

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Precipitación del cinc con fines industriales

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Elita Dolores Guardiola Formento

Madrid, 2015

~~R. 753.099~~
v

Elita Guardiola Formento

T
66.0
GUA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310313656

X5325 6543-5

PRECIPITACION DEL CINC CON FINES INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro 23328

Departamento de Química Industrial, Economía y Proyectos
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



Colección Tesis Doctorales. Nº 46/83

© Elita Guardiola Formento
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-4116-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

PRECIPITACION DEL CINC
CON FINES INDUSTRIALES

MEMORIA
para optar al Grado de
Doctor en Química Industrial
por
ELITA GUARDIOLA FORMENTO

MADRID, 1981

*A mi madre y a la memoria
de mi padre.*

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por iniciativa y bajo la dirección de su titular el Profesor Dr. D. Angel Vian Ortuño, a quien expreso mi más profundo y sincero agradecimiento.

Así mismo, deseo hacer constar mi gratitud a los Dres. J. Tijero Miguel, J. Brusi G.-Amado y J. Rodriguez Jimenez por su constante apoyo y a los compañeros del Departamento que me han prestado su colaboración.

También quiero agradecer a los Dres. I. Gutierrez Jodra, J. Peral Fernandez y Ana de Andrés por su ayuda en la realización de los análisis termogravimétricos, de absorción atómica y de difracción de Rayos X.

Igualmente expreso mi reconocimiento a la Fundación Universidad-Empresa por la beca concedida para la realización del trabajo.

Madrid, marzo de 1981

INDICE

	pág.
I.- INTRODUCCIÓN.	1
II.- IMPORTANCIA ECONOMICA DE LA RECUPERACIÓN DEL CINC CONTENIDO EN LAS PIRITAS.	6
III.- PROCEDENCIA Y COMPOSICIÓN DE LAS LEJÍAS DE CLORURO DE CINC.	10
IV.- ESTUDIO CRÍTICO DE LOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA SEPARACIÓN DEL CINC DE DISOLUCIONES DE CLORURO DE CINC.	16
IV.1.- <u>EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES</u>	16
IV.2.- <u>PRECIPITACION CON AMONIACO</u>	17
IV.3.- <u>BREVE CRITICA DE LOS METODOS DESCRITOS</u>	19
V.- EL PROCEDIMIENTO ESTUDIADO, DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	21
V.1.- <u>FUNDAMENTO TEORICO</u>	22
V.2.- <u>AGENTES PRECIPITANTES</u>	30
V.2.1.- <u>HIDROXIDO SODICO</u>	32
V.2.2.- <u>HIDROXIDO CALCICO</u>	32
V.2.3.- <u>CARBONATO SODICO + HIDROXIDO SODICO</u>	34
V.3.- <u>PRODUCTOS DE PRECIPITACION</u>	36
V.3.1.- <u>HIDROXIDO DE CINC</u>	36
V.3.2.- <u>OXIDO DE CINC</u>	38
V.3.3.- <u>HIDROXISALES</u>	39

V.3.3.1.- <u>Hidroxiclорuro de cinc</u>	40
V.3.3.2.- <u>Carbonato básico de cinc</u>	42
V.4.- <u>CALIDAD DEL ELECTROLITO: PUREZA DE LOS PRODUCTOS DE PRECIPITACION</u>	44
V.5.- <u>SEPARACION DEL PRECIPITADO FORMADO</u>	49
V.5.1.- LA SEDIMENTACION.....	49
V.5.2.- LA FILTRACION.....	54
VI.- PARTE EXPERIMENTAL.....	59
VI.1.- <u>PLANTEAMIENTO Y ESQUEMA GENERAL DEL TRABAJO DE INVESTIGACION</u>	59
VI.2.- <u>PREPARACION DE LAS LEJIAS DE PARTIDA</u>	61
VI.3.- <u>SEPARACION DEL HIERRO COMO ETAPA PREVIA</u>	62
VI.4.- <u>PRECIPITACION DEL CINC</u>	68
VI.4.1.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	68
VI.4.2.- PRECIPITACION CON HIDROXIDO SODICO.....	71
VI.4.2.1.- <u>Diseño u programación de los experimentos</u>	71
VI.4.2.2.- <u>Métodos de análisis</u>	76
VI.4.2.2.1.- <u>Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado</u>	76

