porcentaje solubilizadas por lavado del residuo del cobre (mg/Kg de muestra)

Elemento analizado	SOLX1	% elemental en SOLX1	Elemento analizado	SOLX1	% elemental en SOLX1
Aluminio	12	10	Molibdeno	0.67	0.74
Arsénico	5.33	0.01	Sodio	24.67	2.52
Boro	3	2.5	Níquel	18	3.16
Calcio	29.33	0.79	Fósforo	0	0
Cadmio	329.33	1.04	Plomo	2.67	0.01
Cobalto	3447.9	45.13	Selenio	0	0
Cromo	0	0	Silicio	27.33	4.02
Cobre	281.33	0.05	Estaño	3.33	3.33
Fierro	2.67	0.86	Estroncio	168.6	3.06
Litio	0	0	Talio	0	0
Magnesio	65.33	7.6	Vanadio	0	0
Manganeso	61.33	5.33	Zinc	119.3	0.4

Observando los diagramas de especiación obtenidos con el software Medusa (Figura 5.3), es evidente que, a esas condiciones de acidez, el cobalto, cobre, cadmio y zinc, que son los elementos más abundantes, son totalmente solubles en agua (los diagramas de especiación de dichos elementos con sulfatos y arseniatos se presentan en el Apéndice B).

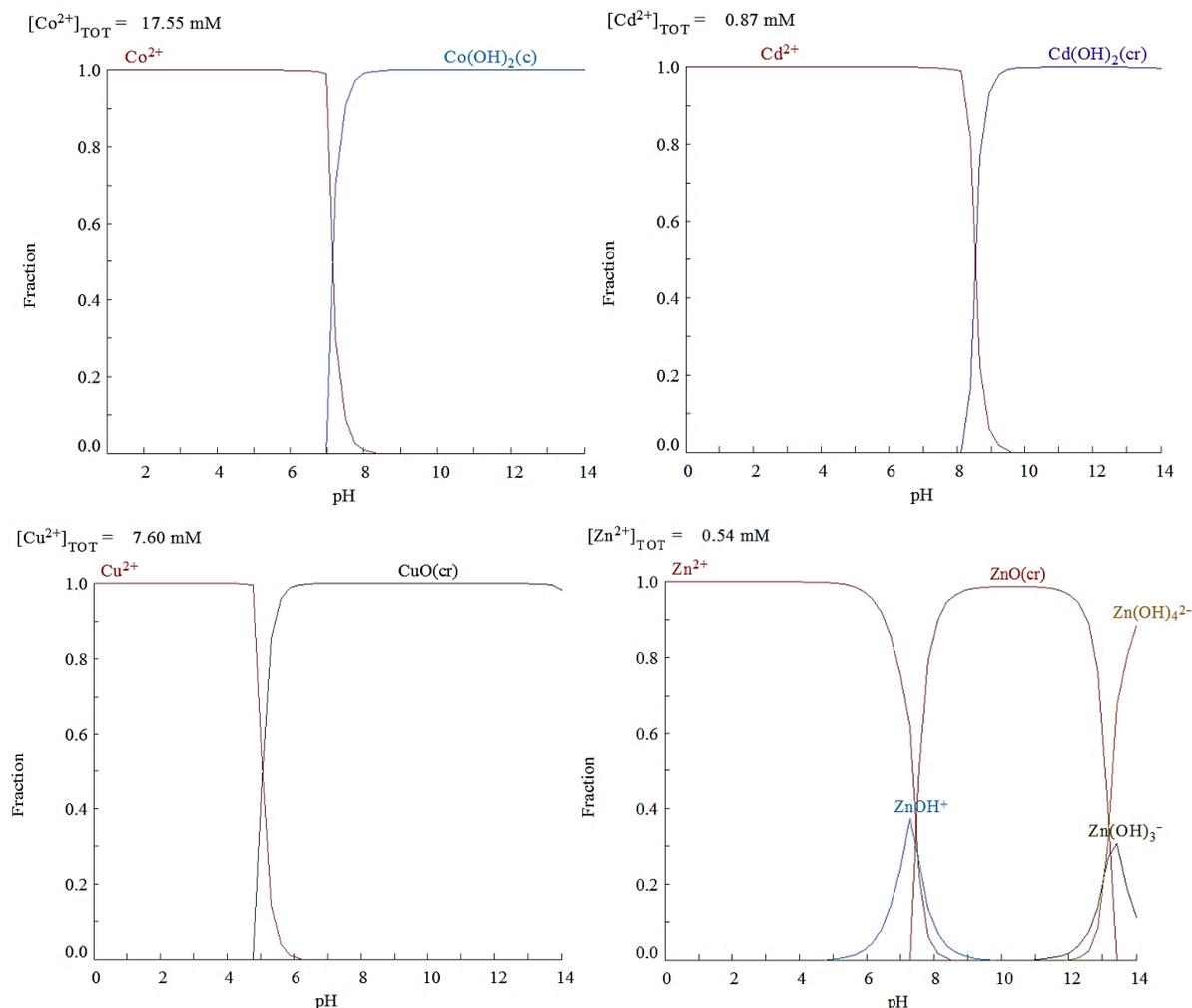


Figura 5.3: Diagramas de especiación de cobalto, cobre, zinc y cadmio en SOLX1.

Haciendo el balance final de materia después del lavado, fue posible solubilizar el 0.53% del sólido para obtener la SOLX1, correspondiente a 0.1584 g, los cálculos se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Balance de materia después del lavado al sólido industrial (g).

ID muestra	Masa inicial	Masa del sólido después de lavado y/o lixiviación	Masa en sol. después de lavado y/o lixiviación	% de sólido solubilizado o lixiviado
SOLX1	30.0001	29.8417	0.1584	0.53

5.3.2 Lixivaciones parciales del residuo de cobre.

Las lixivaciones se realizaron usando soluciones de ácido sulfúrico (1 y 5 M, Tabla 5.6). Para conocer cuál es la temperatura óptima para realizar las lixivaciones se hicieron usando ácido sulfúrico 1M a tres diferentes temperaturas (50 °C, 65 °C y 80 °C), los resultados de los análisis químicos de estas lixivaciones se presentan en el Apéndice C, donde se observa que a 85 °C (SOLX2-3) se lleva a solución solo un poco más muestra de sólido que en SOLX2 (65 °C), pero si se pasa más materia que haciendo el ataque a 50 °C



donde se obtiene SOLX2-2. Con los resultados anteriores se decidió hacer todas las lixiviaciones a 65 °C para obtener como producto las soluciones de la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Lixiviación de sólidos de cobre.

Clave muestra	Condiciones de lixiviación o lavado	Volumen (mL)
SOLX2	Solución de lixiviación a residuos de cobre usando ácido sulfúrico 1 M	100
SOLX3	Solución de lixiviación usando a residuos de cobre ácido sulfúrico 5 M	200
SOLX4	Solución de lixiviación a sólido derivado de SOLX1 ácido sulfúrico 5 M	200

La solución SOLX2 contiene el 79.68% del cobalto inicial, el 20.64% del cobre, 1.51% del zinc y 1.15% del cadmio, como se ve en la Tabla 5.7. A pesar de que se obtiene mayor cantidad de cobre lixivando con H₂SO₄ 5 M (66.17% en SOLX3 y 65.27% en SOLX4), son condiciones de acidez muy agresivas, y si se quiere utilizar como licor cargado es necesario realizar una neutralización previa a la extracción de los metales.

Tabla 5.7: Cantidades de elementos y porcentaje lixiviados del residuo del cobre (mg/Kg de muestra).

Elemento	SOLX2		SOLX3		SOLX4	
	Masa lixiviada	% elemental lixiviado	Masa lixiviada	% elemental lixiviado	Masa lixiviada	% elemental lixiviado
Aluminio	112	93.33	120	100	117.33	97.78
Arsénico	291.33	0.67	2667.99	6.11	2813.32	6.44
Boro	3.13	2.61	4	3.33	5.33	4.44
Calcio	100	2.68	85.33	2.29	86.67	2.32
Cadmio	362	1.15	942.66	2.98	952	3.01
Cobalto	6087.31	79.68	7515.97	98.38	4089.32	53.53
Cromo	0	0	0	0	0	0
Cobre	105581.65	20.46	341530.86	66.17	336856.21	65.27
Fierro	5.33	1.72	16	5.16	36	11.61
Potasio	14.67	10.48	16	11.43	17.33	12.38
Litio	4	40	4	40	4	40
Magnesio	89.33	10.39	196	22.79	48	5.58
Manganeso	66.67	5.8	80	6.96	36	3.13
Molibdeno	2	2.22	9.33	10.37	8	8.89
Sodio	52	5.31	72	7.35	29.33	2.99
Níquel	28.67	5.03	56	9.82	65.33	11.46
Plomo	3.33	0.02	2.67	0.01	8	0.04
Antimonio	2	0.25	28	3.5	12	1.5
Selenio	0	0	10.67	26.67	12	30
Silicio	28.67	4.22	21.33	3.14	21.33	3.14
Estaño	6	6	13.33	13.33	13.33	13.33
Estroncio	8	0.15	12	0.22	10.67	0.19
Zinc	454	1.51	750.66	2.49	700	2.32

Haciendo el balance final de materia, usando H₂SO₄ 1M se lixivió el 18.92% de sólido para obtener la SOLX2, correspondiente a 5.6748 g. Fue posible lixiviar mayor cantidad de muestra usando H₂SO₄ 5 M, donde 15.6434 g del sólido pasan a la solución SOLX3 (52.14% del total). También se obtuvo la solución SOLX4, donde se tienen 15.5107 g (51.70% del total), los cálculos se muestran en la Tabla 5.8. En base a los



resultados de los análisis, se decidió usar la solución SOLX2 como licor cargado en el proceso de extracción selectiva de cobre, para después extraer cobalto.

Tabla 5.8: Balance de materia después de las lixiviaciones del sólido industrial (g).

ID muestra	Masa inicial	Masa del sólido después de lavado y/o lixiviación	Masa en sol. después de lavado y/o lixiviación	% de sólido solubilizado o lixiviado
SOLX2	30.0002	24.3254	5.6748	18.92
SOLX3	30.0001	14.3567	15.6434	52.14
SOLX4	30.0000	14.4893	15.5107	51.70

5.4 Extracción de cobalto con Cyanex 272

5.4.1 Extracción de especies iónicas usando Cyanex 272 variando el pH

La extracción líquido-líquido es una herramienta muy útil para purificar soluciones con gran cantidad de especies químicas. Para comenzar las pruebas de extracción con SOLX1, y debido a la gran variedad de elementos que contiene, se realizaron pruebas de extracción en modo batch, a diferentes valores de pH (1 hasta 7, Tabla 5.9), a pesar de que en la literatura se especifica que el cobalto comienza a extraerse a un pH=4 [82,93].

Tabla 5.9: Porcentaje de extracción con Cyanex 272 de metales presentes en SOLX1 variando el pH de 1 a 7.

pH	% de cobre	% de cobalto	% de zinc	% de manganeso	% de magnesio	% de Cadmio
1	0.57	1.41	18.88	0.76	0.71	0.10
2	6.52	4.00	34.78	1.08	0.66	0.23
3	19.43	12.36	82.88	2.07	1.17	0.40
4	9.00	64.33	39.27	12.12	4.08	0.78
5	2.56	93.72	21.42	14.67	6.63	3.91
6	2.25	98.66	11.12	7.61	16.33	19.91
7	0.79	99.30	4.55	2.50	11.99	22.06

En la literatura se menciona el rango de extracción de los metales [83,84], tales valores no ayudaron a predecir el comportamiento que tendrá cada una de las especies a considerar. El zinc se extrajo primero a pH más ácido, desde 1 hasta su máximo en 3 (Figura 5.5). El cobalto se comenzó a extraer a ese pH y el manganeso también, pero en menor medida (el gráfico no representa los valores de porcentaje total de los elementos, sino el porcentaje de cada uno que pasa al orgánico).

El zinc no se extrae al 100% por la presencia del cobalto en mayor concentración, que aumenta su disponibilidad para intercambiarse a valores de pH ≥ 3 , y comienza a ocupar los sitios activos del extractante. Incluso los lugares que ya habían sido ocupados por zinc parecen ser intercambiados, esto por el decremento que tiene la extracción del zinc y el crecimiento de la extracción de cobalto al aumentar el pH (Figura 5.4), hasta que se obtuvo una extracción de cobalto de 98.66% o 99.83% a valores de pH de 6 y 7, respectivamente.

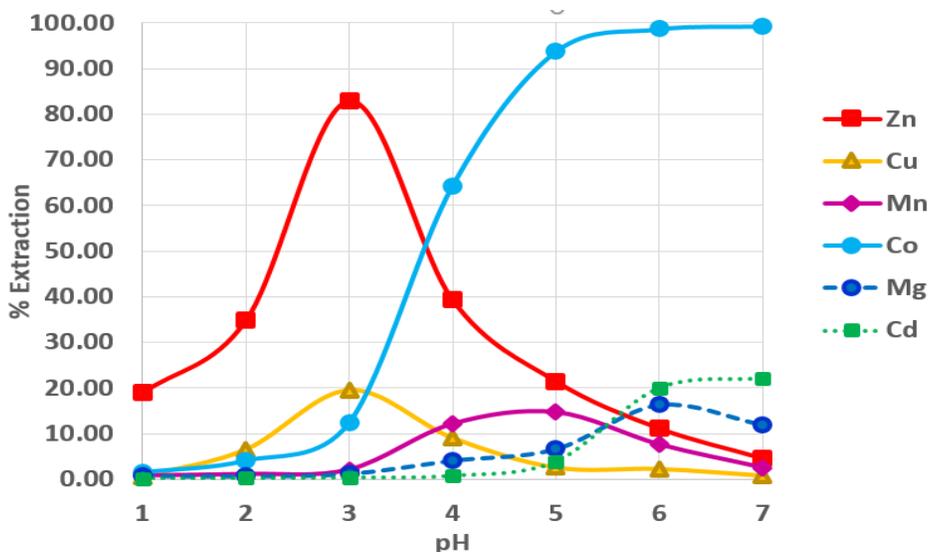


Figura 5.4: Extracción con Cyanex 272 de metales presentes en SOLX1 [mg/L: [Cd²⁺]=98.80; [Co]=1034.40; [Cu]=84.40; [Mg]=19.60; [Mn]=18.40; [Zn]=35.80, T = 27.5 °C, A/O=1.

5.4.2 Cinética de extracción de cobalto con Cyanex 272

Se realizaron una serie de experimentos para conocer la velocidad con la cual se extrae el cobalto divalente con el Cyanex 272, manteniendo durante toda la reacción un pH de equilibrio de 5.5, pues el cobalto es más afín al Cyanex 272 arriba de pH 5. Para la prueba de extracción se utilizó como solución de partida la SOLX1 a una dilución de 2/3, con una concentración de cobalto de 760.50 mg/L (SOLX1(2/3)), los resultados se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10: Concentraciones de Co(II) en fase acuosa y orgánica a diferentes tiempos de contacto, durante la extracción con Cyanex 272 al 20% en solución usando la solución SOLX1(2/3) (mg/L).

Tiempo (s)	[Co] _{ac}	[Co] _{org}	% [Co] _{org} extraído
0	760.00	0.00	0
5	246.70	513.30	67.54
10	110.30	649.70	85.49
15	79.78	680.22	89.50
30	45.02	714.98	94.08
60	36.78	723.22	95.16
180	21.79	738.21	97.13
240	9.32	750.68	98.77
300	2.53	757.47	99.67

Los datos anteriores fueron graficados para obtener la curva de la cinética de la extracción de cobalto, donde el eje y, del lado izquierdo, representa la extracción cuantificada en mg/L, y del lado derecho el porcentaje de extracción, dependiendo del tiempo de contacto. Se observó que a los 300 segundos se alcanza el equilibrio, con una concentración de 757.47 mg/L de metal en el orgánico, que corresponden al 99.67% presente originalmente en la solución acuosa. Las concentraciones de cobre, zinc magnesio, manganeso y cadmio extraídos se muestran en el Apéndice D.

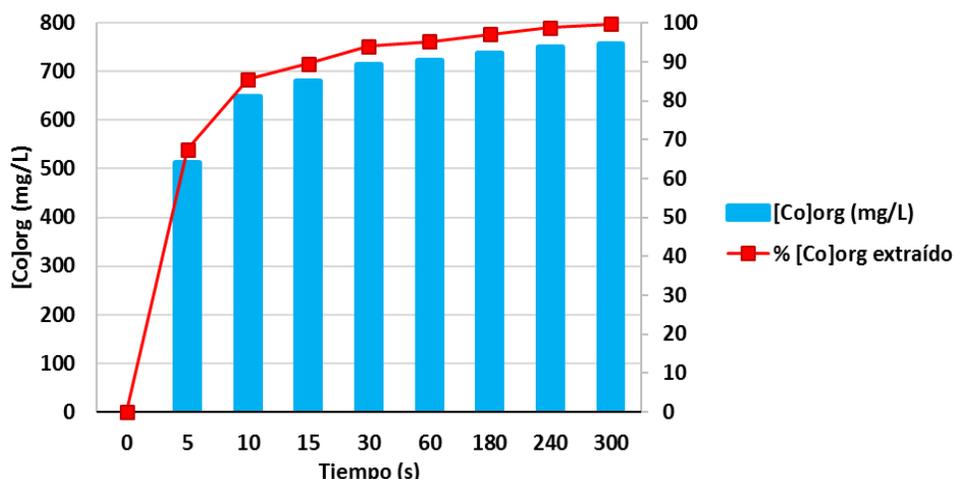


Figura 5.5: Cinética de extracción de Co(II) con Cyanex 272 al 20% usando la solución SOLX1.

5.4.3 Extracción de cobalto a contracorriente

Se llevó a cabo la extracción de cobalto de forma continua, porque de esa forma aumenta la eficiencia de extracción disminuyendo el volumen del orgánico necesario, y aumenta su selectividad gracias a la naturaleza del proceso. La prueba se realizó en un reactor con capacidad de 2 L. Antes de comenzar esta prueba fue necesario obtener la isoterma de extracción, lo cual se realizó contactando diferentes volúmenes de las fases orgánica y acuosa como se describe en el apartado 3.6. Como se puede observar en la Figura 5.6 del lado izquierdo, la coloración de las soluciones de despojo fue del rosado transparente al incoloro, dependiendo de la concentración de cobalto en el orgánico inicial, el orgánico alcanza la saturación completa en la extracción, de 1190.4 mg/L (Figura 5.6, lado derecho).



Vol. Acuoso	Vol. Orgánico	[Co] _{ac}	[Co] _{or}
10	2	467.8	1190.4
10	4	226.7	990.4
10	6	109.1	710.8
10	8	44.72	433.4
10	10	21.79	285.4
10	12	9.62	226.4
10	14	4.1	173.2
10	16	2.1	137.2

Figura 5.6: Variación de volumen acuoso y orgánico (mL) y concentración de cobalto en fases después de extracción (mg/L).

Dichos valores fueron graficados en el programa CurveExpert 1.4, y fueron ajustados a una línea de tendencia de asociación exponencial, asignándole posteriormente una ecuación obtenida con ayuda de un software y los datos experimentales: $(y = 1.15019134126 \times 10^3 (1 - e^{-0.0102173243332x}))$ como se ve en la Figura 5.7.

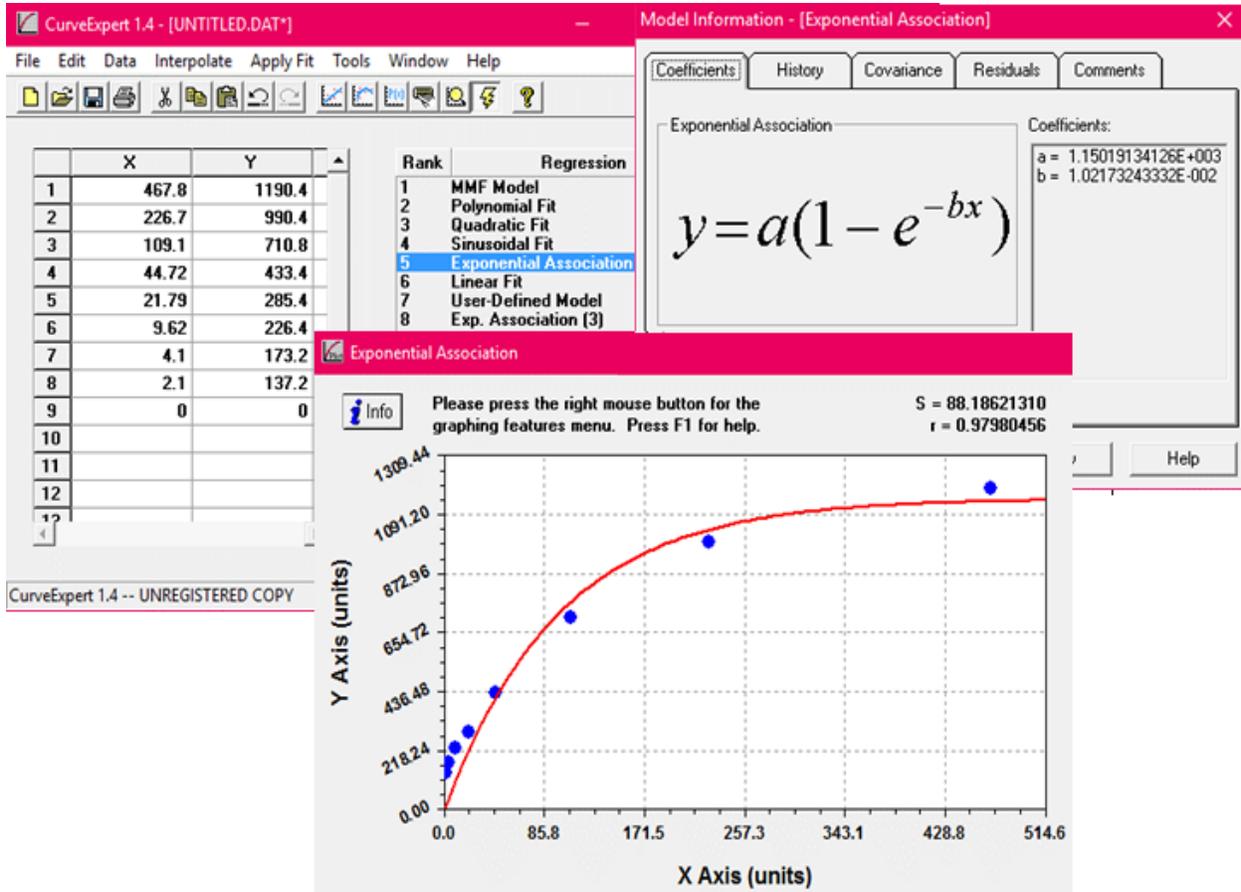


Figura 5.7: Concentración de cobalto en fase acuosa vs. orgánico utilizando Curve Expert 1.4.