VI.4.2.2.2.- Determinación cuantitativa de cloruro en el precipitado.	76
VI.4.2.2.3.- Determinación cuantitativa de cinc en las aguas madres.	77
VI.4.2.3.- <u>Resultados experimentales.</u>	77
VI.4.2.4.- <u>Interpretación u discusión de resultados.</u>	80
VI.4.2.4.1.- Rendimiento de la precipitación.	80
VI.4.2.4.2.- Contenido en cinc de los precipitados.	80
VI.4.2.4.3.- Contenido en cloruro de los precipitados.	81
VI.4.2.4.4.- Tratamiento estadístico de los resultados.	83
VI.4.3.- PRECIPITACION CON HIDROXIDO CALCICO.	92
VI.4.3.1.- <u>Diseño y programación de experimentos.</u>	92
VI.4.3.2.- <u>Métodos de análisis.</u>	96
VI.4.3.2.1.- Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado y en las aguas madres.	96
VI.4.3.2.2.- Determinación cuantitativa de cloruro en el precipitado.	96
VI.4.3.2.3.- Determinación cuantitativa de calcio en el precipitado.	97
VI.4.3.2.4.- Determinación del contenido de cal químicamente activa del reactivo precipitante.	98

VI.4.3.3.- <u>Resultados experimentales</u>	99
VI.4.3.4.- <u>Interpretación u discusión de los resultados</u>	102
VI.4.3.4.1.- Rendimiento de la precipitación.....	102
VI.4.3.4.2.- Contenido en cinc de los precipitados.....	103
VI.4.3.4.3.- Contenido en cloruros de los precipitados.....	104
VI.4.3.4.4.- Contenido en calcio de los precipitados.....	105
VI.4.3.4.5.- Tratamiento estadístico de los resultados.....	107
VI.4.4.- <u>PRECIPITACION CON CARBONATO SODICO + HIDROXI DO SODICO</u>	112
VI.4.4.1.- <u>Diseño y programación de experimentos</u>	112
VI.4.4.2.- <u>Métodos de análisis</u>	116
VI.4.4.2.1.- Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado y en las aguas - madres.....	116
VI.4.4.2.2.- Determinación cuantitativa de cloruro en el precipitado.....	116
VI.4.4.2.3.- Determinación cuantitativa de carbonato en el precipitado.....	116
VI.4.4.3.- <u>Resultados experimentales</u>	117

VI.4.4.4.- <u>Interpretación y discusión de los resultados</u>	120
VI.4.4.4.1.- Rendimiento de la precipitación.....	120
VI.4.4.4.2.- Contenido en cinc de los precipitados.....	120
VI.4.4.4.3.- Contenido en cloruro de los precipitados.....	122
VI.4.4.4.4.- Contenido en carbonato de los precipitados.....	122
VI.4.4.4.5.- Tratamiento estadístico de los resultados.....	123
VI.5.- <u>ESTUDIO DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES EN LOS PRECIPITADOS</u>	138
VI.5.1.- HIDROXICLORUROS PRESENTES.....	138
VI.5.1.1.- <u>Curva de valoración de las lejías de partida con hidróxido sódico</u>	139
VI.5.1.2.- <u>Producto de solubilidad del hidroxiclورو II</u>	141
VI.5.2.- ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.....	142
VI.5.2.1.- <u>Resultados experimentales</u>	143
VI.5.2.2.- <u>Interpretación y discusión de los resultados experimentales</u>	143
VI.5.2.2.1.- <u>Difractogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido sódico</u>	148

VI.5.2.2.2.- <i>Difractogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico....</i>	149
VI.5.2.2.3.- <i>Difractogramas de los precipitados obtenidos con carbonato sódico + hidróxido sódico.....</i>	158
VI.5.3.- <i>ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRIA.....</i>	162
VI.5.3.1.- <i><u>Termogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido sódico.....</u></i>	167
VI.5.3.2.- <i><u>Termogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico.....</u></i>	172
VI.5.3.3.- <i><u>Termogramas de los precipitados obtenidos con carbonato sódico + hidróxido sódico.....</u></i>	180
VI.6.- <i><u>SEPARACION DE LA FASE SOLIDA.....</u></i>	188
VI.6.1.- <i>LA ETAPA DE SEDIMENTACION.....</i>	188
VI.6.1.1.- <i><u>Procedimiento experimental.....</u></i>	188
VI.6.1.2.- <i><u>Resultados experimentales.....</u></i>	189
VI.6.1.3.- <i><u>Interpretación y discusión de resultados.....</u></i>	189
VI.6.1.4.- <i><u>Cálculo de las áreas y alturas de sedimentador.....</u></i>	208
VI.6.2.- <i>LA ETAPA DE FILTRACION.....</i>	210
VI.6.2.1.- <i><u>Procedimiento experimental.....</u></i>	210