Se asignaron valores arbitrarios para el eje de las “x” para calcular “y”, obteniendo como resultado la línea de operación y la línea que indica el número de etapas teóricas de extracción de cobalto, resultando el gráfico de la Figura 5.8.

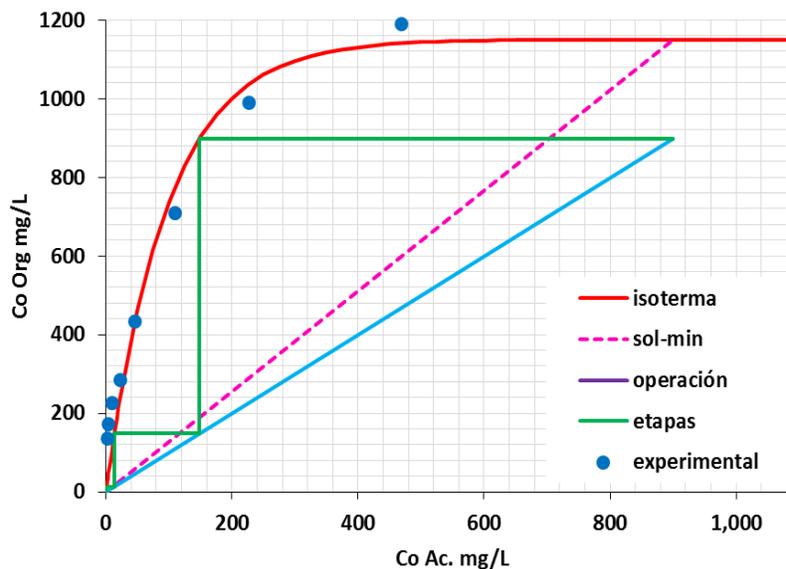


Figura 5.8: Isotherma de extracción de cobalto con número de etapas del proceso.



El equipo en el que se realizó la prueba de extracción a contracorriente se muestra en la Figura 5.9. Con los estudios previos fue posible calcular la relación de $V_{acuoso}/V_{orgánico}$ apropiada, que resulta ser de 1:1.3. El flujo calculado con el que entró la fase orgánica es de 8.69 mL/s, mientras que la fase acuosa entró a un flujo de 11.30 mL/s. La extracción es eficiente en un 99.96%.



Figura 5.9: Sistema de extracción líquido-líquido a contracorriente con agitación controlada.

La eficiencia de extracción de cobalto a contracorriente fue obtenida realizando un balance de masa con la cantidad de cobalto presente en el licor cargado, el licor refinado y de la desextracción con H_2SO_4 , e igualmente se analizó la concentración de otros elementos para también conocer la selectividad de extracción (Tabla 5.11, tabla completa en Apéndice E). En este caso, la extracción teórica de cobalto es de 99.96%, pero el experimental es de 94.93% o sea 721.96 mg/L. En este caso no se hizo una extracción de zinc previa a la extracción de cobalto; después del análisis la extracción de zinc es de 2%. La fase orgánica obtenida se usó posteriormente para la preparación de nanopartículas.

Tabla 5.11: Concentraciones y porcentaje de metales en SOLX1(2/3) refinado y sol. de desextracción (mg/L).

Elemento	[M] en SOLX1 diluida 2/3	[M] en licor refinado	% extracción	[M] en desextracción a Cyanex 272 cargado	% de recuperación total
Cadmio	65.87	51.23	22.23%	2.53	3.84%
Cobalto	760.50	38.54	94.93%	711.54	93.56%
Cobre	56.26667	55.79	0.85%	0.32	0.57%
Magnesio	13.07	12.14	7.09%	0.92	7.03%
Manganeso	12.27	11.95	2.58%	0.21	1.71%
Zinc	23.87	23.39	2.00%	0.27	1.13%

5.4.4 Desextracción de cobalto del Cyanex 272 cargado.

El proceso de desextracción de los metales que se encuentran en el orgánico cargado está dado por la reacción reversible de extracción, por lo tanto, está también regida principalmente por el pH del medio, dichos experimento se ven en la Figura 5.10.



Figura 5.10: Apariencia de fases antes y después de despojo ácido de Cyanex 272.

El Cyanex 272 cargado proveniente de la extracción de cobalto de SOLX1(2/3) a pH=5, se sometió a desextracción a pH=5 generando la solución **DE4CC** (Tabla 5.12). A estas condiciones es posible que el zinc se quede casi por completo en la fase orgánica. Se obtuvo una solución con concentración de 535.94 mg/L de cobalto (la tabla completa se encuentra en el Apéndice F), con bajo contenido de otros metales tales como el zinc, 0.12 mg/L, que es retenido en la fase orgánica pues el despojo ácido para este metal ocurre a pH de 2 a 3.5. Caso contrario del cadmio (2.25 mg/L), magnesio (0.93 mg/L) y manganeso (0.19 mg/L), que entran en equilibrio de extracción/despojo con el orgánico a $\text{pH} \leq 5$.

Tabla 5.12: Contenido metálico en solución de despojo ácido selectivo a $\text{pH} \geq 4.5$ de Cyanex 272 (mg/L).

Elemento	[M] en Cyanex 272 cargado	% de metales extraídos con Cyanex 272	[M] en solución de despojo selectivo (DE4CC)	% [M] recuperado en la desextracción selectiva (DE4CC)
Cadmio	14.64	22.23%	2.25	3.41%
Cobalto	721.96	94.93%	535.94	70.47%
Magnesio	0.93	7.09%	0.93	7.15%
Manganeso	0.32	2.58%	0.19	1.55%
Zinc	0.48	2.00%	0.12	0.52%

5.5 Extracción de cobre con Acorga M5774

En el proceso de obtención de cobre industrialmente se utiliza la extracción líquido-líquido para su purificación. Uno de los reactivos más empleado como extractante es el Acorga M 57574. La extracción de cobre utilizando como extractante el Acorga M5774 fue llevada a cabo utilizando como licor cargado una solución saturada procedente de la lixiviación ácida de residuo de cobre (SOLX2), con 31.67 g/L de Cu^{2+} , acompañado de otros elementos.

5.5.1 Cinética de extracción de cobre utilizando Acorga M5774

Dicho reactivo se usó en esta experimentación al 20% en solución, y se determinó que tiene capacidad de carga de 9300 mg/L de iones de cobre (29.36% del cobre total en solución) a pH=2, como se puede ver en la Tabla 5.13. El valor de carga máxima experimental se aproxima al valor al reportado en la literatura [12,86].



Tabla 5.13: Concentraciones de Cu(II) en fase acuosa y orgánica a diferentes tiempos de contacto, durante la extracción con Acorga M5774 al 20% en solución usando la solución SOLX2 a pH=2 (mg/L).

Tiempo	[Cu] _{ac}	[Cu] _{org}	% [Cu] _{org} extraído	Tiempo	[Cu] _{ac}	[Cu] _{org}	% [Cu] _{org} extraído
0	31674.6	0	0	30	22933.53	8741.07	27.6
5	30356.4	1318.2	4.16	40	22381.4	9293.2	29.34
10	28048.57	3626.03	11.45	60	22376.75	9297.85	29.35
15	26037.5	5637.1	17.8	120	22374.38	9300.22	29.36
20	23847.38	7827.22	24.71	180	22374.23	9300.37	29.36

Los valores fueron graficados para obtener la curva de la cinética de reacción de la extracción de cobre (Figura 5.11). El eje del lado izquierdo especifica la tendencia de extracción en mg/L y del derecho el porcentaje de extracción de cobre, ambos respecto al tiempo de contacto de las fases.

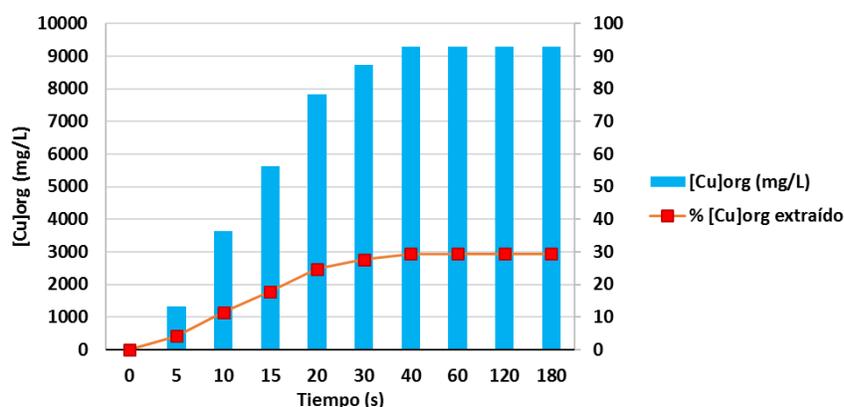


Figura 5.11: Cinética de extracción de cobre en mg/L y porcentaje de cobre extraído.

Para obtener más cobre de la SOLX2 refinada, después del primer contacto, esta se puso nuevamente en contacto con orgánico fresco y después el proceso se llevó a cabo por tercera vez.

Tabla 5.14: Extracción secuencial de cobre con Acorga M5774 en batch en relación de volumen 1:1 (mg/L).

Etapas	Relación volumen A/O	[Cu ²⁺] _{ac} inicio de extracción	[Cu ²⁺] _{ac} fin de extracción	[Cu ²⁺] _{org}
1	10 mL acuoso/10 mL orgánico fresco	31674.6	22374.63	9299.97
2		22374.63	13075.87	9298.76
3		13075.87	3776.24	9299.63

Con la experimentación mostrada en la Tabla 5.14, se extrajo el 88.08% del cobre, quedando el 11.92% en el refinado, debido a que el extractante se saturó. Con la finalidad de que en una sola etapa se recuperara la mayor cantidad de cobre posible, se ajustó la relación de $V_{acuoso}/V_{orgánico}$ a 1:3.5, de esta forma se extrajo el 99.94% de los iones de cobre(II), obteniendo el orgánico con una concentración de metal de 9048.78 mg/L, evitando llegar a la saturación, pasando la mayor cantidad posible de cobre de la fase acuosa al orgánico, para ser recuperado posteriormente (Tabla 5.15).

Tabla 5.15: Concentración de cobre antes y después de la extracción con Acorga M5774 en batch en relación de volumen 1:3.5 (mg/L).

Relación volumen A/O	[Cu ²⁺] _{ac} antes de la extracción	[Cu ²⁺] _{ac} después de la extracción	[Cu ²⁺] _{org}
10 mL acuoso / 35 mL orgánico fresco	31674.60	20.56	9048.78



5.5.2 Desextracción de fase orgánica cargada de Acorga M5774.

El Acorga M5774 cargado contiene el 99.94 % del total del cobre en la SOLX2 después de la extracción. Para recuperar el cobre presente en el orgánico, se utilizó una solución de H_2SO_4 1 M a una relación de $V_{acuoso}/V_{orgánico}$ de 1:1 (tabla completa del análisis en Apéndice G). La recuperación final de cobre fue muy eficiente con 31298.78 mg/L, o sea el 98.81% del cobre inicial en la SOLX2.

5.6 Extracción de forma batch secuencial para obtener cobre y posteriormente cobalto

La solución SOLX2 contiene principalmente cobre y cobalto. Al ser el Acorga M5774 tan selectivo para cobre, para la extracción secuencial se decidió utilizarlo primero, pues el Cyanex 272 también es capaz de extraer cobre a pH=3 en medio de sulfatos. Se propuso realizar una extracción secuencial empleando primero Acorga M5774 a pH=2 para extraer cobre, seguido por extracción de cobalto con Cyanex 272 con pH a 5.5. El plan de experimentación se muestra en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16: Extracciones y condiciones propuestas para comenzar con la experimentación.

Extracción	$V_{acuoso}/V_{orgánico}$	Solución a utilizar	Metal objetivo	Extractante a emplear	pH de extracción
XO 01	10 a 35	Lixiviación a residuo de cobre con H_2SO_4 1 M (SOLX2)	Cobre	Acorga M5774	2
XO 02	10 a 10	Solución refinada de cobre de la extracción XO 01	Cobalto	Cyanex 272	5.5

La extracción secuencial de cobre y cobalto para la solución SOLX2, presentó resultados satisfactorios con base al análisis de los refinados (Tabla 5.17, tabla completa en Apéndice H), el porcentaje de extracción de cobre fue de 99.19%, y en el caso de la extracción de cobalto 99.74%, dejando en el refinado el zinc, ya que solamente se extrae 2.03%, y 0.89% de cadmio.

Tabla 5.17: Concentraciones (mg/L) y porcentajes de extracción de metales para las pruebas XO 01 y XO 02.

Elemento	SOLX2	(XO 01)		(XO 02)		Extracción total
		$[M]_{org}$	% de recuperación	$[M]_{org}$	% de recuperación	
Cadmio	108.60	5.80	5.34%	15.77	14.52%	19.86%
Cobalto	1826.20	0.08	0.00%	1818.98	99.60%	99.61%
Cobre	31674.6	31654.04	99.94%	1.08	0.00%	99.94%
Magnesio	26.80	0.20	0.75%	1.20	4.48%	5.22%
Manganeso	20.00	2.90	14.50%	0.64	3.20%	17.70%
Zinc	136.20	1.90	1.40%	8.82	6.48%	7.87%

5.7 Síntesis y caracterización de nanopartículas

5.7.1 Nanopartículas de sulfuro de cobalto (NPCoS)

Se probaron diferentes metodologías de síntesis para la obtención de NPCoS (Tabla 5.18), para determinar si el uso del PVP o el extractante usados como estabilizante de partícula influyen en el tamaño del producto, se ajustó la solución a pH=6.5. La solución que contiene el precursor de cobalto para realizar



la síntesis de NPX 01, se prepara a una concentración similar a la que tiene la solución De4CC (535.94 mg/L), con sulfato de cobalto (Sigma Aldrich) y PVP al 2% en peso. La finalidad de esta experimentación es para conocer cómo se comportan las soluciones en un medio ideal sin presencia de otros iones como precursores.

Tabla 5.18: Condiciones de síntesis de NPCoS.

Clave de Síntesis	Descripción de síntesis
NPX 01	Solución de sulfato de cobalto, se agrega la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
NPX 1	Solución de despojo De4CC, a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ con NaOH
NPX 2	Solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, se agrega a Cyanex 272 cargado con cobalto (previa extracción a pH=6)

Las partículas se lavaron exhaustivamente con el fin de quitar de su superficie la mayor cantidad posible de estabilizante (PVP o extractante) o algunas otras impurezas. Se obtuvo un polvo muy fino color negro (a y b, Figura 5.12), después se re-dispersaron en agua. Como se observa en la Figura 5.12, el extractante aún contiene cobalto por la tonalidad azul que presenta.

Las NPX 2 no se dispersaban en agua o mezclas agua/acetona por lo que posiblemente se encuentran recubiertas por el extractante orgánico. Posterior a la síntesis de las partículas, estas fueron caracterizadas. Al analizar las NPCoS con espectroscopia de UV-Visible, se observa que el espectro de las partículas NPX 2 se apeg a la forma típica del espectro de sulfuro de cobalto que presenta absorción en UV-Vis a 225 nm, lo que coincide con lo reportado en la literatura acerca de un borde de absorción en 230 nm [35].

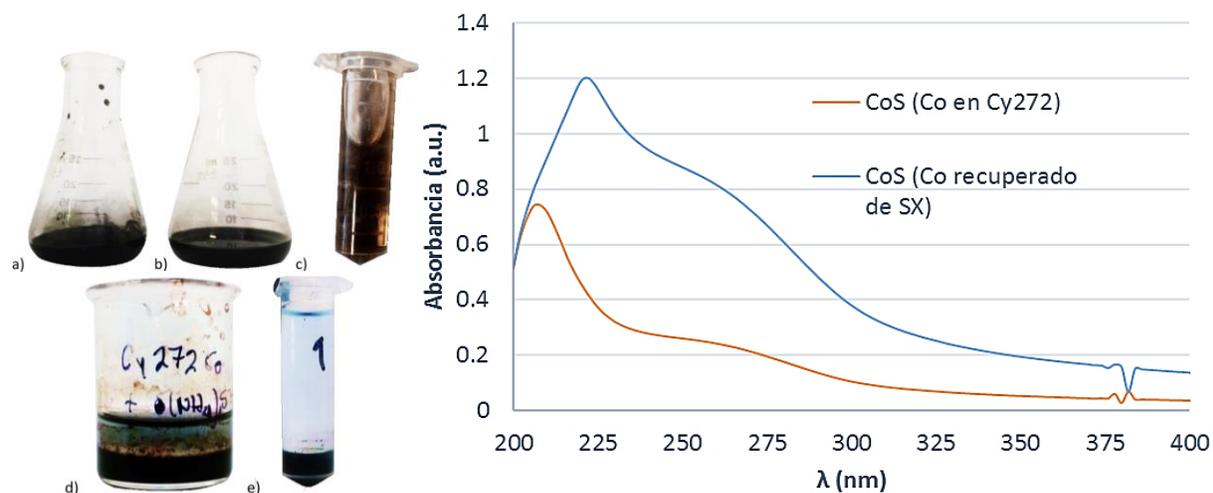


Figura 5.12: Dispersión de NPCoS. a) NPX 01, b) NPX 1, c) nanopartículas lavadas y suspendidas; d) nanopartículas NPX 2; e) NPX 2 centrifugadas; f) espectros UV-Visible de Co_xS .

Se observaron las NPCoS sintetizadas utilizando MEB (Figura 5.13), donde es evidente que se encuentran poco aglomeradas y presentan una variación de tamaños amplia. El análisis elemental EDS hecho a las nanopartículas se muestra dentro del cuadro rojo.

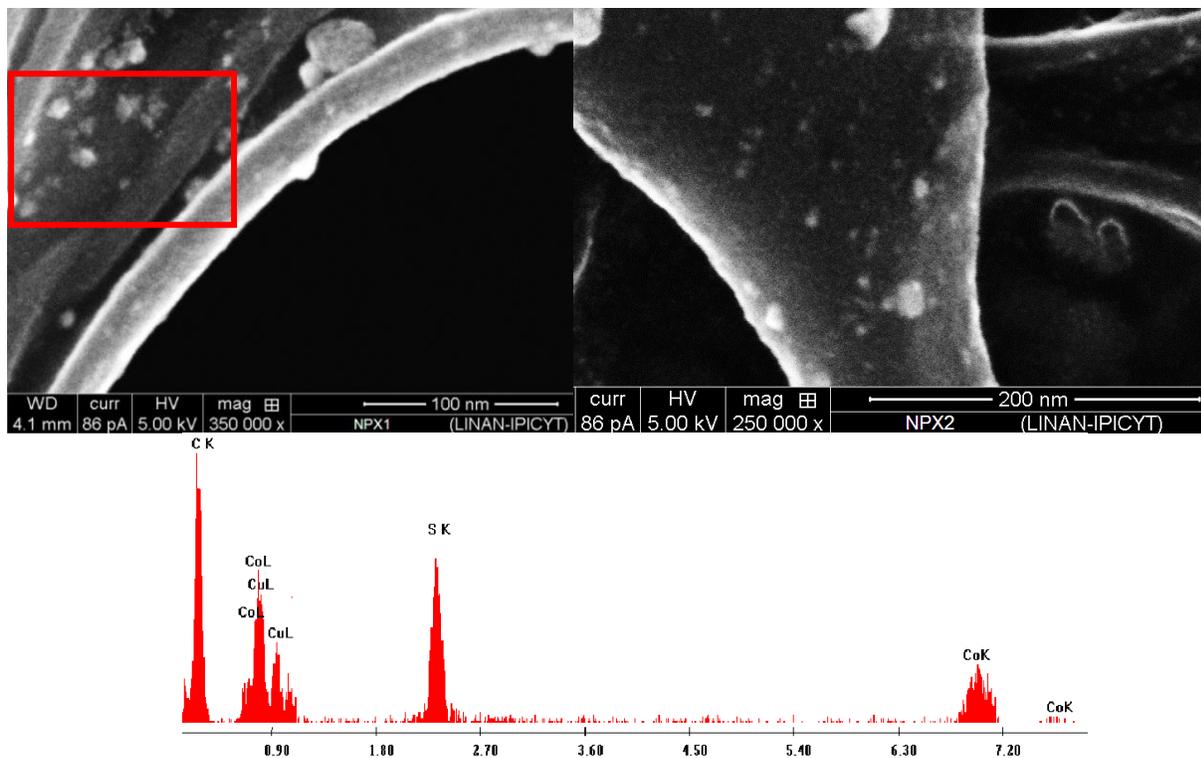


Figura 5.13: NPCoS vistas en MEB. Izquierda: NPX1; Derecha: NPX2; Abajo: EDS de NPX1.

Se analizó la imagen con el software Klonk Image Measurement para realizar el histograma. Como resultado (Figura 5.14), el 24.85% de las NPCoS entra en un rango de tamaño de 4-5 nm, la distribución de tamaño varía entre 2-20 nm de diámetro. Se tiene el 70.41% de las partículas en el rango de 4-10 nm de diámetro, y solo el 1.78% de tamaño mayor a 20 nm.

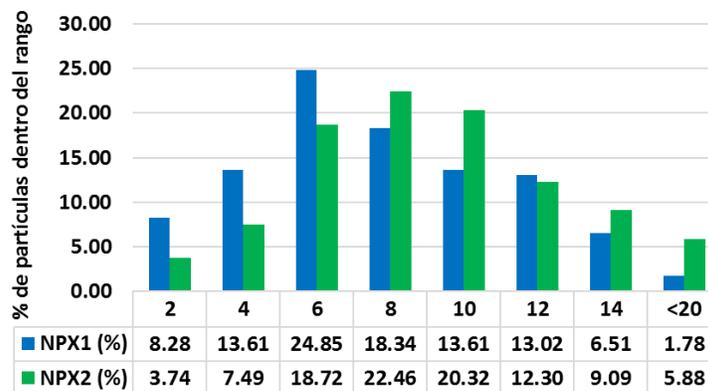
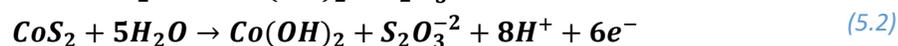
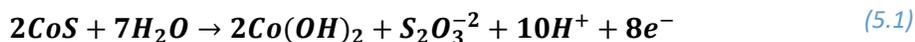


Figura 5.14: Histograma de NPCoS.