VI.6.2.2.- <u>Resultados experimentales</u>	211
VI.6.2.3.- <u>Interpretación y discusión de resultados</u>	211
VI.6.2.4.- <u>Cálculo de la resistencia de la torta y de las áreas de filtrado</u>	219
VI.6.3.-OPTIMACION SECUENCIAL SEDIMENTADOR-FILTRO ...	224
VII. ESTUDIO ECONÓMICO DEL MÉTODO PROPUUESTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL CINC, ANTEPROYECTO.....	228
VII.1.- <u>DATOS DE PARTIDA</u>	228
VII.2.- <u>DESCRIPCION GENERAL DE LA PLANTA</u>	228
VII.3.- <u>ESTIMACION DEL INMOVILIZADO</u>	229
VII.4.- <u>ESTIMACION DE LOS COSTES</u>	236
VII.5.- <u>PRECIO DEL OXIDO DE CINC OBTENIDO</u>	237
VIII. CONCLUSIONES	238

I. INTRODUCCION.

El aumento constante de la demanda de metales no férreos (cobre, cinc, plomo, etc) y el progresivo agotamiento de las fuentes tradicionales para su obtención, orientan la investigación hacia el beneficio metalúrgico de minerales no utilizados habitualmente como menas de cinc, cual es el caso de las blendas de baja ley, de los sulfuros complejos y de las piritas (1) (2) (3).

Como es sabido, las piritas de hierro y los minerales -sulfurados de naturaleza similar- llevan asociados pequeñas cantidades de metales cuya recuperación presenta gran interés, pues contribuye a revalorizar la materia prima respecto a su utilización exclusiva basada en el azufre (4) (5).

La aparición de otras fuentes de azufre más económicas, subproducto de los procesos de refino del petróleo y el que proviene de los grandes yacimientos de azufre elemental, sitúa a la pirita en desventaja como materia prima para la fabricación de ácido sulfúrico.

Por otra parte, el consumo creciente de metales no férreos -que en el caso del cinc ha experimentado en España un aumento del 9% anual acumulativo en los últimos quince años- hacen insuficiente la producción nacional, actual y futura, de minerales y concentrados con destino a la industria metalúrgica, circunstancia que explica los esfuerzos que la investigación realiza en busca de procedimientos que permitan un aprovechamiento integral de la pirita (6).

Del tratamiento de tostación de la pirita, proceso por el que se beneficia el azufre contenido en ella, resultan unas cenizas constituidas por una matriz de óxido de hierro e impurifica

das con los elementos no férreos presentes en el mineral natural (7).

Las cenizas no pueden utilizarse con fines siderúrgicos en tanto no cumplan los límites establecidos en cuanto a contenidos máximos de cada uno de los metales no férreos.

En este sentido, además de modificaciones en los procesos de tostación, se han propuesto diferentes tratamientos de purificación de las cenizas basados en la lixiviación selectiva de los constituyentes no férreos, cuyo objetivo es alcanzar las especificaciones siderúrgicas, así como la recuperación de los metales presentes.

Como resultado de la lixiviación se obtienen unas leñas de composición cualitativa y cuantitativa sustancialmente distintas, según el procedimiento seguido para separar los metales de los productos de tostación. No obstante, conviene destacar que los metales se encuentran disueltos en un medio que contiene cloruros, circunstancia que se aprovecha para lograr la separación del cinc por intercambio iónico, previa cementación del cobre y de los metales nobles (8) (9).

Como producto de elución del tratamiento de intercambio iónico del cinc, resulta una disolución que por su baja concentración en cinc y su alto contenido en cloruros no puede ser electrolizada directamente -procedimiento por el que se obtiene prácticamente la totalidad del cinc en nuestro país- por los efectos corrosivos que tiene el cloro sobre las celdas electrolíticas, en especial sobre el ánodo de plomo en que se libera (10).

El ataque del ánodo con solubilización del plomo que pasa al electrolito y se deposita junto con el cinc en el cátodo, -

constituye un grave perjuicio para la pureza del producto final.

Así pues, resulta obligado realizar una última separación previa al proceso electrolítico con la doble finalidad de eliminar los cloruros presentes y concentrar el cinc de la disolución.

Los procedimientos para separar el cinc de las disoluciones de cloruro de cinc se encuadran básicamente en dos grandes grupos según se emplee intercambio iónico o precipitación con álcalis.

La recuperación de metales en disoluciones diluídas por precipitación alcalina con formación de productos de interés industrial constituye el objeto de una de las líneas de investigación del Departamento de Química Industrial de la Universidad Complutense.

Con anterioridad a este trabajo, se llevó a cabo el estudio de la precipitación con amoníaco del cinc existente en las lejías de elución, obteniéndose un oxihidróxido de cinc prácticamente exento de cloruros (2).

No obstante, en las condiciones experimentales satisfactorias desde el punto de vista de la pureza del precipitado, se observaba un descenso en el rendimiento de la precipitación por la solubilidad del oxihidróxido, debida a la presencia de sales amónicas formadas como consecuencia de la neutralización de la acidez libre de las lejías.

El descenso en el rendimiento de la precipitación con amoníaco plantea la conveniencia de la utilización de otros álcalis.

El estudio de las posibilidades prácticas de esta alternativa, constituye el objetivo del presente trabajo.

La presente Memoria recoge los resultados de la investigación del tratamiento por precipitación de las lejías de cinc que constituyen el eluyente de la columna de intercambio iónico. Como agentes de precipitación se han ensayado el hidróxido sódico, hidróxido cálcico y una mezcla de carbonato e hidróxido sódico.

Los objetivos fundamentales se concretan en la obtención del máximo rendimiento posible en la recuperación del cinc, junto con una adecuada pureza del precipitado en el sentido de limitar la presencia en el mismo de aquellos elementos, como hierro y cloruros que dificultan su beneficio final por electrolisis.

Conviene en este punto señalar que la presencia de cloruros en los precipitados es debida tanto a fenómenos físicos -dado el carácter coloidal del hidróxido de cinc y su elevada superficie específica que favorece la retención por adsorción de iones hidroxilos y cloruros- como a fenómenos químicos, estos últimos originados por la formación de hidroxisales de composición variable, en este caso concreto, el hidroxicloruro de cinc, producto intermedio en la precipitación de numerosos hidróxidos metálicos (11) (12).

La proporción de hidroxisal en los precipitados es función de las condiciones de precipitación. Su presencia obliga a un tratamiento térmico posterior para su transformación en óxido (13) (14).

La caracterización de los precipitados constituye parte importante de la presente memoria, para lo cual se ha llevado a cabo un estudio de las distintas especies cristalinas que los integran mediante difracción de Rayos X.

Así mismo, se estudia la descomposición térmica de dichos precipitados por termogravimetría.

El estudio de la separación final de la fase sólida obtenida en la etapa de precipitación constituye otro de los objetivos de la presente investigación, para lo que se realizaron los correspondientes ensayos de filtración y sedimentación.

Finalmente y en relación con las posibilidades industriales del procedimiento investigado, se realiza una estimación del coste total de la recuperación del cinc en una planta que produce 500 Tm/día de ácido sulfúrico, utilizando pirita como materia prima.



II. IMPORTANCIA ECONÓMICA DE LA RECUPERACIÓN DEL CINCO CONTENIDO EN LAS PIRITAS.

La pirita, atendiendo a su contenido en elementos extraños, se puede dividir en: pirita normal, pirita arsenical y pirita compleja. La pirita arsenical constituye ya un complejo, pero la denominación de "pirita compleja" se reserva para aquéllas que contienen cantidades importantes de sulfuros de plomo, cinc y cobre (15).

De especial importancia futura son las piritas complejas de España, cuyo panorama se discute a continuación.

En el suroeste español y sureste portugués está situado el 50% de las reservas mundiales de piritas y se puede asegurar que en nuestro subsuelo se encuentra el criadero más importante de Europa, con unas reservas que se calculan de alrededor de los 500 millones de toneladas.

La pirita típica española pertenece al grupo de las piritas complejas. En su composición intervienen macro, meso y microcomponentes; al primer grupo pertenecen el azufre y el hierro, como mesocomponentes se reconocen los metales plomo, cinc, cobre y arsénico y en la clasificación de microcomponentes se incluyen el oro, la plata y el cadmio. Estos elementos intervienen en proporciones variables, pero su concentración puede establecerse entre los límites de la tabla II.1.

Como consecuencia de la riqueza encerrada en los criaderos españoles, se han dedicado muchos esfuerzos de investigación en relación con el aprovechamiento integral de los elementos contenidos en las menas. En estos trabajos hay que destacar, en especial,

la labor de la División de Investigaciones Industriales de Piritas Españolas, así como de otras empresas.

Los trabajos han conducido a una serie de métodos para el tratamiento integral de la pirita que se reseñarán en el Capítulo III.

Tabla II.1.- Composición media de las piritas españolas.