La difracción de rayos X es una técnica que ayuda a caracterizar las NPCoS para conocer su cristalinidad, pero en este caso se puede asegurar que es un material amorfo (Figura 5.15). A pesar de eso se realizó el ejercicio de identificar la cattierita (CoS_2), empatada con la tarjeta 01-089-1493, la cual justifica picos dentro de todo el ruido presente [94]. Al igual que el hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$), tarjeta 00-001-0357, posiblemente producto de la oxidación por la presencia de humedad en el aire [94]:



También se encontró en la muestra óxido de silicio (tarjeta 00-01-089-1813), compuesto que puede ser extraído por el orgánico si está en el licor cargado como partículas coloidales (Tabla 5.16).

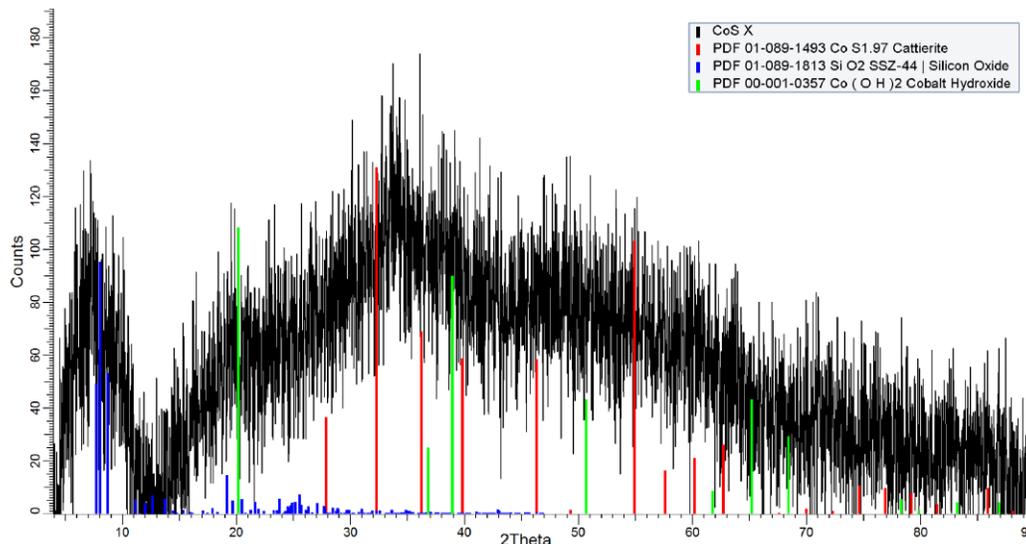


Figura 5.15: Difractograma de NPCoS.

La presencia de este compuesto es un gran problema, pues la sílice u otros materiales coloidales reducen la eficiencia de la extracción líquido-líquido [95-98], ya que se da la formación de precipitados en forma de emulsión estable que se sitúa en la interfase orgánico-acuosa del sedimentador.

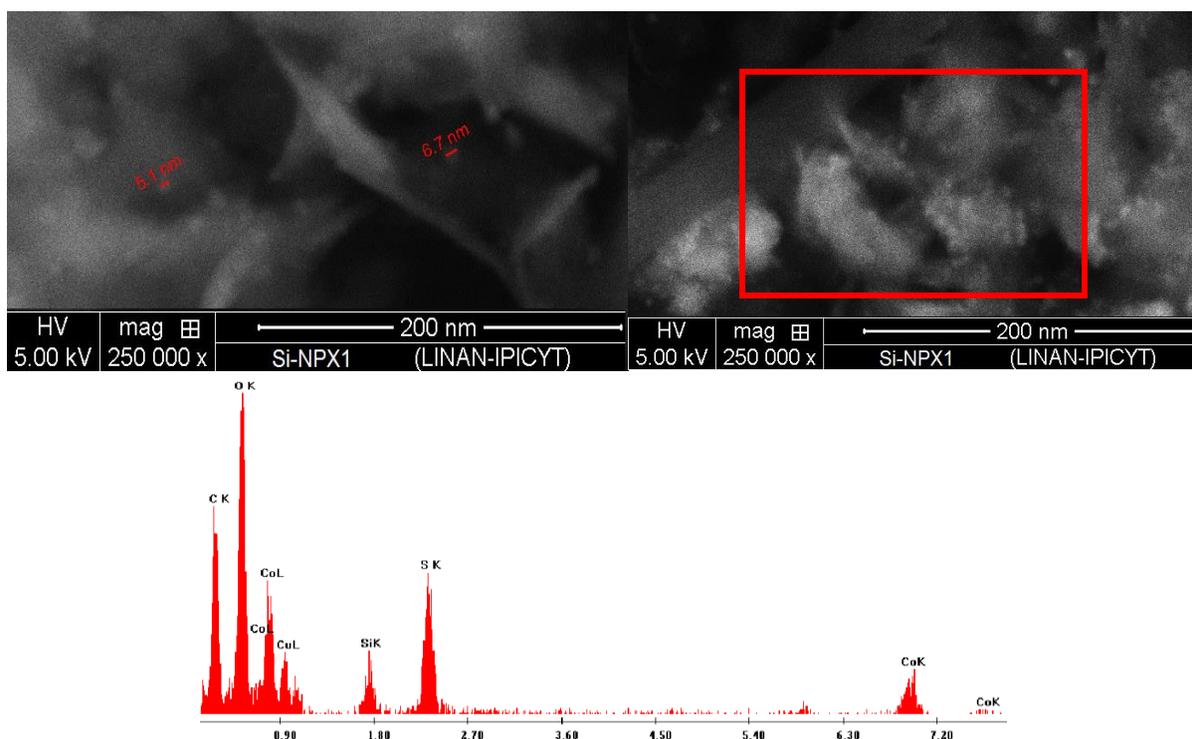


Figura 5.16: NPs de sulfuro de cobalto encapsuladas en matriz de silicio; Abajo: EDS de NPCoS dentro de silicio.



En la Figura 5.16, se muestran imágenes de algunas NPCoS encapsuladas dentro de una matriz de silicio, obtenidas utilizando electrones retrodispersados, ya que con el haz de electrones convencional solo se ve la superficie del silicio. Gracias a la afinidad que tienen los orgánicos y el silicio, es posible hacer matrices poliméricas de silicio por metodología sol-gel, que contienen al extractante, para ser utilizado en la recuperación de iones adsorbiéndolos en su superficie [99].

5.7.2 Nanopartículas de sulfuro de cobre (NPCuS)

Se aplicaron diversas técnicas de síntesis para conocer cuál proceso es el óptimo para la obtención de NPCuS (Tabla 5.19). La solución que contiene el precursor de cobre para realizar la síntesis de NPX 02, se prepara a una concentración de similar a la que tiene la solución de despojo ácido (9.3 g/L) usando sulfato de cobre (Sigma Aldrich) y PVP al 2% en peso. La finalidad de esta experimentación es para conocer cómo se comportan las soluciones en un medio ideal sin presencia de otros iones que los precursores.

Tabla 5.19: Condiciones de síntesis de NPCuS.

Clave de Síntesis	Descripción de síntesis
NPX 02	Solución de sulfato cúprico, se agrega la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
NPX 3	Solución de despojo de Acorga M5774, a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ con NaOH
NPX 4	Solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, se agrega a Acorga M5774 cargado con cobre

Las NPs se dispersan en una mezcla de 25% agua/75% acetona para almacenarse. Como se menciona en la literatura [27], el sulfuro de cobre al sintetizarse tiene una coloración café rojiza y su fórmula es Cu_xS , pero al pasar los días la solución se torna color verde, que corresponde a la fase de CuS (Figura 5.17). Para que eso no sucediera las partículas se mantuvieron en el medio en que fueron sintetizadas. Se analizó la dispersión de NPCuS con UV-Vis, recién preparada y una semana después de la síntesis, el barrido fue en el rango de 300-800 nm (Figura 5.17).

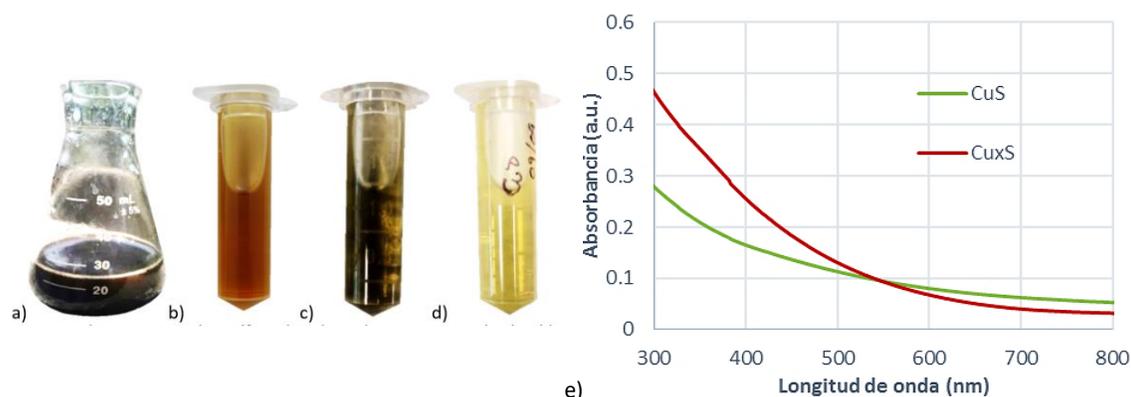


Figura 5.17: Dispersión de NPX3. a) recién hecha; b) NPCuS lavadas justos después de la síntesis; c) NPCuS lavadas después de 20 minutos en isopropanol; d) NPCuS lavadas después de 1 día en isopropanol; e) Espectro UV-Visible de dispersión de NPCuS.

El espectro de la fase CuS (dispersión recién preparada) tiene una menor absorbancia que la muestra de Cu_xS (una semana después) a longitudes de onda menores a 550 nm, pero el borde de absorción de CuS se encuentra desplazado hacia el azul comparado con el de Cu_xS [27,28,100,101]. La excitación



óptica de electrones a través de la barrera de la banda prohibida de semiconductores como el CuS o Cu_xS es posible, produciendo un incremento abrupto en absortividad en la longitud de onda correspondiente a la brecha de energía. Esta característica en el espectro óptico es conocida como el borde de absorción [102]. Se observaron las NPCuS sintetizadas por microscopia de barrido, Figura 5.18, las cuales se ven aglomeradas en la malla polimérica de la rejilla de cobre, por lo que se puede inferir que las NPCuS se agregan al secarse el disolvente, después de ser montadas en la rejilla.

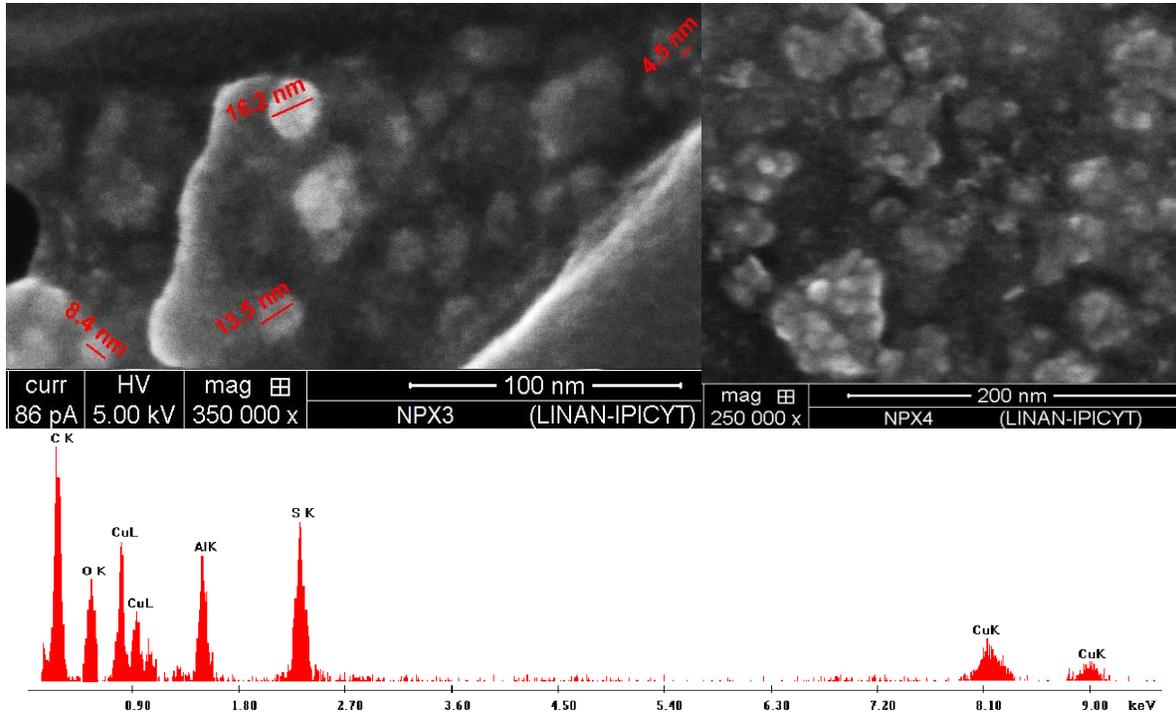


Figura 5.18: NPCuS vistas MEB de Izquierda: NPX3; Derecha: NX4; Abajo: EDS de NPX3.

Se analizó la imagen con Klonk Image Measurement para medir el diámetro de las NPs para realizar el histograma, Figura 5.19, se observa que se encuentran en un rango entre 2-14 nm. El 69.93% de las nanopartículas, se encuentra entre 4-9 nm de diámetro.

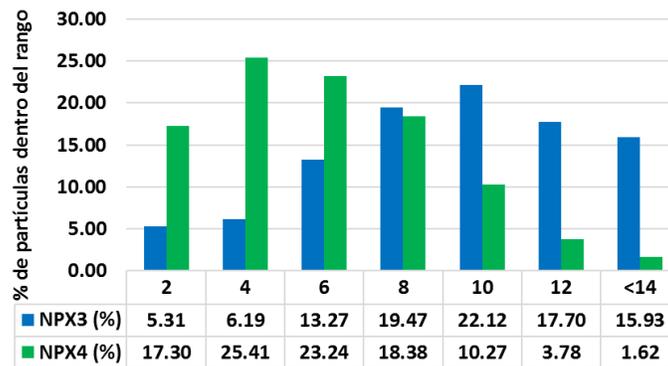


Figura 5.19: Histograma de NPCuS.



El difractograma de las NPCuS se muestra en la Figura 5.20. Una de las fases cristalinas identificadas es sulfuro de cobre ($Cu_{1.8}S$), con la tarjeta 01-089-2073, además de la covelita (CuS), con la tarjeta 00-001-1281. Se observa un ligero desplazamiento de los picos y aparentemente no coinciden con los de las tarjetas, esto podría ser un efecto de textura del material policristalino.

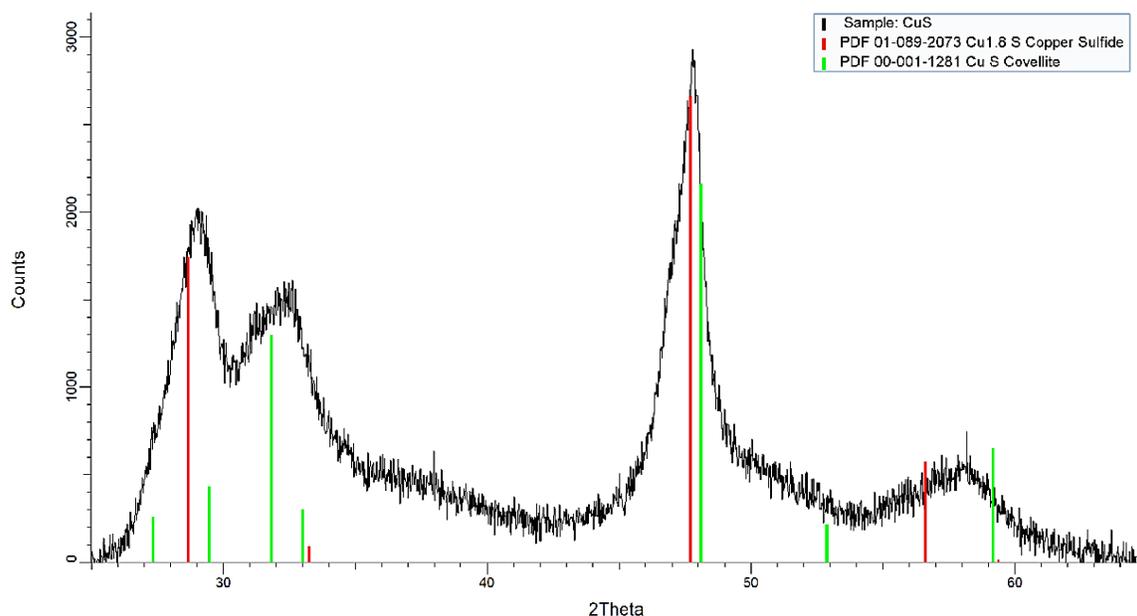


Figura 5.20: Difractograma de NPCuS.

5.7.3 Nanopartículas de cobalto (NPCo°)

Las metodologías para la reducción de iones cobalto para la formación de NPCo° metálicas se presentan en la Tabla 5.20, usando $NaBH_4$ como reductor, y PVP como estabilizante. A la solución que contiene el cobalto se les ajusta el pH hasta 6.5, las condiciones en las que el acua-complejo de Co^{2+} predomina en solución (Figura 5.3), la solución se comienza a tornar azul por la formación del tetraacuacomplejo dihidroxilado de cobalto(II) $[Co(H_2O)_4(OH)_2]$. La solución que contiene el precursor de cobalto para realizar la síntesis de NPX 03, se prepara igual como para la síntesis de las NPX 01.

Tabla 5.20: Condiciones de síntesis de NPCo°.

Clave de Síntesis	Descripción de síntesis
NPX 03	Solución de sulfato de cobalto 1 M, se agrega $NaBH_4$ 0.01 M
NPX 5	Solución de despojo De4CC, se agrega $NaBH_4$ 0.01 M
NPX 6	La solución de $NaBH_4$ 0.01 M se agrega a Cyanex 272 cargado con cobalto (extracción pH=6)

La coloración de la dispersión es gris oscuro al finalizar la reducción que, 30 minutos después de la síntesis comienza la sedimentación (Figura 5.21 inciso c). Las partículas fueron lavadas y dispersadas en agua/acetona (1:1) para caracterizarlas, dichos disolventes no modificaron la coloración de las NPCo° al ser almacenadas después de días de sus síntesis.



Otras NP Co° se sintetizaron a partir de Cyanex 272 cargado, que además de ser la fuente de iones metálicos, fungió como estabilizante, el agente reductor se agregó en forma acuosa. Al centrifugar, se separaron las fases orgánica y acuosa, las partículas permanecen en la interfase y en el fondo del vial (Figura 5.21 inciso g). Se lavaron y re-suspendieron en agua/acetona. Para el espectro UV-Vis correspondiente a las NP Co° , Figura 5.22, se observa un máximo de absorbancia alrededor de 330 nm, que de acuerdo con Duque y colaboradores corresponde a la banda de resonancia plasmónica (BRP) [49,103].

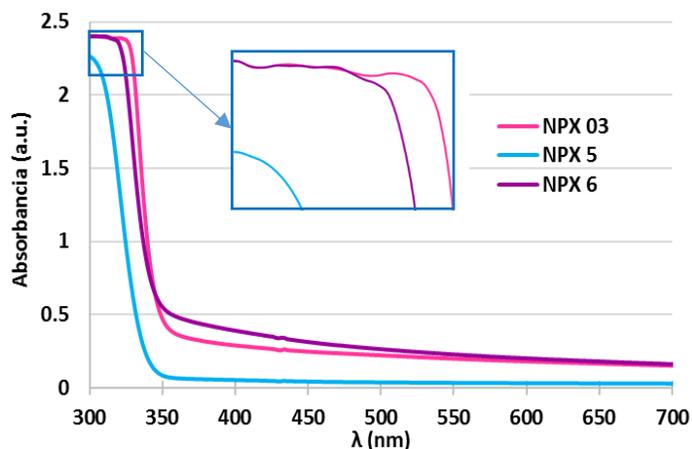


Figura 5.22: Espectros UV-Vis de NP Co° .

Estas señales presentes en los espectros representan las resonancias excitadas en las NP Co° , dichas resonancias aparecen al incidir radiación electromagnética de determinada longitud, sobre la superficie de la NPs, ya que la energía del campo incidente se transmite a la partícula metálica, de tal forma que se produce una oscilación colectiva de los electrones libres de la superficie del metal, produciendo una concentración del campo muy fuerte cerca de la superficie, conocido como campo localizado o LSPR. La muestra observada por MEB (Figura 5.23) indica la presencia de partículas muy dispersas sobre la superficie de polímero de la rejilla. Fue posible diferenciar varias partículas de entre 4 a 20 nm aproximadamente. Se analizaron las partículas dentro del cuadro rojo mediante EDS (Figura 5.23, lado izquierdo).

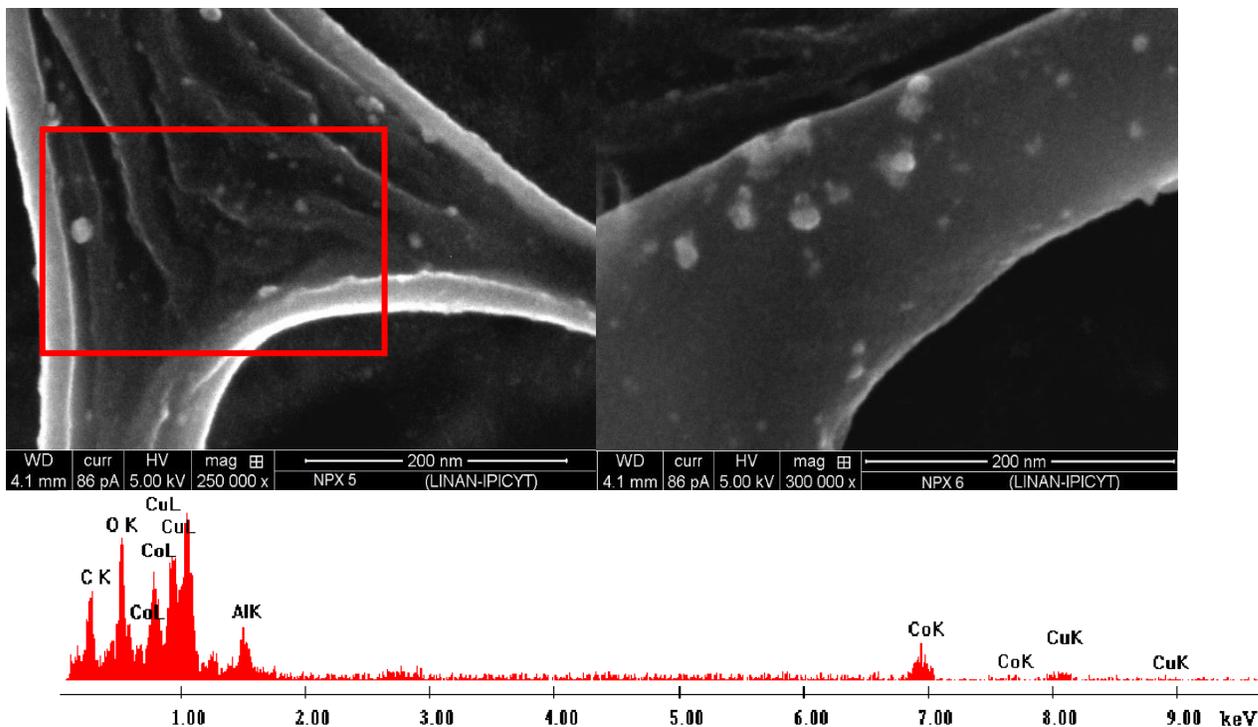


Figura 5.23: NPCo° vistas MEB. Izquierda: NPX5; Derecha: NPX6. Abajo: EDS de partículas NPX5.

Se realizó una clasificación de tamaño de partícula con el software Klonk Image Measurement (Figura 5.23). El 86.36% de las NPCo°, se están entre 4-14 nm de diámetro.

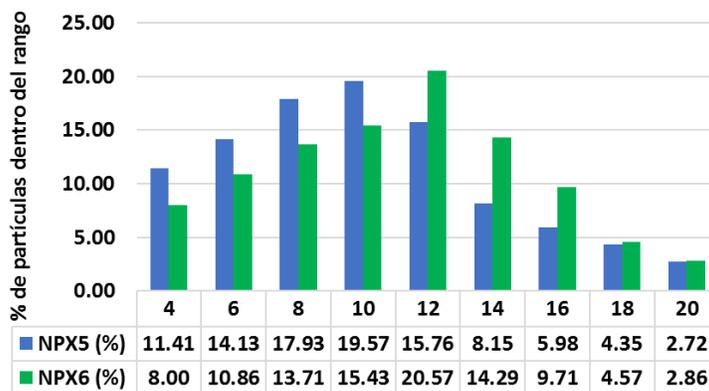


Figura 5.24: Histograma de NPCo°.

El difractograma de rayos X de las NPX 5 (Figura 5.25), se debe de tomar con especial cuidado por la amorficidad de la muestra y la falta de señales contundentes para hacer señalamientos concretos de alguna fase. Sin embargo, se realizó el ejercicio de identificación de algunas señales posibles de precursores o fases secundarias como oxidación o hidratación. Las fases cristalinas identificadas en la muestra son principalmente sales de borato de sodio con tres diferentes arreglos cristalinos, como kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tarjeta 00-025-1322), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, tarjeta 00-012-0258) y borato de sodio hidroxilado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2$, tarjeta 00-030-1162), y también hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$), comparada con la tarjeta 00-003-0913, por lo tanto, las NPCo° se oxidan fácilmente, al estar en contacto con aire.

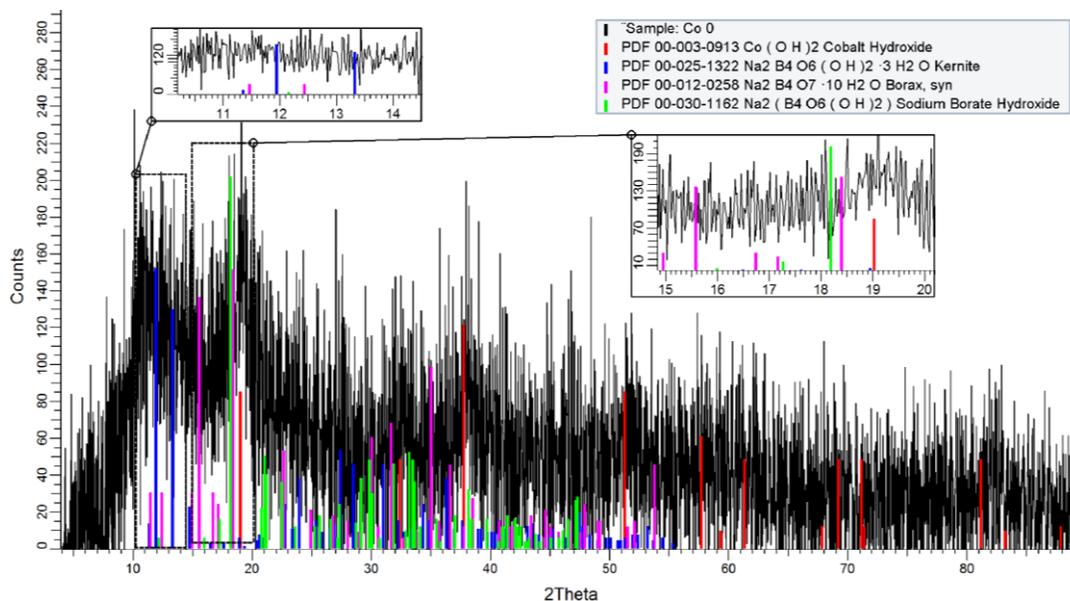
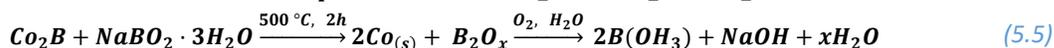
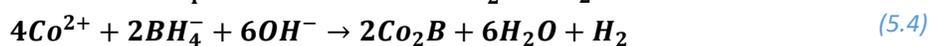


Figura 5.25: Difractograma de NPCo° recién sintetizado.

Las NPCo° son amorfas como se describe en la literatura. Una alternativa para hacer un re-arreglo de la estructura cristalina es la aplicación de calor a 500 °C por 2 h, aunque la estructura puede cambiar y el tamaño también [39,40,102,103]. También se menciona en la literatura la presencia de compuestos de boro, pues al sintetizar las NPCo°, se obtiene como producto cobalto metálico, al igual que boruro de cobalto (Co₂B). Los autores aseguran que el agua causa la formación de este subproducto, proponiendo las ecuaciones (5.3) y (5.4) [40]. También se menciona que la fase de Co₂B no se identifica con difracción antes de la calcinación ya que también es amorfo, reacción (5.5) [106].



5.7.4 Nanopartículas de cobre (NPCu°)

Se realizaron diferentes metodologías para la reducción de iones cobre y la formación de nanopartículas metálicas con NaBH₄ como agente reductor, y PVP como estabilizante (Tabla 5.21). La solución que contiene el precursor de cobre para realizar la síntesis de NPX 04, se prepara igual como para la síntesis de las NPX 02.

Tabla 5.21: Condiciones de síntesis de NPCu°.

Clave de Síntesis	Descripción de síntesis
NPX 04	Solución de sulfato de cobre 1 M, se agrega NaBH ₄ 0.01 M
NPX 7	Solución de despojo ácido a Acorga M 5774, se agrega NaBH ₄ 0.01 M
NPX 8	La solución de NaBH ₄ 0.01 M se agrega a Acorga M 5774 cargado con cobre

A la solución de cobre obtenida de la extracción con Acorga M 5774, se le ajusta el pH a 4.5 (el límite para evitar que los iones Cu²⁺ comiencen a precipitar como hidróxidos, como se ve en la Figura 5.26).



La coloración cambia de azul turquesa a café al finalizar la reacción de reducción. El lavado de las NPCu^o fue más complicado en comparación a las de cobalto, pues al poner la suspensión con algún disolvente orgánico (acetona, metanol, etanol o isopropanol), cambian de color naranja/marrón a transparentes, indicando alguna alteración superficial por oxidación o cambio de fase. Las NPCu^o se sintetizaron únicamente con la solución de despojo ácido pues el Acorga M5774 cargado en contacto con el borohidruro produjo burbujeo y descomposición.

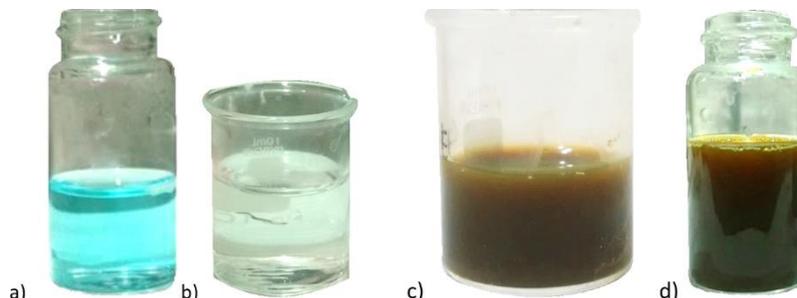


Figura 5.26: a) Solución con cobre obtenido extracción con Acorga M 5774 con PVP disuelto; b) sol. de NaBH₄; c) NPX 04; b) NPX 7.

Las partículas se lavaron y dispersaron en agua inmediatamente después de ser sintetizadas (para guardarlas se suspendieron en una solución de ácido ascórbico 0.1 M). Las NPCu^o que no fueron lavadas (para conocer cómo se comportaban si se dejaban en el medio donde fueron sintetizadas), muestran una tonalidad azul turquesa turbia tres días después de la síntesis por formación de hidróxido de cobre coloidal, Figura 5.27b. La absorción en UV-Visible de las NPCu^o (NPX 04 y NPX 7) muestra dos espectros muy similares con un pico de absorción a aproximadamente a 584 nm, el cual es mencionado en la literatura a aproximadamente 580 nm [105].

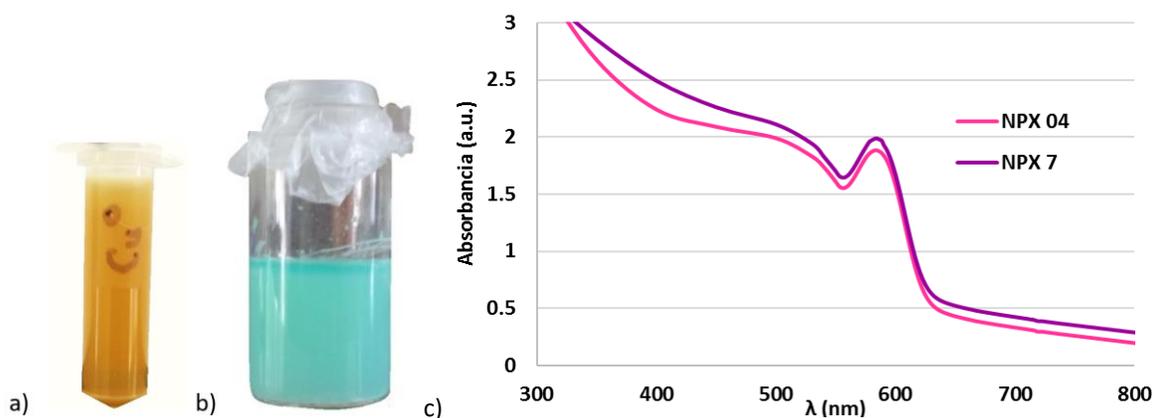


Figura 5.27: Nanopartículas cobre metálico a) NPX 7 ya lavadas con agua; b) solución que antes era la suspensión de nanopartículas después de 3 días de la síntesis; c) espectros UV-Vis de dispersión de NPCu^o recién sintetizadas.

Las NPX 04 están aglomeradas (Figura 5.28, lado izquierdo), y es posible que eso pasara durante el proceso de secado al colocarlas en la rejilla. Las NPX 7 están separadas (Figura 5.28, lado derecho), pero



poseen un tamaño más grande que las NPX04. La partícula analizada puntualmente con EDS fue la que está dentro del cuadro rojo de la Figura 5.28 del lado derecho.

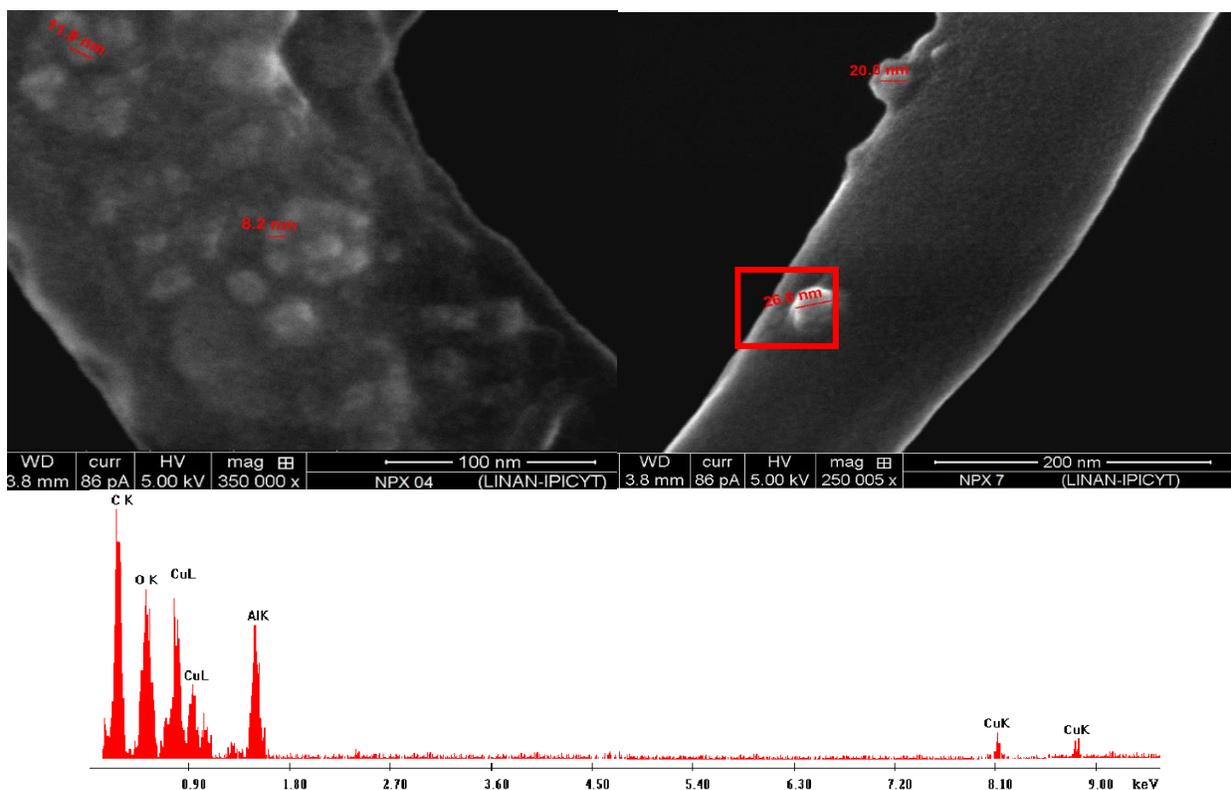


Figura 5.28: NPCu° vistas con MEB. Izquierda: NPX 04; Derecha: NPX 7. Abajo: EDS puntual de NPX 7.

Se realizó una clasificación de tamaño de partícula para obtener el histograma, Figura 5.29, las muestras poseen NPCu° entre 8-28 nm aproximadamente, el 69.57% entre 13-22 nm.

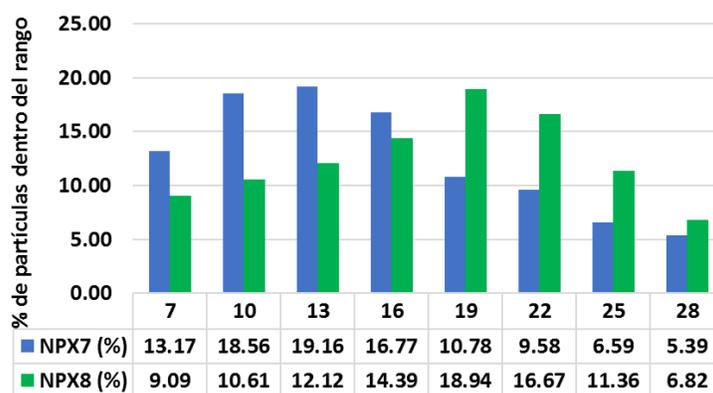


Figura 5.29: Histograma de NPCu°.

En el difractograma mostrado en la Figura 5.30, se puede identificar el cobre metálico identificado con la tarjeta 00-004-0836 y al igual que en la muestra de NPCo°, aparece como impureza el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), identificado con la tarjeta 00-012-0258, proveniente de la oxidación del precursor (borohidruro de sodio).

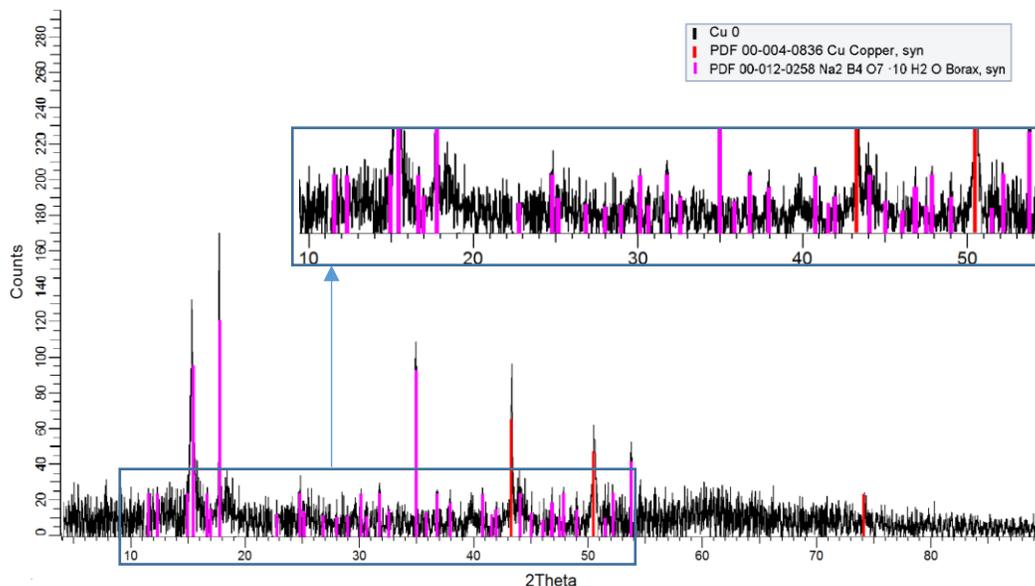


Figura 5.30: Difractograma de NPCu°.

5.8 Caracterización electroquímica de electrodos modificados con nanopartículas

5.8.1 Electroodos modificados con nanopartículas de cobalto (Ni- NPCo°)

Al analizar la superficie de la barra de níquel con las NPCo° su aglomeración entre sí al secarse el líquido que las contenía, quedando el níquel expuesto (espacios más brillantes en la Figura 5.30).

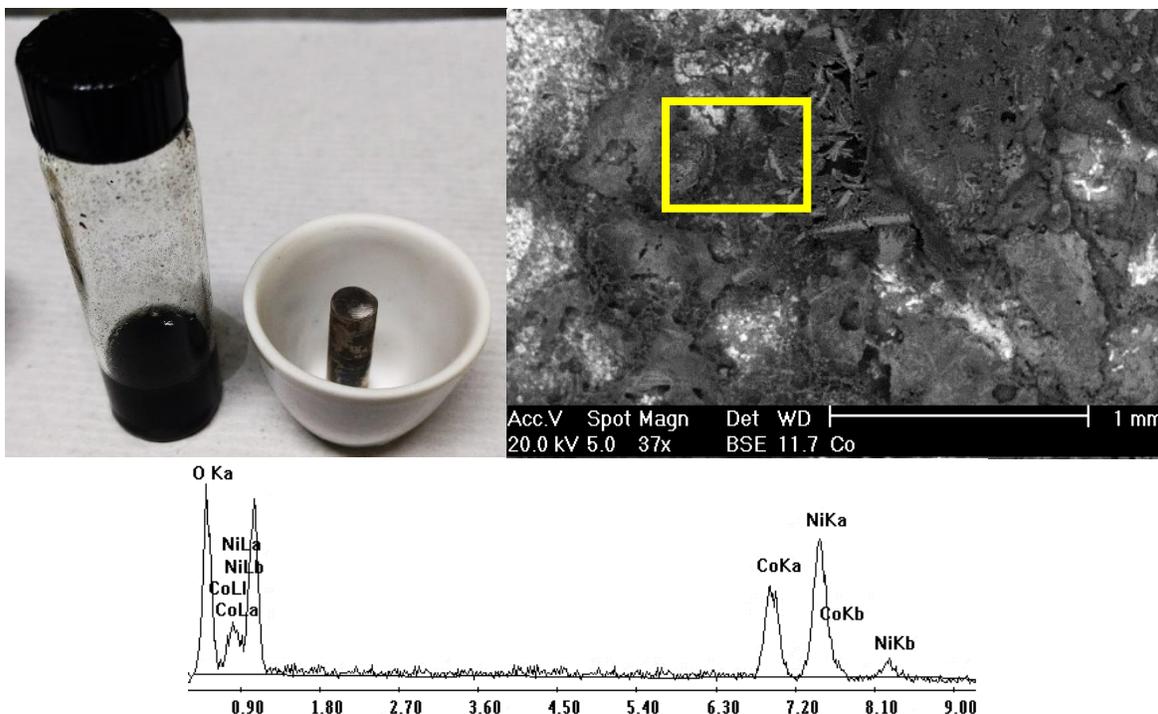


Figura 5.31: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCo° calcinado a 500 °C.

Con el EDS se encontró cobalto, níquel y oxígeno (debido a la oxidación de partículas, así como de la superficie del electrodo). Otros elementos como el boro no aparecen por el bajo peso atómico. Como se



puede ver en la Figura 5.32, las NPCo^o permanecen en la barra de níquel después de ser usado, lo que indica que la temperatura ayuda a su adherencia parcial en otra superficie metálica.

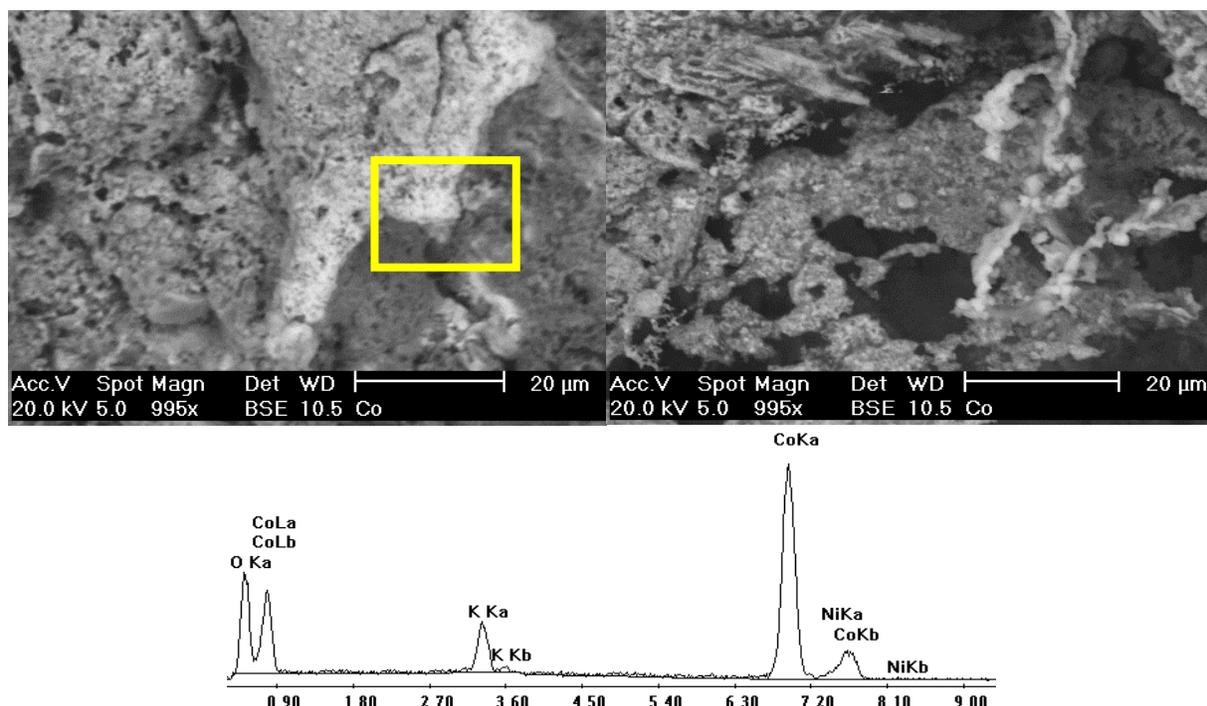


Figura 5.32: Electrodo de níquel con NPCo^o calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.

La semicuantificación elemental muestra el porcentaje de cobalto total antes y después de haberse usado, el cual se redujo 19.01%. El oxígeno aumenta debido a la oxidación ambiental a la que es expuesta el material o por hidroxilación al ponerse en contacto con la solución de KOH.

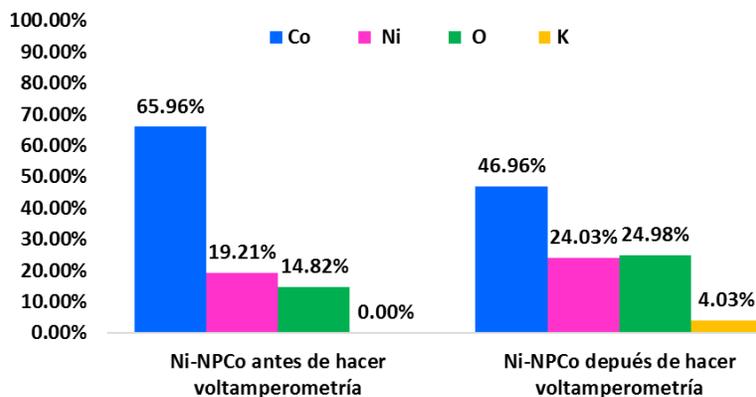


Figura 5.33: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCo^o analizado mediante EDS.

Como anteriormente fue mencionado en el apartado 5.7.3, las NPCo^o son amorfas, pero al realizarles un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h se puede reacomodar su estructura cristalina. Para corroborar esto, la barra de níquel con las NPCo^o calcinadas se sometió a difracción de rayos X. Se encontró la fase cristalina del níquel metálico identificado con la tarjeta 00-001-1258, sulfato de potasio (K₂SO₄) con la tarjeta 00-002-0626 (se puede quitar del electrodo haciendo un lavado con agua antes de ser usado en



la prueba de voltamperometría). En el análisis elemental superficial aparece el potasio, perteneciente a la solución usada como medio de reacción. Se encontró una fase de óxido de níquel y cobalto (NiCo_2O_4) identificada con la tarjeta 00-020-0781, algo muy interesante pues indica que el cobalto está combinado con níquel formando un compuesto 2:1 níquel/cobalto.

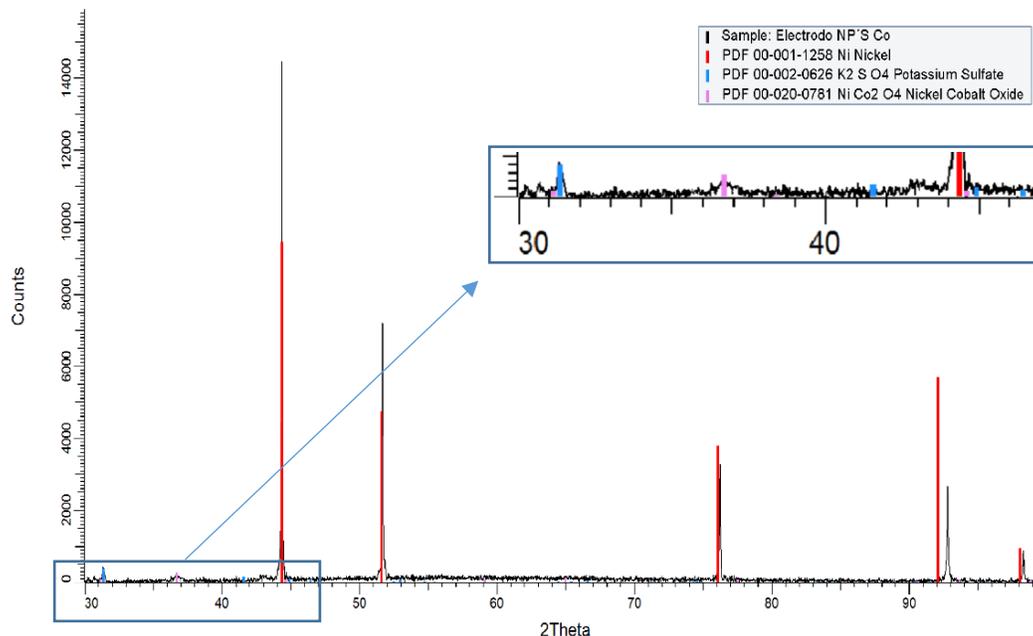


Figura 5.34: Difractograma de NPCu° sobre la barra de níquel.

5.8.2 Electrodo modificado con nanopartículas de cobre (Ni-NPCu°)

Al igual que en el caso anterior, la capa superficial formada a la superficie del níquel tiene una apariencia no muy uniforme, al contrario, se observan pequeñas elevaciones o costras por la calcinación como se observa en Figura 5.35. Los análisis químicos se hicieron dentro del cuadro amarillo.

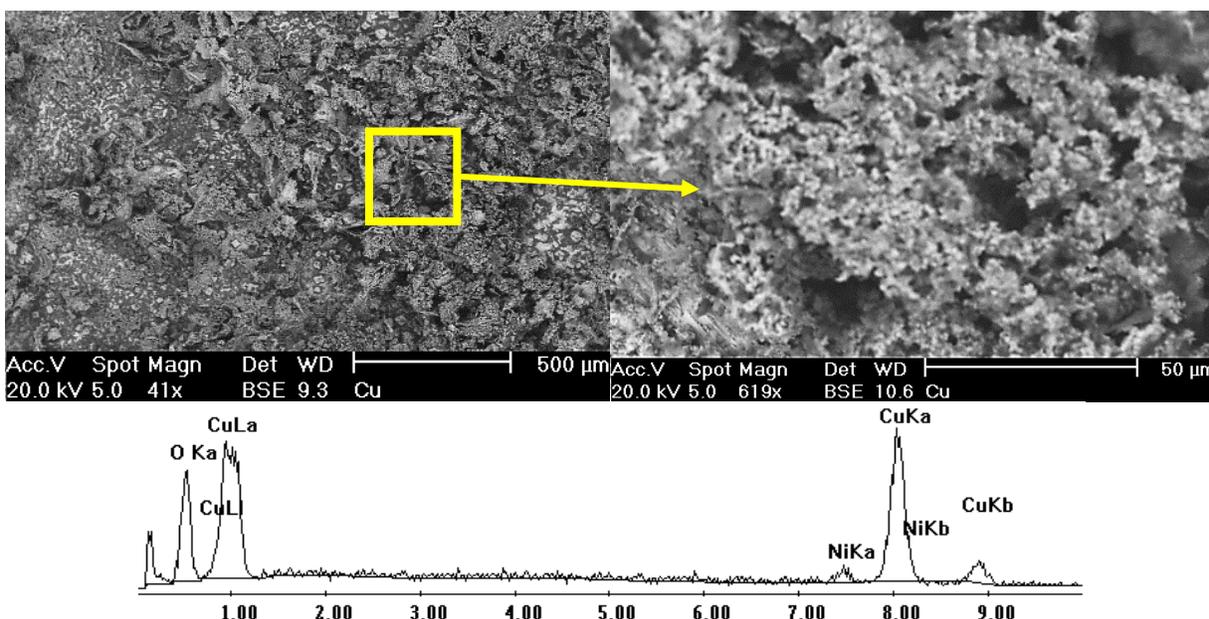


Figura 5.35: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCu° calcinado a 500 °C.



Al hacer un acercamiento a estas estructuras, se ven pequeñas unidades aglomeradas que son las partículas independientes ahora unidas compuestas de cobre principalmente, además de níquel y oxígeno por la posible oxidación de las partículas metálicas dentro de la mufla. Al ponerse en contacto la barra de níquel que contiene las NPCu° con el medio de reacción, la capa cayó instantáneamente quedando solo una cantidad muy pequeña del material como se observa en la Figura 5.36.

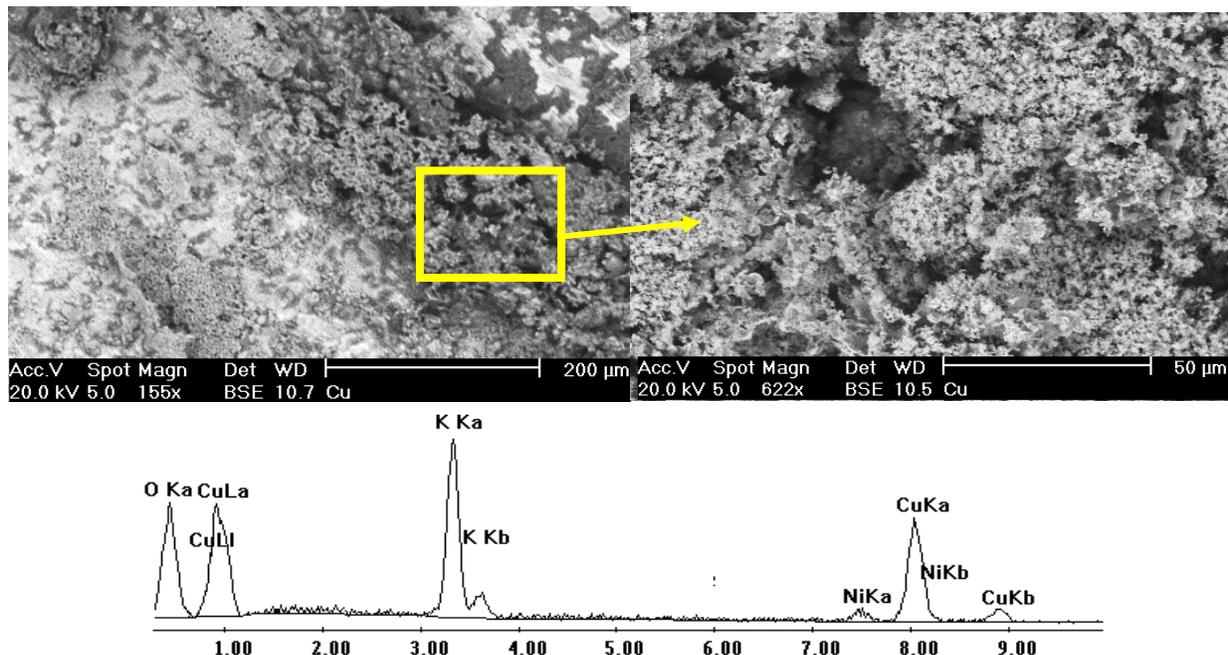


Figura 5.36: Electrodo de níquel con NPCu° calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.

El análisis semicuantitativo muestra que el electrodo justo después de ser calcinado presenta el 29.85% de cobre y 29.53% de oxígeno (Figura 5.37), con lo que se puede decir que la mayoría del cobre se encuentra en forma de óxido (CuO) [107], y posiblemente también alguna parte del níquel como un óxido de níquel superficial. Tal suposición se hace siguiendo la tendencia de inestabilidad de las NPCu° que se oxidan fácilmente si se mantienen en suspensión acuosa. La pérdida del óxido de cobre es muy evidente, pues bajó hasta el 5.32%.

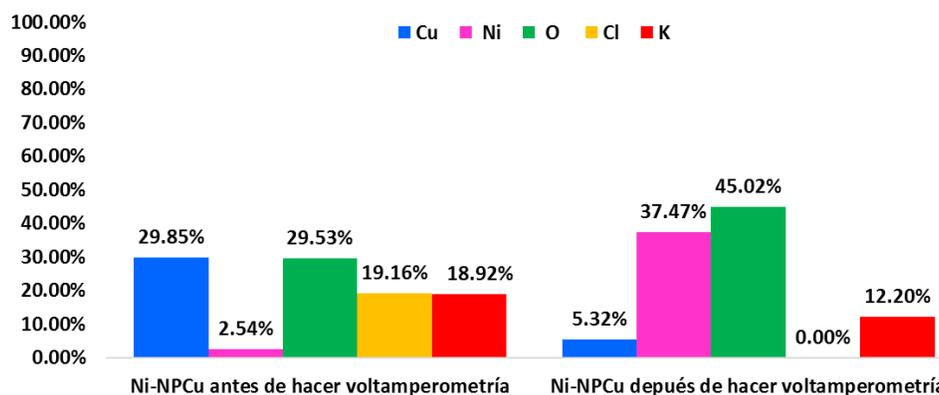


Figura 5.37: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCu° analizado mediante EDS.



5.8.3 Electroodos modificados con nanopartículas de plata (Ni-NPAg°)

Como se mencionó anteriormente, se utilizaron NPAg° para realizar la comparación del desempeño catalítico de estas con las de cobalto y cobre. Para conocer el acomodo de las NPAg° en la superficie del níquel se obtuvo la Figura 5.38, donde se observa la posible formación de porosidades, y el análisis semicuantitativo se realizó dentro del área del cuadro amarillo.

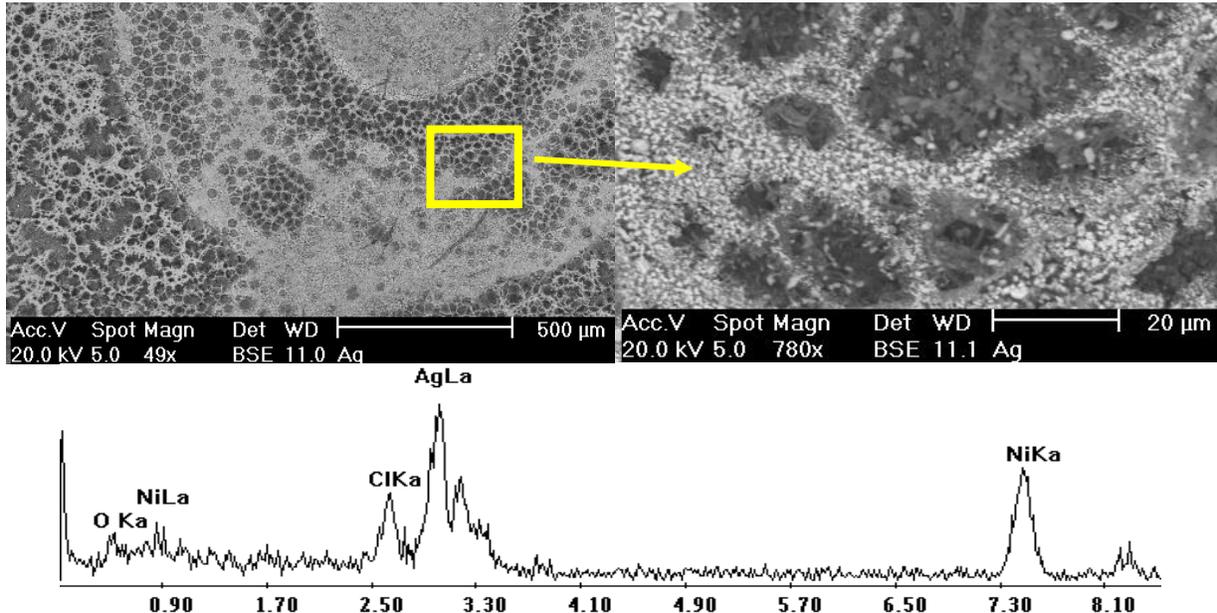


Figura 5.38: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPAg° calcinado a 500 °C.

Los análisis químicos se hicieron dentro del área del cuadro amarillo. Al utilizar la barra de níquel como electrodo en la prueba electroquímica es posible que exista alguna pérdida de NPAg° o su oxidación por el contacto con el hidróxido de potasio del medio de reacción, para esto se obtuvo la Figura 5.39.

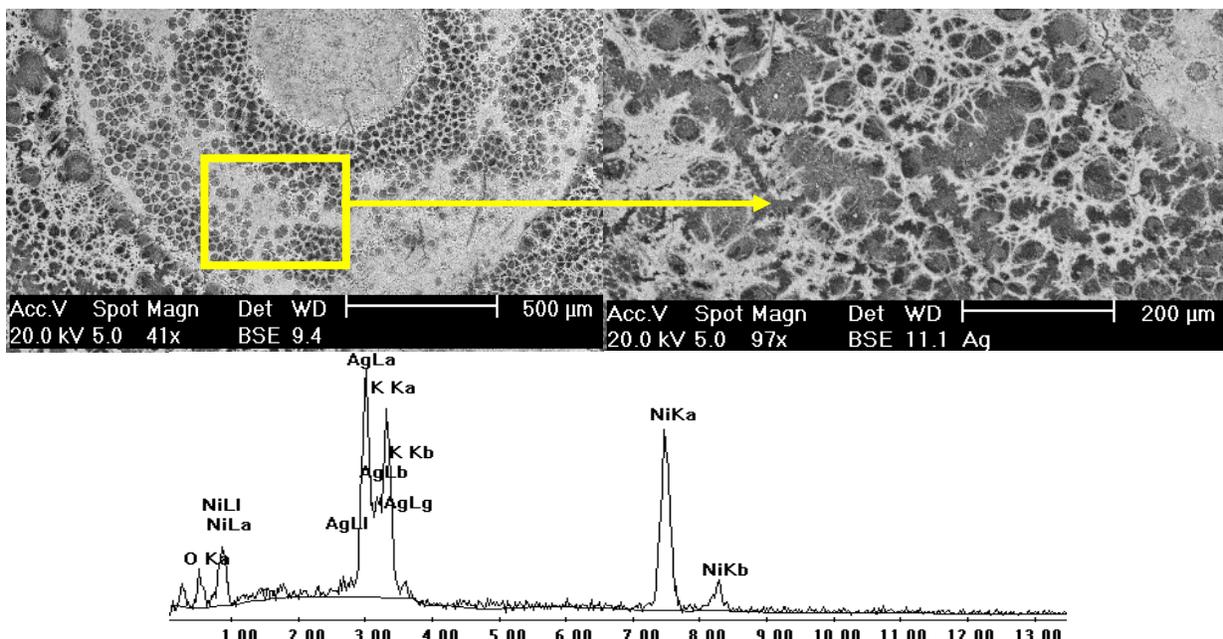


Figura 5.39: Superficie de Ni-NPAg° calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría.



Haciendo la cuantificación del contenido elemental presente en la superficie de la barra de níquel se encuentra plata en 37.58%, níquel 60.51%, potasio 11.9% y oxígeno 1.91%, debido a la oxidación ambiental de ambos metales, como se ve en la Figura 5.40. Al usar la barra como electrodo en la reacción de evolución de hidrógeno se incrementa la cantidad de oxígeno hasta 23% al estar en contacto con los iones hidroxilos en la solución saturada se oxidan.

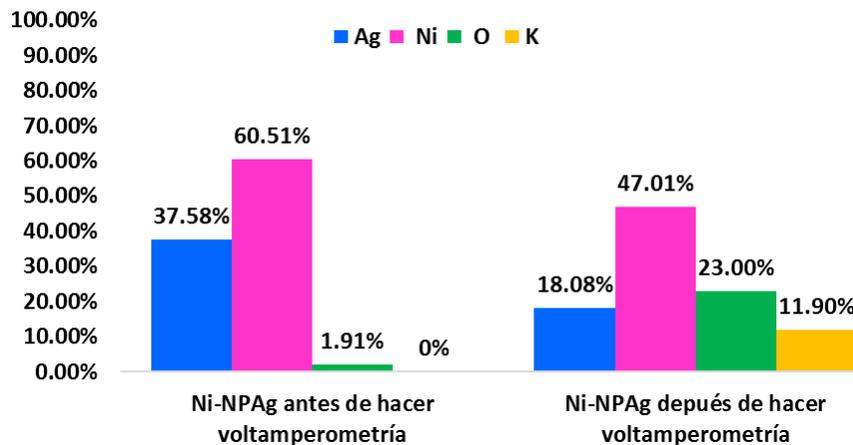


Figura 5.40: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPAg° analizado mediante EDS.

5.8.4 Electrodo modificado con nanopartículas de sulfuro de cobalto (Ni-NPCoS)

Al visualizar las NPCoS en la barra de níquel recién calcinado en la Figura 5.41, se deduce que al secarse la suspensión que contiene las NPCoS se aglomeraron dejando expuesta superficie del electrodo (el análisis semicuantitativo se realizó dentro del área del cuadro amarillo).

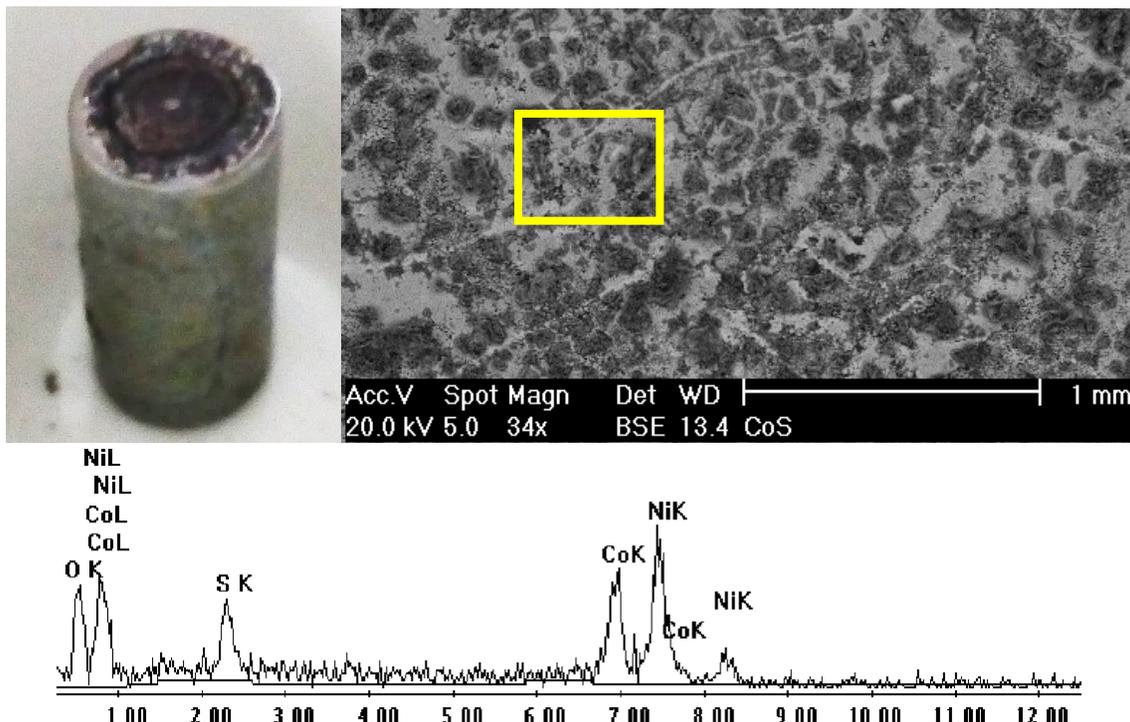


Figura 5.41: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCoS calcinado a 500 °C.



Como se ve en la Figura 5.42 las NPCoS tienen buena adherencia. Las zonas más brillantes corresponden al níquel, ambas zonas se analizaron puntualmente.

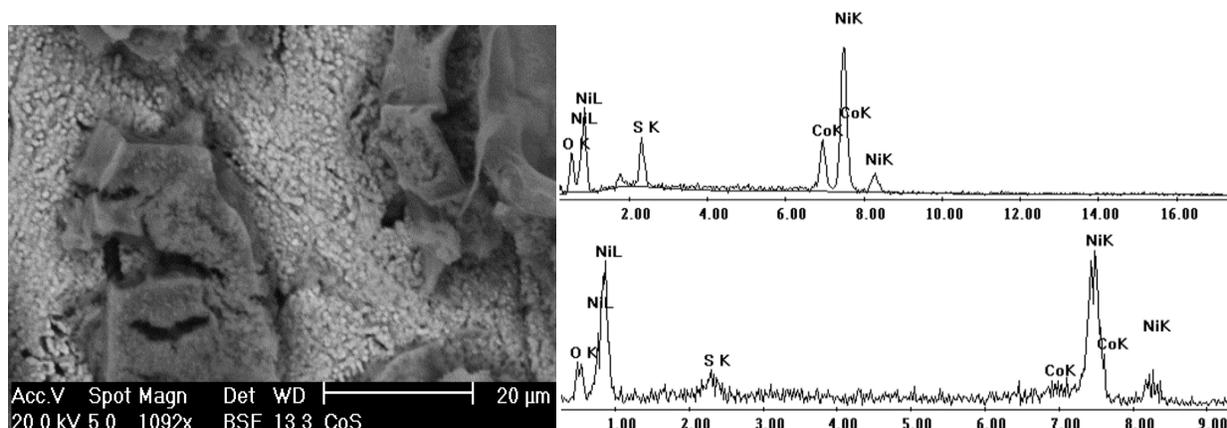


Figura 5.42: Superficie de electrodo de níquel con NPCoS calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría. EDS arriba: parte oscura; EDS abajo: parte brillante.

En el análisis semicuantitativo el cobalto se encuentra en 15.38%, y azufre en 7.65% como se ve en la Figura 5.43, si se hace el cálculo se encuentran en una relación de 1:2.01, por lo tanto se puede decir que posiblemente cambió la fase, de pocattierita (CoS₂), que había sido identificada en la caracterización de las NPCoS. No se puede estar completamente seguro pues también es posible la formación de óxido de cobalto pues al ser muy pequeñas las partículas son más susceptibles a reaccionar y no se descarta la oxidación completa por la calcinación en presencia de oxígeno.

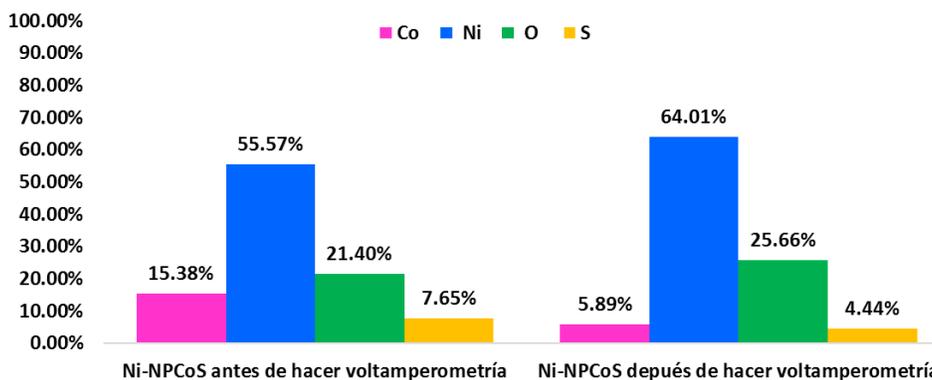


Figura 5.43: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCoS analizado mediante EDS.

5.8.5 Electrodo modificado con nanopartículas de sulfuro de cobre (Ni-NPCuS)

La adherencia de las NPCuS en el electrodo fue muy baja, ya que, como se muestra en el lado izquierdo de la Figura 5.44, se encuentran aglomeradas. Del lado derecho se muestra un acercamiento, en donde se distinguen las partículas unidas gracias al calor aplicado, el análisis semicuantitativo se realizó dentro del área del cuadro amarillo.

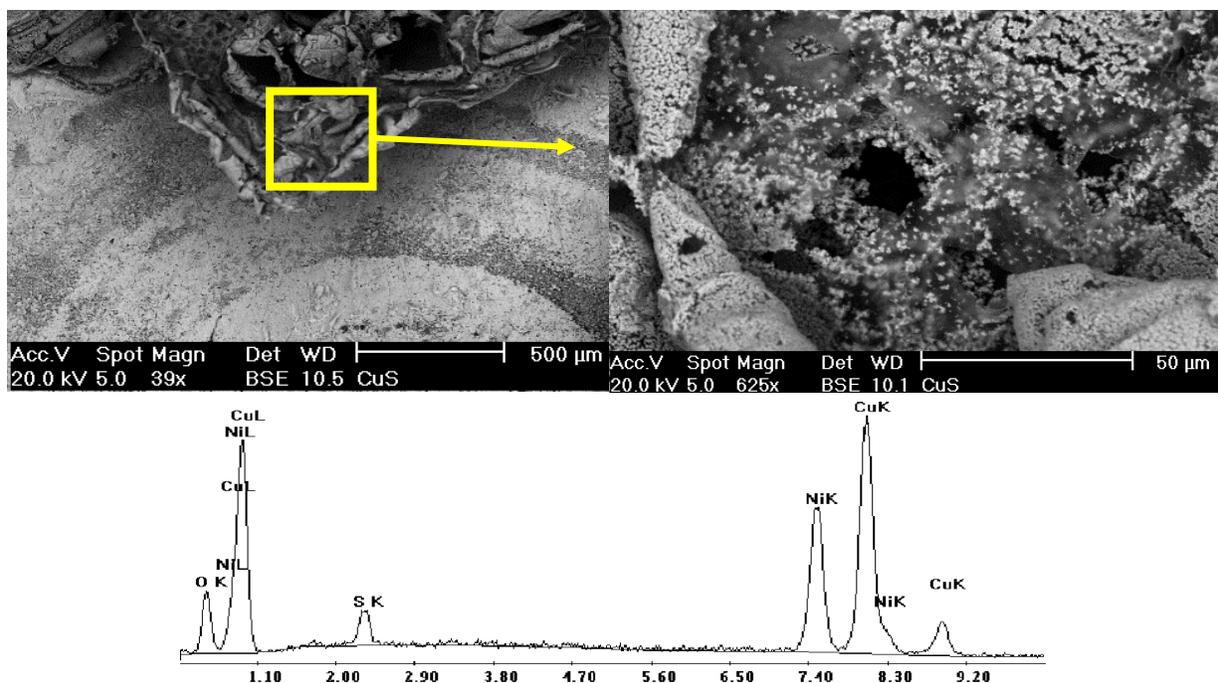


Figura 5.44: Superficie y cuantificación elemental de electrodo de níquel con NPCuS calcinado a 500 °C.

Las barras de níquel como electrodos, las grandes acumulaciones de partículas cayeron fácilmente al tocar el medio de reacción. Al hacer un análisis general a la zona se detecta azufre, cobre, oxígeno y níquel (izquierda de la Figura 5.45 y EDS). Se vieron unas partículas muy blancas, el análisis puntual determina que están formadas por cobre, también se detectó oxígeno, por lo que puede ser óxido de cobre (derecha de la Figura 5.45 y EDS).

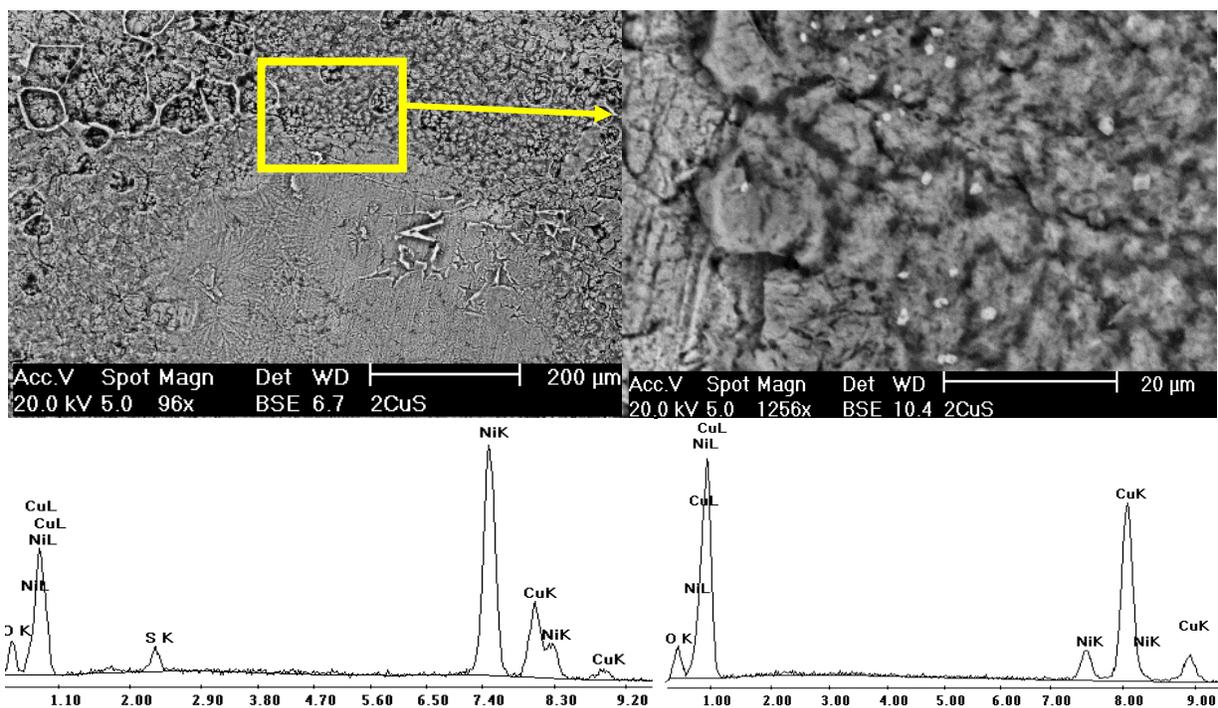


Figura 5.45: Electrodo de níquel con NPCuS calcinado a 500 °C después de ser usado en voltamperometría. Izquierda: análisis a zona rodeada con el círculo amarillo. Derecha: análisis puntual



La semicuantificación elemental justo después de hacer la calcinación muestra un porcentaje de cobalto del 21.43%, níquel 60.40%, oxígeno 15.27% y azufre 2.90% como se ve en la Figura 5.46. La pérdida de NPCuS después de usar la barra de níquel como electrodo baja hasta 3.08% quedando expuesto el níquel (75.75%) y aumentando el oxígeno (19.17%), el azufre solo baja un 0.9%. La partícula analizada puntualmente presenta cobre (22.93%), níquel (44.18%) y oxígeno (32.90%).

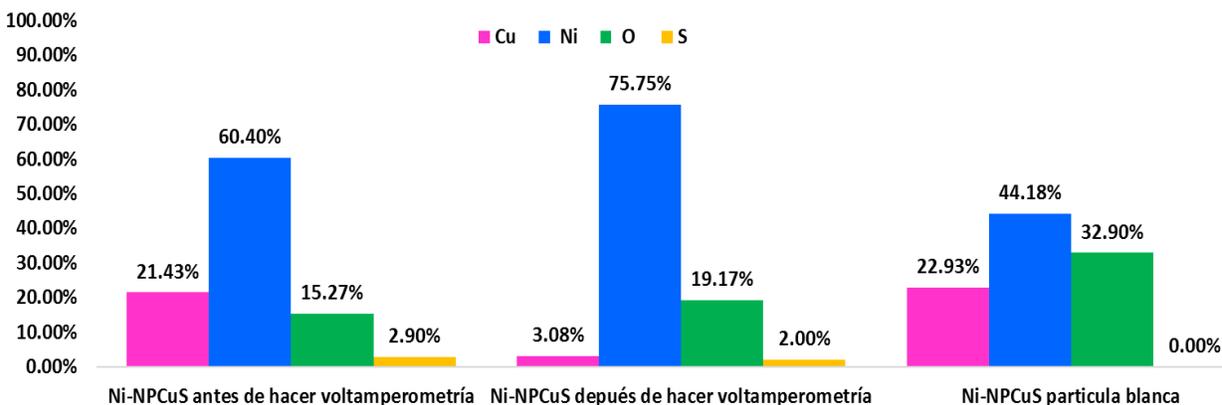


Figura 5.46: Porcentaje elemental sobre la superficie de electrodos con NPCuS analizado mediante EDS.

5.8.6 Obtención de parámetros cinéticos a partir de curvas de Tafel

Una vez preparada la barra de níquel con las NPCuS, se obtuvieron las pendientes de Tafel para comparar los parámetros que tienen que ver directamente con el consumo energético, tales como la densidad de corriente de intercambio (i_0). Para las pruebas se usó el sistema de la Figura 5.47. Cada una de las pruebas de voltamperometría se realizaron por duplicado.



Figura 5.47: Sistema utilizado para realizar pruebas electroquímicas.

Las pendientes de Tafel son necesarias para obtener los parámetros a y b y con eso poder calcular la densidad de corriente de intercambio y hacer la comparación de la eficiencia de los electrodos. En la Figura 5.48, se muestra la correspondiente al Ni-NPCo°. Los gráficos de las pendientes de Tafel para el resto de las pruebas se anexan en el Apéndice I.

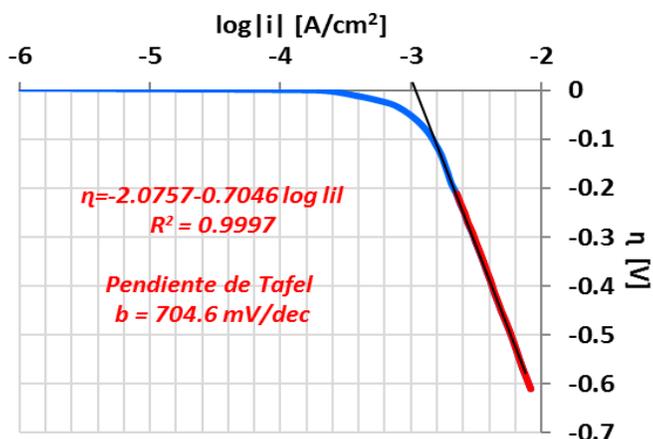


Figura 5.48: Representación de Tafel de electrodo Ni-NPCo°.

La Figura 5.49 corresponde a las gráficas de la densidad de corriente vs sobrepotencial catódico, siempre con valores menores a 0 que es donde se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, dado que lo que se quiere obtener son electrodos que alcancen elevadas densidades de corriente con una mínima aplicación de potencial, si se desea disminuir el consumo energético.

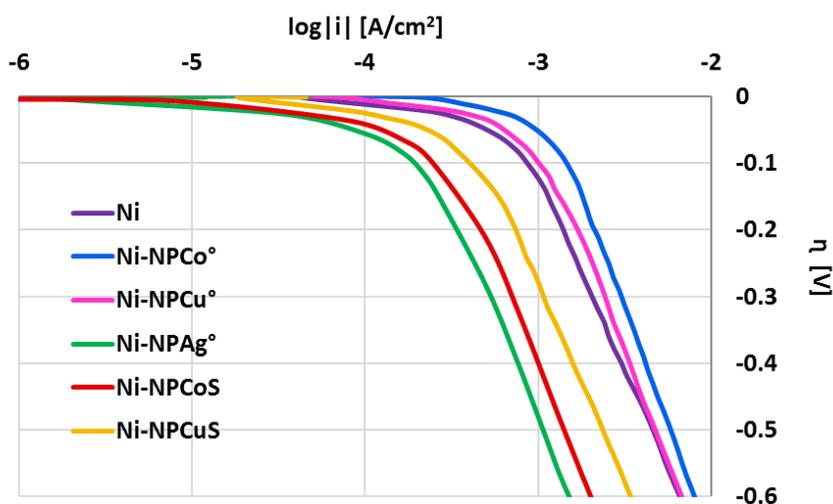


Figura 5.49: Representaciones de Tafel para los electrodos de níquel solo y modificado con NPs.

La barra de níquel que contiene las nanopartículas de cobalto (Ni-NPCo°) es la que presenta mejor actividad catalítica aparente (sin corrección por aumento de área) a comparación del electrodo sin modificar, para realizar esa comparación se muestran los datos de densidad de corriente de intercambio, de coeficiente de transferencia de carga (α), la pendiente de Tafel (b), la constante de velocidad heterogénea estándar (K°), y la resistencia de polarización (R_p) en la Tabla 5.22. Para lo cual, debe considerarse que un electrodo tiene mejor desempeño con respecto a otro, si es que presenta un incremento en i_0 , dado que lo que se quiere obtener son electrodos que alcancen elevadas densidades de corriente con una mínima aplicación de potencial, si se desea disminuir el consumo energético. Usando el Ni-NPCo° i_0 aumenta de 0.63 mA/cm² a 1.13 mA/cm² y la barra de níquel Ni-NPCu° subió a 0.88 mA/cm².



Tabla 5.22: Parámetros obtenidos de las representaciones de Tafel para los distintos electrodos después de su modificación.

Parámetro medido	Ni	Ni-NPCo ^o	Ni-NPCu ^o	Ni-NPAg ^o	Ni-NPCoS	Ni-NPCuS
$\log i_0$ (mA/cm ²)	-3.20	-2.95	-3.06	-3.70	-3.60	-3.46
i_0 (mA/cm ²)	0.63	1.13	0.88	0.20	0.25	0.35
α	0.11	0.09	0.09	0.09	0.10	0.11
b (mV/dec)	588.13	703.68	680.61	685.61	665.31	604.41
K^o (cm/s)	0.05	0.10	0.07	0.02	0.02	0.03
R_p (Ω)	0.04	0.02	0.03	0.14	0.11	0.08

En cambio, en los que se les colocaron las nanopartículas de plata disminuyó a 0.20 mA/cm², en la barra de níquel Ni-NPCoS bajó a 0.025 mA/cm² y la barra Ni-NPCuS 0.035 mA/cm². El desempeño del electrodo modificado con NPCo^o tiene un incremento de eficiencia del 79.03% y con las de cobre de 38.83%. Por otro lado, podría suponerse que la mejora en la actividad catalítica en el experimento con Ni-NPCo^o pudiera deberse a un incremento en el área superficial generada por las NPs al calcinarse o porque las NPCo^o fueron las que tuvieron mejor adherencia a la superficie del níquel.

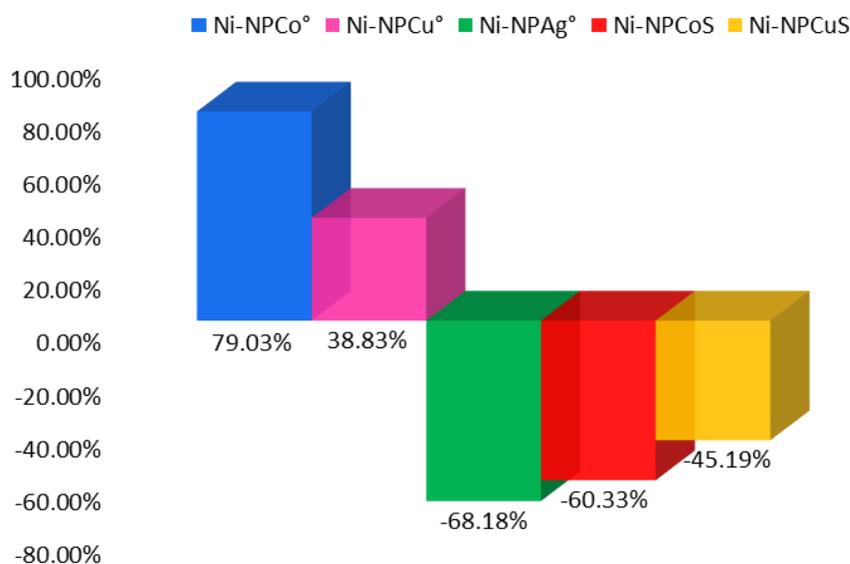


Figura 5.50: Diferencia en i_0 para cada electrodo, expresado en porcentaje a comparación con el electrodo de níquel sin modificar.

La modificación hecha con las NPAg^o presentó una deficiencia del -68.18%, es interesante mencionar que en estudios anteriores hechos por Medina [8], el uso de las NPAg^o sí llega a incrementar el poder catalítico, pero a comparación de ese estudio como ya se dijo, ellos utilizan electrodos porosos, con los que aumenta el área superficial de trabajo y así se incrementa el poder de catálisis. El decremento del poder catalítico de la plata en este estudio sigue la tendencia de la curva de vulcano de la Figura 2.18, donde se señala el poder catalítico de los diferentes metales en la reacción de evolución de hidrógeno, el cobalto y el cobre presentan mejor desempeño que la plata.



Las modificaciones hechas con sulfuros tuvieron un nulo desempeño en cuanto a la catálisis en la reacción de evolución de hidrógeno a pesar de lo que se menciona en la literatura [23-26]. Por el carácter preliminar de las pruebas para obtener información de inicio sobre el comportamiento catalítico de las diferentes NPs empleadas, y ser comparadas entre si, no se tomó en consideración un posible aumento en el área específica del electrodo al modificar con las NPs. Dicha experimentación muestra que algunos de estos materiales pueden ser muy prometedores en cuanto a su uso en electrolizadores para producción de hidrógeno, aunque se requieren más estudios al respecto.



Conclusiones

El estar siempre en busca de estrategias para aprovechar la mayor cantidad de los recursos naturales que se tienen es importante para la industria tanto en lo económico como para el ambiente buscando la reducción de residuos generados. El residuo industrial de cobre (residuo de cobre), producto del proceso de beneficio del zinc, empleado en esta investigación, fue caracterizado mediante diferentes técnicas para conocer su composición química y los compuestos que lo conforman. Tales análisis indicaron que el sólido es una fuente importante de cobalto y cobre, y que para tenerlos disponibles en solución es necesario seguir dos metodologías diferentes. Para obtener el cobalto únicamente se hace un lavado con agua, y si se quiere recuperar cobre es necesario lixiviar parcialmente el material.

La extracción líquido-líquido es una estrategia importante de recuperación o purificación para iones que coexisten con otras especies químicas en soluciones, como es el caso del cobre y cobalto en las soluciones de lavado y lixiviación. El cobalto es un elemento que se purifica industrialmente utilizando el extractante comercial Cyanex 272 con alta selectividad y eficiencia de extracción, cuidando principalmente las condiciones de pH de equilibrio de la reacción. El Cyanex 272 tiene una alta selectividad por cobalto según los resultados obtenidos, pues al mezclar la fase orgánica con la fase acuosa se alcanza el equilibrio a los 6 minutos obteniendo extracciones con el 99.83% de eficiencia en forma batch, o de 94.93% a contracorriente, con una baja coextracción de otros iones como zinc, cadmio, cobre, magnesio o manganeso. La separación de las fases acuosa-orgánica es rápida debido al diluyente Exxsol D-60, lo que favorece a que se pueda llevar a cabo la prueba a contracorriente. La desextracción selectiva de cobalto a pH=5 fue muy eficiente pues se logró recuperar el 70.47% del cobalto inicial junto con trazas de otros metales.

El cobre en solución, después de la lixiviación en condiciones de acidez baja (H_2SO_4 1M), se recuperó con Acorga M5774, con una eficiencia del 99.94% de extracción y muy baja coextracción de otros elementos. Con los resultados anteriores, se decidió realizar una extracción secuencial en la que se empleó una solución que contiene a los dos elementos de interés, dando como resultado la extracción de cobre con eficiencia del 99.19% y para el cobalto de 99.74%, indicando que este tipo de operaciones son viables para realizarse en un circuito en continuo. Con todo lo anterior se afirma que la extracción líquido-líquido es una alternativa para el aprovechamiento de residuos sólidos derivados del proceso de refinación de zinc por electrolisis.



Es posible la precipitación de nanopartículas metálicas y de sulfuros con los iones metálicos obtenidos de la extracción con solventes utilizando como estabilizante el orgánico que contiene el metal, o el PVP, para mantenerlas estables y evitar la aglomeración obteniendo materiales nanoestructurados con diámetros que oscilan entre 2-20 nm. Las suspensiones que contienen las nanopartículas fueron analizadas con espectroscopía UV-Visible y los espectros se compararon con espectros de la literatura. La difracción de rayos X para la caracterización de las nanopartículas no fue muy útil, pues al ser algunos de ellos materiales amorfos los difractogramas obtenidos no podrían ser interpretados certeramente. Por la cantidad de las nanopartículas y la calidad de los espectros no fue posible realizar refinamiento Rietveld. El uso de la microscopia fue una herramienta muy útil para visualizar las nanopartículas, conocer su tamaño y composición química elemental aproximada con análisis EDS para confirmar que se sintetizó el material buscado.

La fijación de materiales nanoestructurados sobre superficies metálicas usando calor es una técnica que no se había utilizado anteriormente en el grupo de trabajo, en el caso de las nanopartículas de cobalto, fueron las que tuvieron más adherencia sin necesidad de algún otro material para fijarlas, pues las nanopartículas de cobalto al calcinarse se combinan directamente con níquel formando un compuesto, así fijándose a la superficie del electrodo y esto se confirmó con ayuda de la difracción de rayos X. En el caso de los sulfuros, el de cobalto también presenta más adherencia a la superficie a comparación del de cobre.

Las NPXCo^o son las que muestran un mejor desempeño como catalizadores para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis alcalina del H₂O, y ahora que ya se conoce su comportamiento, se podrían tratar de adherir a electrodos macroporosos de níquel, para así observar su eficiencia al aumentar el área de trabajo. Las nanopartículas de cobre es posible que presenten un desempeño catalítico superior al obtenido en este estudio si es que se encuentra una forma más eficiente para mantenerlas unidas al electrodo de trabajo y no se pierdan a la hora de comenzar a hacer el pretratamiento del electrodo antes de llevar a cabo la reacción. Las nanopartículas de sulfuro de cobalto y cobre definitivamente no parecen factibles para poder ser usadas como catalizadores en esta reacción, pero debe considerarse que estas pruebas, solo fueron estudios preliminares.



Futuras investigaciones

Es necesario realizar un mayor número de experimentos, con la finalidad de optimizar el mecanismo con el que las nanopartículas se adhieren al electrodo, al igual que para considerar y cuantificar el aumento de área en la superficie del electrodo, producida por la eliminación del PVP con la calcinación contenido en la suspensión, formando una estructura cavernosa por la unión de las nanopartículas.

También sería conveniente emplear diferentes tamaños de partícula en la modificación de los electrodos, con el fin de buscar cual es el que da una estructura porosa con mayor superficie al igual que resistencia, y por consecuencia, mejorar su desempeño en la catálisis, así como su uso en electrodos porosos de níquel.



Bibliografía

- [1] I. M. S. A. de C. V. Superintendencia de Area Humeda, "Manual general del area húmeda", San Luis Potosí, San Luis Potosí., 2013.
- [2] M. Aguilar y J. L. Cortina, "Solvent extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials", Boca Raton, FL.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, pp. 345–367.
- [3] "Cobalt, Minerals Education Coalition". [En línea]. Disponible en: <https://mineralseducationcoalition.org/elements/cobalt/>. [Consultado: 11-may-2016].
- [4] H. Dana, *Manual de mineralogía DANA*, 2da edición. Barcelona, Buenos Aires, Mexico: Editorial Reverté, S. A., 1969.
- [5] "Minerals, Cobalt". [En línea]. Disponible en: http://www.minerals.statedevelopment.sa.gov.au/invest/mineral_commodities/cobalt. [Consultado: 11-may-2015].
- [6] A. Warade, R. Gaikwad, R. Sapkal, y V. Sapkal, "Simulation of Multistage Countercurrent Liquid-Liquid Extraction", *Leonardo J. Sci.*, núm. 20, pp. 79–94, 2011.
- [7] X. Macías Rodríguez, "Recuperación de zinc, cadmio y cobre contenidas en soluciones procedentes de una refinería electrolítica de zinc, por extracción líquido-líquido, para ser usados en la formación de nanopartículas de sulfuros metálicos", Tesis, Universidad de Guanajuato, 2015.
- [8] R. Medina, "Caracterización de electrodos macroporosos de níquel modificados con nanopartículas de plata y paladio, en la reacción de evolución de hidrógeno", Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2016.
- [9] V. Perez-Herranz, R. Medina, P. Taymans, C. G.- Buch, E. M. Ortega, M. G. Sánchez-Loredo, y G. Labrada-Delgado, "Modification of porous nickel electrodes with silver nanoparticles for hydrogen production.", *J. Electroanal. Chem.*, vol. (Aceptado), 2017.
- [10] K. C. Sole, A. M. Feather, y P. M. Cole, "Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments", *Hydrometallurgy*, vol. 78, núm. 1–2 SPEC. ISS., pp. 52–78, 2005.
- [11] J. M. Coulson y J. F. Richardson, "Chemical engineering plant design", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 13, núm. 2, p. 93, 2002.
- [12] K. C. Sole, M. D. Soderstrom, O. Tinkler, K. Viljoen, B. K. Ferreira, y L. Hoffmann, "Customizing copper-iron selectivity using modified aldoxime extractants", *Can. Metall. Q.*, vol. 47, núm. 3, pp. 285–292, 2008.
- [13] N. Begum, F. Bari, S. B. Jamaludin, y K. Hussin, "Solvent extraction of copper, nickel and zinc by Cyanex 272", *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 7, núm. 22, pp. 2905–2910, 2012.
- [14] P. J. D. Lloyd, "Principles of industrial solvent extraction", *Solvent Extr. Princ. Pract.*, 2004.
- [15] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, y M. A. El-sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chem. Rev.*, vol. 105 (4), núm. May, pp. 1025–1102, 2005.
- [16] A. Henglein, "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles", *Chem. Rev.*, vol. 89, núm. 8, pp. 1861–1873, 1989.
- [17] C. N. R. Rao, A. Müller, y A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis. Properties and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [18] N. T. K. Thanh, N. Maclean, y S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution", *Chem. Rev.*, vol. 114, núm. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [19] J. Cookson, "The preparation of palladium nanoparticles", *Platin. Met. Rev.*, vol. 56, núm. 2, pp. 83–98, 2012.
- [20] A. Abedini, E. Saion, F. Larki, A. Zakaria, M. Noroozi, y N. Soltani, "Room temperature radiolytic synthesized Cu@CuAlO₂-Al₂O₃ nanoparticles", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, núm. 9, pp. 11941–11953, 2012.
- [21] S. Horikoshi y N. Serpone, "Introduction to Nanoparticles", *Microwaves Nanoparticle Synth. Fundam. Appl.*, pp. 1–24, 2013.
- [22] L. M. Liz-marza, "Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles", *Langmuir*, vol. 22, núm. 22, pp. 32–41, 2006.
- [23] D. Merki y X. Hu, "Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts", *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, núm. 10, p. 3878, 2011.
- [24] J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, y I. Chorkendorff, "Hydrogen evolution on nano-particulate transition metal sulfides", *Faraday Discuss.*, vol. 140, núm. 0, pp. 219–231, 2008.
- [25] J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, y J. K. Nørskov, "Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, núm. 15, pp. 5308–5309, 2005.
- [26] X. Zou y Y. Zhang, "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, núm. 15, pp. 5148–5180, 2015.
- [27] Y.-Y. Kim y D. Walsh, "Metal sulfide nanoparticles synthesized via enzyme treatment of biopolymer stabilized nanosuspensions.", *Nanoscale*, vol. 2, núm. 2, pp. 240–247, 2010.
- [28] A. Von Dem Bussche, P. K. Kabadi, A. B. Kane, R. H. Hurt, y Z. Wang, "Biological and environmental transformations of copper-based nanomaterials", *ACS Nano*, vol. 7, núm. 10, pp. 8715–8727, 2013.



- [29] X. Rui, H. Tan, y Q. Yan, "Nanostructured metal sulfides for energy storage", *Nanoscale*, vol. 6, núm. 17, p. 9889, 2014.
- [30] Y. Li, W. Lu, Q. Huang, M. Huang, C. Li, y W. Chen, "Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells.", *Nanomedicine (Lond.)*, vol. 5, pp. 1161–1171, 2010.
- [31] B. Qu, Y. Chen, M. Zhang, L. Hu, D. Lei, B. Lu, Q. Li, Y. Wang, L. Chen, y T. Wang, "β-Cobalt sulfide nanoparticles decorated graphene composite electrodes for high capacity and power supercapacitors", *Nanoscale*, vol. 4, núm. 24, p. 7810, 2012.
- [32] S. U. Son, I. K. Park, J. Park, T. Hyeon, S. Uk Son, I. Kyu Park, J. Park, y T. Hyeon, "Synthesis of Cu₂O coated Cu nanoparticles and their successful applications to Ullmann-type amination coupling reactions of aryl chlorides", *Chem. Commun.*, vol. 1, núm. c, pp. 778–779, 2004.
- [33] N. Rumale, S. Arbuj, G. Umarji, M. Shinde, U. Mulik, A. Pokle, y D. Amalnerkar, "Single Step Solid-Solid Reaction Scheme for the Synthesis of Cobalt Sulphide-Oxide Nanoparticles in Polymer Matrix", vol. 2013, núm. February, pp. 28–31, 2013.
- [34] A. Pourahmad y S. Sohrabnezhad, "Synthesis and characterization of CoS nanoparticles encapsulated in mesoporous aluminosilicate material by solid-state reaction", *Mater. Lett.*, vol. 65, núm. 2, pp. 205–207, 2011.
- [35] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M. S. Sadjadi, y B. Sadeghi, "Nickel cobalt sulfide nanoparticles grown on AlMCM-41 molecular sieve", *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, núm. 3, pp. 684–688, 2008.
- [36] L. Wu, Q. Li, C. H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, y S. Sun, "Stable Cobalt Nanoparticles and Their Monolayer Array as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, núm. 22, pp. 7071–7074, 2015.
- [37] F. Tao, Y. Q. Zhao, G. Q. Zhang, y H. L. Li, "Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors", *Electrochem. commun.*, vol. 9, núm. 6, pp. 1282–1287, 2007.
- [38] A. S. Zola, R. U. Ribeiro, J. M. C. Bueno, D. Zanchet, y P. A. Arroyo, "Cobalt nanoparticles prepared by three different methods", *J. Exp. Nanosci.*, núm. June 2014, pp. 1–8, 2012.
- [39] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, y G. C. Hadjapanayis, "Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal Borates", *Langmuir*, vol. 8, núm. 3, pp. 771–773, 1992.
- [40] J. Lu, D. B. Dreisinger, y W. C. Cooper, "Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride", *Hydrometallurgy*, vol. 45, núm. 3, pp. 305–322, 1997.
- [41] D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, T. Qi, y F. Xiao, "Copper nanoparticles: Aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, núm. 9, pp. 3839–3846, 2013.
- [42] T.-M.-D. Dang, T.-T.-T. Le, E.-F. Blanc, y M.-C. Dang, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method", *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, núm. 1, p. 15009, 2011.
- [43] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang, y X. Ma, "Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, núm. 34, pp. 13922–5, 2012.
- [44] Q.-M. Liu, D.-B. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, y M. Okido, "Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, núm. 1, pp. 117–123, 2012.
- [45] H. Guo, X. Liu, Q. Xie, L. Wang, D.-L. Peng, P. S. Branco, y M.-B. Gawande, "Disproportionation route to monodispersed copper nanoparticles for the catalytic synthesis of propargylamines", *RSC Adv.*, vol. 3, núm. 43, p. 19812, 2013.
- [46] K. S. Rao, T. Balaji, Y. Lingappaa, M. R. P. Reddy, y T. L. Prakash, "Synthesis and characterisation of ferromagnetic hexagonal cobalt nanoparticles", *J. Exp. Nanosci.*, vol. 8, núm. 2, pp. 162–170, 2013.
- [47] E. Jang, H. W. Shim, B. H. Ryu, D. R. An, W. K. Yoo, K. K. Kim, D. W. Kim, y T. D. Kim, "Preparation of cobalt nanoparticles from polymorphic bacterial templates: A novel platform for biocatalysis", *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 81, pp. 747–753, 2015.
- [48] A. Mondal, B. Adhikary, y D. Mukherjee, "Room-temperature synthesis of air stable cobalt nanoparticles and their use as catalyst for methyl orange dye degradation", *Aspects*, vol. 482, pp. 248–257, 2015.
- [49] H. Duque, J. S.; Osorio, G.; Cuenca, J. P. y Riascos, "Análisis UV-Vis de nanopartículas metálicas crecidas en ambiente líquido mediante PLD", *El hombre y la máquina*, vol. 47, núm. 47, pp. 37–42, 2015.
- [50] E. Aslan, I. H. Patir, y M. Ersoz, "Cu nanoparticles electrodeposited at liquid-liquid interfaces: A highly efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction", *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, núm. 12, pp. 4585–4589, 2015.
- [51] P. G. Schiavi, P. Altimari, F. Pagnanelli, E. Moscardini, y L. Toro, "Synthesis of Cobalt Nanoparticles by Electrodeposition onto Aluminium Foils", vol. 43, pp. 0–5, 2015.
- [52] J. Zhu, R. Li, W. Niu, Y. Wu, y X. Gou, "Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, núm. 25, pp. 10864–10870, 2013.
- [53] A. Tuxen, S. Careno, M. Chintapalli, C. H. Chuang, C. Escudero, E. Pach, P. Jiang, F. Borondics, B. Beberwyck, A. P. Alivisatos, G. Thornton, W. F. Pong, J. Guo, R. Perez, F. Besenbacher, y M. Salmeron, "Size-dependent dissociation of carbon monoxide on cobalt nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, núm. 6, pp. 2273–2278, 2013.
- [54] C. González Buch, V. Pérez Herranz, y J. Antón García, "Desarrollo de nuevos materiales de cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno (REH)", Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- [55] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. M. Ortega, S. Mestre, y V. Pérez-Herranz, "Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, núm. 2,



- pp. 764–772, 2016.
- [56] E. P. Abellán, D. F. Conde, y C. N. Valdés, “Materiales catódicos con base de níquel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. (Spanish)”, *Rev. CENIC Ciencias Quím.*, vol. 40, núm. 3, pp. 149–164, 2009.
- [57] C. G. Morales-Guio, L.-A. Stern, y X. Hu, “Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution.”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, núm. 18, pp. 6555–69, 2014.
- [58] E. Zoulias y E. Varkaraki, “A review on water electrolysis”, *Tcjst*, vol. 4, núm. 2, pp. 41–71, 2004.
- [59] C. Lupi, A. Dell’Era, y M. Pasquali, “Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, núm. 5, pp. 2101–2106, 2009.
- [60] C. Van De Goor, Z. Li, y G. Mul, “Influence of temperature and pH on the hydrogen evolution reaction (HER) on platinum”, 2016.
- [61] D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, y M. Chhowalla, “Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution”, *Nat. Mater.*, vol. 12, núm. 9, pp. 850–855, 2013.
- [62] R. K. Das, Y. Wang, S. V. Vasilyeva, E. Donoghue, I. Pucher, G. Kamenov, H. Cheng, y A. G. Rinzler, “Extraordinary Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Activity from Carbon Nanotubes and Graphitic Carbons Extraordinary Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Activity from Carbon Nanotubes and Graphitic Carbons”, *ACS Nano*, vol. 8, núm. 8, pp. 8447–8456, 2014.
- [63] E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, y R. E. Schaak, “Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, núm. 21, pp. 5427–5430, 2014.
- [64] M. A. Domínguez-Crespo, A. M. Torres-Huerta, B. Brachetti-Sibaja, y A. Flores-Vela, “Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, núm. 1, pp. 135–151, 2011.
- [65] P. Quaino, F. Juárez, E. Santos, y W. Schmickler, “Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses.”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 846–54, 2014.
- [66] M. H. Miles, “Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, núm. 3, p. 332, 1976.
- [67] W. Hu, “Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 25, núm. 2, pp. 111–118, 2000.
- [68] C. Fan, “Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, núm. 2, p. 382, 1994.
- [69] I. Flis-Kabulska, J. Flis, Y. Sun, y T. Zakroczymski, “Hydrogen evolution on plasma carburised nickel and effect of iron deposition from the electrolyte in alkaline water electrolysis”, *Electrochim. Acta*, vol. 167, pp. 61–68, 2015.
- [70] J. Y. Huot, M. L. Trudeau, y R. Schulz, “Low Hydrogen Overpotential Nanocrystalline Ni-Mo Cathodes for Alkaline Water Electrolysis”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, núm. 5, pp. 1316–1321, 1991.
- [71] R. Solmaz, A. D??ner, y G. Karda??, “The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, núm. 5, pp. 2089–2094, 2009.
- [72] R. Solmaz, A. Doner, y G. Kardas, “Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction”, *Electrochem. commun.*, vol. 10, núm. 12, pp. 1909–1911, 2008.
- [73] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemicals Methods, Fundamentals and Applications*, Second ed., vol. 8, núm. c. John Wiley, 2015.
- [74] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Second ed., vol. 3. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2000.
- [75] O. N. INC., “DELTA Series DELTA Handheld XRF for Scrap Sorting and Recycling”, Houston, Texas, 2013.
- [76] USEPA, “Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils.”, 1996, vol. 2, núm. December, p. 12, 1996.
- [77] ExxonMobil-Chemical, “Product Safety Summary EXXSOL™ D60 FLUID”, *Exxon Mob. Corp.*, pp. 1–4, 2012.
- [78] C. G. A. Todd S. Fayram, “NSC Hydrometallurgical Pressure Oxidation of Combined Copper and Molybdenum Concentrates”, *J. Powder Metall. Min.*, vol. 2, núm. 3, pp. 1–10, 2013.
- [79] A. Fernandes, J. Carlos, A. Junqueira, y B. Dutra, “Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation”, *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 37–43, 2013.
- [80] J. Hereijgers, T. Vandermeersch, N. Van Oeteren, H. Verelst, H. Song, D. Cabooter, T. Breugelmanns, y W. De Malsche, “Separation of Co(II)/Ni(II) with Cyanex 272 using a flat membrane microcontactor: Extraction kinetics study”, *J. Memb. Sci.*, vol. 499, pp. 370–378, 2016.
- [81] P. K. Parhi y K. Sarangi, “Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 59, núm. 2, pp. 169–174, 2008.
- [82] Cytec Solvay Group, “CYANEX® 272 Extractant. Solvent Extraction Reagent”, 2008.
- [83] A. S. Guimares, P. S. Da Silva, y M. B. Mansur, “Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10”, *Hydrometallurgy*, vol. 150, pp. 173–177, 2014.
- [84] R.-K. Mishara, P.-C. Rout, K. Sarangi, y K.-C. Natsharma, “Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*,



- vol. 26, núm. 1, pp. 301–309, 2016.
- [85] A. A. Nayl, I. M. Ahmed, y M. I. Aly, “Liquid-Liquid Extraction and Separation of Divalent Manganese and Zinc by Na-CYANEX 272 from Sulfate Solution”, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 49, núm. 2, pp. 290–297, 2014.
- [86] Cytec Solvay Group, “Cytec Solutions, For Hydrometallurgy and Mineral Processing”, 2010.
- [87] F. J. Alguacil, “Copper extractants. Physicochemical modifications. Los agentes de extracción del cobre. Asociaciones en la fase orgánica”, *Rev. Metal.*, vol. 35, núm. 1, 1999.
- [88] CYTEC, “Acorga M5774 metal extraction reagent”. p. 1, 2011.
- [89] “Polyvinylpyrrolidone average mol wt 40,000 | Sigma-Aldrich”. [En línea]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pvp40?lang=es®ion=MX>. [Consultado: 26-feb-2017].
- [90] A. Agrawal y K.-K. Sahu, “An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, núm. 1–3, pp. 61–75, 2009.
- [91] Y. K. Du, P. Yang, Z. G. Mou, N. P. Hua, y L. Jiang, “Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, núm. 1, pp. 23–26, 2006.
- [92] J. H. Ramírez González, “Modificación de superficie con AgNPs en instrumentos para endodoncia de NiTi con fines antimicrobianos”, 2017.
- [93] F. Xun y J.-A. Golding, “Solvent extraction of cobalt and nickel in bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, ‘Cyanex - 272’”, *Solvent Extr. ion Exch.*, vol. 5, núm. 2, pp. 205–226, 1987.
- [94] A. Abramov y V. M. Avdohin, *Oxidation of Sulfide Minerals in Beneficiation Processes*. 1998.
- [95] J. S. Fritz y R. G. Greene, “Separation of rare earths from other metal ions by anion exchange”, *Anal. Chem.*, vol. 36, núm. 6, pp. 1095–1097, 1964.
- [96] F. J. Alguacil, “La recuperación de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis, hacia el siglo XXI”, *Rev. Metal. CSIC*, vol. 34, núm. 6, pp. 499–506, 1998.
- [97] C. Liao, H. Nie, Y. Jiao, Y. Liang, y S. Yang, “Study on the diffusion kinetics of adsorption of heavy rare earth with Cyanex272-P507 impregnated resin”, *J. Rare Earths*, vol. 28, núm. SUPPL. 1, pp. 120–124, 2010.
- [98] F. J. Alguacil y F. Rodríguez, “Separation processes in rare earths”, *Rev. Metal.*, vol. 33, núm. 3, pp. 187–196, 1997.
- [99] F. Bari, N. Begum, S. B. Jamaludin, y K. Hussin, “Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272”, *Hydrometallurgy*, vol. 96, núm. 1–2, pp. 140–147, 2009.
- [100] G. Ma, Y. Zhou, X. Li, K. Sun, S. Liu, J. Hu, y N.-A. Kotov, “Self-assembly of copper sulfide nanoparticles into nanoribbons with continuous crystallinity”, *ACS Nano*, vol. 7, núm. 10, pp. 9010–9018, 2013.
- [101] Y. Li, W. Lu, Q. Huang, C. Li, y W. Chen, “Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells R esearch Article”, *Nanomedicine*, vol. 5, núm. 8, pp. 1161–1171, 2010.
- [102] G. A. Martínez Castañón, M. G. Sánchez Loredo, H. J. Dorantes, J. R. Martínez Mendoza, G. Ortega Zazosa, y F. Ruiz, “Characterization of silver sulfide nanoparticles synthesized by a simple precipitation method”, *Mater. Lett.*, vol. 59, núm. 4, pp. 529–534, 2005.
- [103] Ž. Kaminskienė, I. Prosyčevs, J. Stonkutė, y a. Guobienė, “Evaluation of Optical Properties of Ag, Cu, and Co Nanoparticles Synthesized in Organic Medium”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 123, núm. 1, p. 111, 2013.
- [104] J. A. Delgado, S. Castellón, D. Curulla-Ferré, C. Claver, y C. Godard, “Effect of pH on catalyst activity and selectivity in the aqueous Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt nanoparticles”, *Catal. Commun.*, vol. 71, pp. 88–92, 2015.
- [105] P. Pootawang, N. Saito, y S. Y. Lee, “Discharge time dependence of a solution plasma process for colloidal copper nanoparticle synthesis and particle characteristics”, *Nanotechnology*, vol. 24, núm. 5, p. 55604, 2013.
- [106] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, y W. Schuhmann, “Amorphous Cobalt Boride (Co₂B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, núm. 6, p. 1502313, 2016.
- [107] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, y K. Kontturi, “Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 318, núm. 1, pp. 88–95, 2008.



Apéndices

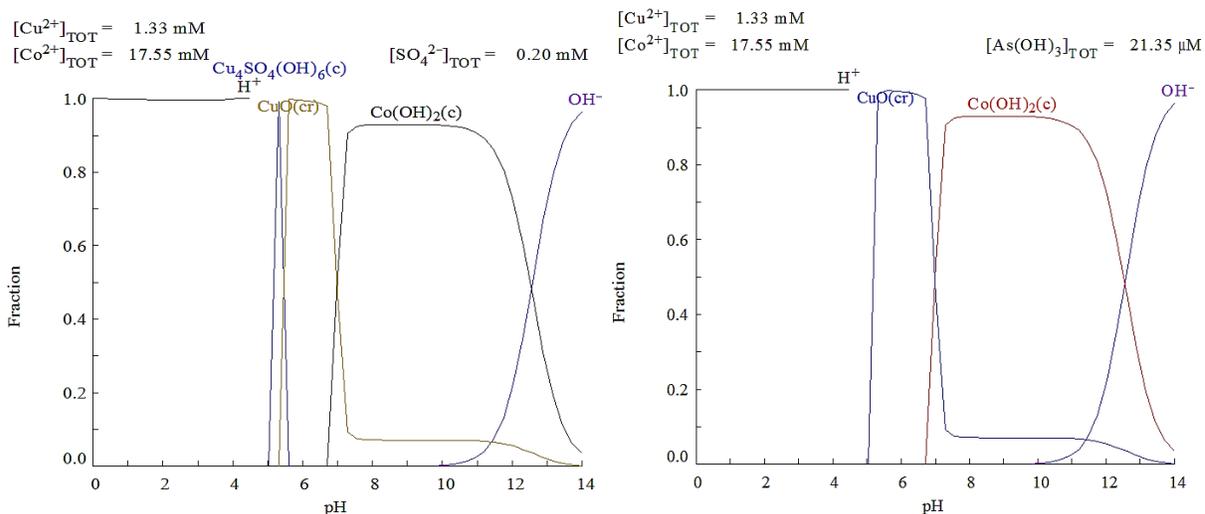
Apéndice A.

Análisis de soluciones de lavado de los sólidos de cobre (mg/Kg de muestra).

Elemento	SOLX1-2, lavado a 40 °C	SOLX1, lavado a 50 °C	SOLX1-3, lavado a 60 °C
Aluminio	10.00	12.00	14.35
Arsénico	3.63	5.33	7.42
Boro	1.30	3.00	4.54
Bario	0.00	0.00	0.00
Berilio	0.00	0.00	0.00
Calcio	18.67	29.33	32.98
Cadmio	289.64	329.33	345.78
Cobalto	2184.62	3447.99	3501.56
Cromo	0.00	0.00	0.00
Cobre	182.34	281.33	297.65
Fierro	2.3	2.67	2.98
Potasio	10.07	12.67	15.46
Litio	0.00	0.00	0.00
Magnesio	54.32	65.33	70.89
Manganeso	43.56	61.33	66.54
Molibdeno	0.42	0.67	0.88
Sodio	17.78	24.67	26.75
Níquel	13.20	18.00	19.76
Plomo	2.32	2.67	2.96
Antimonio	1.96	2.00	2.49
Selenio	0.00	0.00	0.00
Silicio	22.65	27.33	29.51
Estaño	2.56	3.33	3.33
Estroncio	92.56	168.67	172.12
Talio	0.00	0.00	0.00
Vanadio	0.00	0.00	0.00
Zinc	103.54	119.33	124.76

Apéndice B.

Diagrama de especiación de cobalto y cobre en SOLX1 en medio de sulfatos.



**Apéndice C.**

Análisis de soluciones de lixiviación de usando ácido sulfúrico 1M de los sólidos de cobre (mg/Kg de muestra)

Elemento	SOLX2-2, lavado a 50 °C	SOLX2, lavado a 60 °C	SOLX2-3, lavado a 80 °C
Aluminio	82.88	112.00	119.84
Arsénico	215.59	291.33	311.73
Boro	2.32	3.13	3.35
Bario	0.00	0.00	0.00
Berilio	0.00	0.00	0.00
Calcio	74.00	100.00	107.00
Cadmio	267.88	362.00	387.34
Cobalto	4504.61	6087.31	6513.42
Cromo	0.00	0.00	0.00
Cobre	78130.42	105581.65	112972.36
Fierro	3.95	5.33	5.71
Potasio	10.85	14.67	15.69
Litio	2.96	4.00	4.28
Magnesio	66.11	89.33	95.59
Manganeso	49.33	66.67	71.33
Molibdeno	1.48	2.00	2.14
Sodio	38.48	52.00	55.64
Níquel	21.21	28.67	30.67
Fósforo	0.00	0.00	0.00
Plomo	2.47	3.33	3.57
Antimonio	1.48	2.00	2.14
Selenio	0.00	0.00	0.00
Silicio	21.21	28.67	30.67
Estaño	4.44	6.00	6.42
Estroncio	5.92	8.00	8.56
Talio	0.00	0.00	0.00
Vanadio	0.00	0.00	0.00
Zinc	335.96	454.00	485.78

Apéndice D.

Cinética de extracción de elementos en hecha con Cyanex 272 y SOLX1(2/3) a pH=5 (mg/L).

Tiempo	[Cu] _{org}	[Zn] _{org}	[Mn] _{org}	[Mg] _{org}	[Cd] _{org}
5	3.92	4.51	0.09	0.09	0.07
10	3.67	8.30	0.13	0.09	0.15
15	10.93	19.78	0.25	0.15	0.27
30	5.07	9.37	1.49	0.53	0.51
60	1.44	5.11	1.80	0.87	2.57
180	1.27	2.65	0.93	2.13	13.11
240	0.45	1.09	0.31	1.57	14.53
300	0.38	0.48	0.32	0.93	14.64

**Apéndice E.**

Concentraciones de metales en solución de licor cargado y refinado de extracción hecha con Cyanex 272 y SOLX1(2/3) a pH=5 a contracorriente (mg/L).

Elemento	[M] en SOLX1 diluida 2/3	[M] en licor refinado	% extracción	[M] en desextracción a Cyanex 272 cargado	% extracción
Aluminio	2.40	2.38	0.83%	0.01	0.58%
Arsénico	1.07	1.04	2.50%	0.02	2.30%
Boro	0.60	0.60	0.00%	0.00	0.00%
Bario	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Berilio	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Calcio	5.87	5.56	5.23%	0.14	2.45%
Cadmio	65.87	51.23	22.23%	2.53	3.84%
Cobalto	760.50	2.54	99.67%	535.94	94.88%
Cromo	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Cobre	56.27	55.79	0.85%	0.32	0.57%
Fierro	0.53	0.53	0.06%	0.00	0.00%
Potasio	2.53	2.39	5.66%	0.14	5.57%
Litio	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Magnesio	13.07	12.14	7.09%	0.92	7.03%
Manganeso	12.27	11.95	2.58%	0.21	1.71%
Molibdeno	0.13	0.12	7.75%	0.01	6.00%
Sodio	4.93	4.53	8.18%	0.33	6.75%
Níquel	3.60	3.45	4.17%	0.04	1.21%
Fósforo	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Plomo	0.53	0.52	2.50%	0.01	1.69%
Antimonio	0.40	0.40	0.00%	0.00	0.00%
Selenio	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Silicio	5.47	5.34	2.32%	0.07	1.22%
Estaño	0.67	0.64	4.00%	0.01	1.58%
Estroncio	33.73	33.67	0.19%	0.00	0.00%
Talio	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Vanadio	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Zinc	23.87	23.39	2.00%	0.27	1.13%

**Apéndice F.**

Desextracción selectiva a pH=5 a Cyanex 272 cargado de extracción usando SOLX1(2/3) proveniente de la extracción a contracorriente.

Elemento	[M] en Cyanex 272 cargado	% de metales extraídos con Cyanex 272	[M] en solución de despojo selectivo (DE4CC)	% [M] recuperado en la desextracción selectiva (DE4CC)
Aluminio	0.02	0.58%	0.01	0.38%
Arsénico	0.03	2.30%	0.01	1.13%
Boro	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Bario	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Berilio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Calcio	0.31	2.45%	0.13	2.22%
Cadmio	14.64	3.84%	2.25	3.41%
Cobalto	721.96	94.93%	711.54	70.47%
Cromo	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Cobre	0.48	2.11%	0.09	0.16%
Fierro	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Potasio	0.14	5.57%	0.03	1.22%
Litio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Magnesio	0.93	9.11%	0.93	7.15%
Manganeso	0.32	9.29%	0.19	1.55%
Molibdeno	0.01	6.00%	0.00	0.00%
Sodio	0.40	6.75%	0.05	1.09%
Níquel	0.15	1.21%	0.03	0.81%
Fósforo	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Plomo	0.01	1.69%	0.00	0.00%
Antimonio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Selenio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Silicio	0.13	1.22%	0.06	1.10%
Estaño	0.03	1.58%	0.00	0.00%
Estroncio	0.06	0.00%	0.00	0.00%
Talio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Vanadio	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Zinc	0.48	2.00%	0.12	0.52%

**Apéndice G.**

Contenido metálico en solución de desextracción a Acorga M5774 (mg/L).

Elemento	SOLX2	[M] _{org}	Desextracción	% Recuperación total
Aluminio	49.26	1.41	0.37	0.75
Arsénico	87.4	1.8	1.76	2.01
Boro	16	0	0.00	0.00
Bario	0	0	0.00	0.00
Berilio	2.8	0.1	0.10	3.40
Calcio	97	0.78	0.63	0.65
Cadmio	5816.2	5.8	0.09	0.00
Cobalto	1168	0.075	0.07	0.01
Cromo	0.05	0	0.00	0.00
Cobre	31674.6	31388.95	31298.78	98.81
Fierro	1.6	0.056	0.01	0.71
Potasio	5.8	0.09	0.26	4.44
Litio	3.4	0.1	0.00	0.00
Magnesio	166.8	1.2	1.06	0.63
Manganeso	113.4	2.9	2.32	2.05
Molibdeno	0.6	0.01	0.08	12.99
Sodio	15.6	0.51	0.35	2.25
Níquel	60.2	2.66	0.00	0.00
Fósforo	10.08	0.4	0.00	0.00
Plomo	2.4	0.04	0.00	0.00
Antimonio	0	0	0.00	0.00
Selenio	0	0	0.00	0.00
Silicio	8.8	0.11	0.00	0.00
Estaño	0	0	0.00	0.00
Estroncio	7.8	0.42	0.00	0.00
Talio	0	0	0.00	0.00
Vanadio	0.22	0.01	0.00	0.00
Zinc	777.2	2.99	2.35	0.30



Apéndice H.

Porcentaje de eficiencia de extracción de metales para las extracciones XO 01 y XO 02 (mg/L).

Elemento	SOLX2	(XO 01)		(XO 02)		Extracción total
		[M] _{org}	% de recuperación	[M] _{org}	% de recuperación	
Aluminio	49.26	1.41	2.86	0.03	0.06	2.92
Arsénico	87.4	1.80	2.06	0.28	0.32	2.38
Boro	16	0.00	0.00	0.54	3.38	3.38
Bario	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Berilio	2.8	0.10	3.57	0.01	0.36	3.93
Calcio	97	0.78	0.80	3.33	3.43	4.24
Cadmio	5816.2	5.80	0.10	45.77	0.79	0.89
Cobalto	1168	0.08	0.01	1164.98	99.74	99.75
Cromo	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cobre	31674.6	31388.95	99.10	29.08	0.09	99.19
Fierro	1.6	0.06	3.50	0.06	3.75	7.25
Potasio	5.8	0.09	1.55	0.14	2.41	3.97
Litio	3.4	0.10	2.94	0.17	5.00	7.94
Magnesio	166.8	1.20	0.72	7.29	4.37	5.09
Manganeso	113.4	2.90	2.56	0.64	0.56	3.12
Molibdeno	0.6	0.01	1.67	0.01	1.67	3.33
Sodio	15.6	0.51	3.27	0.07	0.45	3.72
Níquel	60.2	2.66	4.42	1.30	2.16	6.58
Fósforo	10.08	0.40	3.97	0.14	1.39	5.36
Plomo	2.4	0.04	1.67	0.07	2.92	4.58
Antimonio	0	0	0	0	0	0
Selenio	0	0	0	0	0	0
Silicio	8.8	0.11	1.25	0.35	3.98	5.23
Estaño	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Estroncio	7.8	0.42	5.38	0.01	0.13	5.51
Talio	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Vanadio	0.22	0.01	4.55	0.00	0.00	4.55
Zinc	777.2	2.99	0.38	12.82	1.65	2.03



Apéndice I.

Representación de Tafel de electrodos

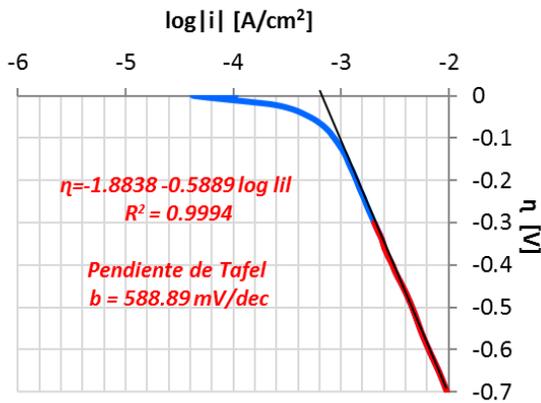


Figura 5.51: Representación de Tafel de electrodo Ni sin modificar.

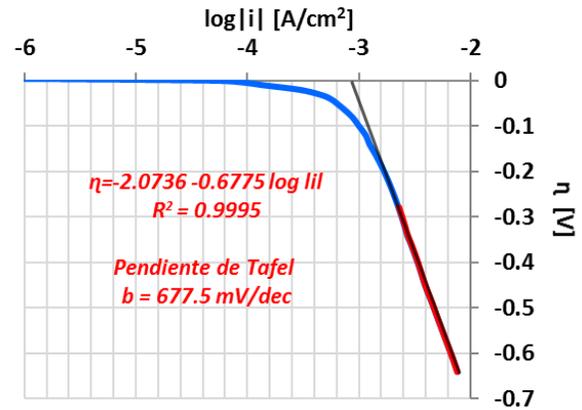


Figura 5.52: Representación de Tafel de electrodo Ni-Cu°.

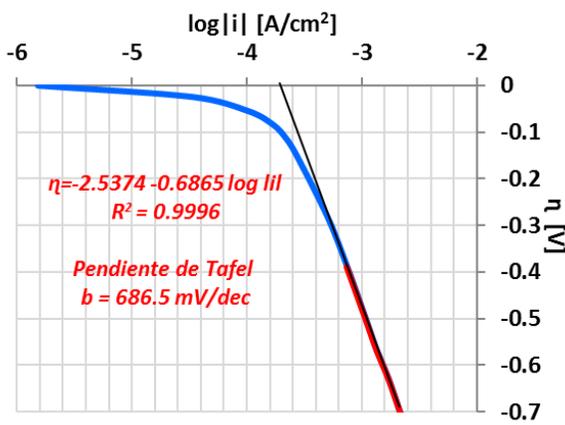


Figura 5.53: Representación de Tafel de electrodo Ni-Ag°.

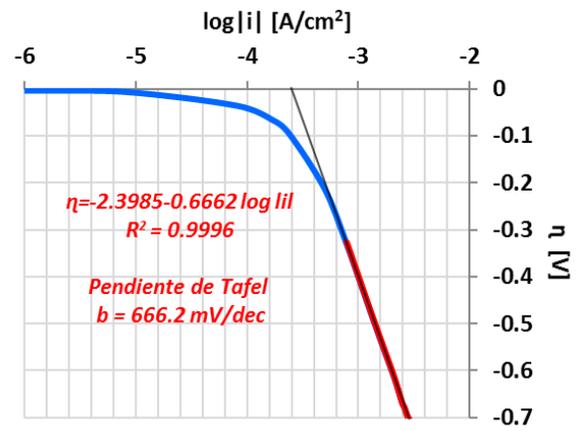


Figura 5.54: Representación de Tafel de electrodo Ni-CoS.

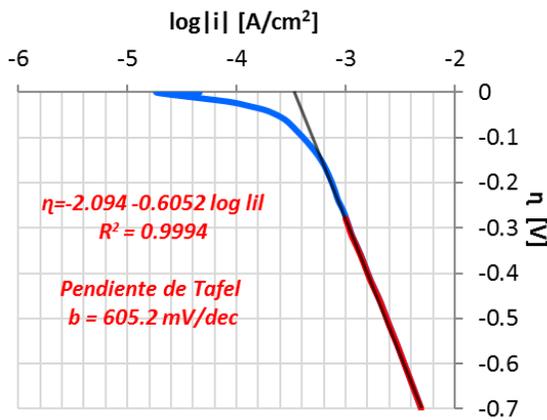


Figura 5.55: Representación de Tafel de electrodo Ni-CuS.