Macrocompone	Contenido (%)	Mesocompone	Contenido (%)	Microcompone	Contenido (g/Tm)
S	47-49	Zn	2-4	Ag	15-25
Fe	42-44	Pb	1-2	Au	0,5-1,5
		Cu	0,4-0,8	Cd	40-60
		As	0,3-0,7		
		Co	0,01-0,02		

A pesar de la aparición de otras fuentes de azufre más económicas, sigue siendo la pirita la materia prima que se utiliza en la fabricación de ácido sulfúrico en nuestro país.

En este punto conviene indicar que la producción nacional de sulfúrico por distintos métodos se cifra en 3,6 MM de Tm/año, según datos elaborados por Auxini-Piritas y recogidos en el Anuario de la Industria Química en España del año 1977, lo que equivale a la movilización de aproximadamente 2,21 MM de Tm de pirita, dejando un residuo de 1,47 MM de Tm de cenizas, cuyo valor intrínseco representa del 50 al 60% del valor total de la pirita y cuya acumulación en las fábricas de obtención de sulfúrico constituye un auténtico problema de no ser utilizadas (16) (17).

De los 2,21 Tm/año de piritas que se tratan anualmente se podrían obtener como término medio 66300 Tm de cinc, de acuerdo

con la composición media que se da en la Tabla II.1.

El beneficio del metal que como consecuencia de la producción de sulfúrico se obtiene, contribuiría en un 43% a cubrir la demanda interior de cinc, que en España se sitúa -en la actualidad- en 154.000 Tm/año y por consiguiente supondría una disminución en las importaciones de minerales de cinc destinados a la industria metalúrgica para el mercado nacional.

La situación respecto a la producción del metal revela una clara tendencia no sólo a autoabastecer el mercado español con la producción nacional, sino también a destinar a la exportación - los excedentes. En este sentido, España ha sido en los últimos años un país exportador de cinc, para lo cual ha importado mineral.

Conviene señalar que en el período comprendido entre 1964 -1974 se registró un crecimiento del consumo de un 11% anual acumulativo (de 44.400 Tm/año en 1964 pasó a 125.000 Tm/año en 1974) y que la recesión económica, derivada de la crisis del petróleo, hizo descender fuertemente el consumo en el año 1975 de 140.000 Tm -previsiones del IV Plan de Desarrollo- a 85.000 Tm. A partir de este año se observa un nuevo aumento del consumo del 16% anual acumulativo, resultando un porcentaje medio para los últimos quince años próximo al 9%.

En la actualidad la capacidad productora real de las plantas rebasa las 300.000 Tm/año; en este marco, de excesiva capacidad de producción metalúrgica disponible, presenta gran interés la explotación de un mineral como la pirita en la que se suman varios - aprovechamientos, sobre todo teniendo en cuenta la escasez que se va presentando de mineral convencional y que puede agudizarse a finales de siglo (18).

Resumiendo lo dicho anteriormente, se concluye que la recuperación del cinc de la pirita que se tuesta anualmente, es obligada y posible por varios motivos:

- Contribuye a recobrar la competencia perdida por la pirita como materia prima, al tener una incidencia del 12,5% en el -valor intrínseco de la misma; por lo que su recuperación supondría unos ingresos de 1680 ptas/Tm de pirita, que se sumarían a los del ácido sulfúrico que son de 5760 ptas/Tm de pirita.

- Su consumo -tanto nacional, como mundial- a pesar de las oscilaciones derivadas de la crisis del petróleo es ascendente.

- España podría prescindir, de esta forma, de parte de -las importaciones de un mineral generalmente caro y que presenta dificultades crecientes el obtenerlo en los mercados mundiales.

- La existencia de una capacidad productora de cinc electrolítico superior al que la demanda nacional requiere, permitiría disponer de contingentes exportables crecientes.

Puesto que el precio del metal es de 60 ptas/kg, el ingreso bruto que se lograría con la recuperación del cinc de la pirita que se tuesta anualmente asciende a 3980 MM de pesetas, movilizan-do tecnología y materia prima propias.

III. PROCEDENCIA Y COMPOSICION DE LAS LEJIAS DE CLORURO DE CINCO,

Cualquiera que sea el tipo de pirita, en la práctica, los métodos para su beneficio seguidos en todo el mundo, no han encontrado otra vía para romper la estructura del mineral que por medio de la tostación.

De la combustión resulta una fracción gaseosa constituida por anhídrido sulfuroso y unas cenizas que representan aproximadamente del 50 al 60% del valor intrínseco de la pirita y cuya salida no siempre es fácil por no poderseles dar la composición siderúrgica adecuada.

Las condiciones ideales para que la ceniza adquiriera utilidad como materia prima y por tanto alivie el coste de fabricación del ácido sulfúrico se presentan cuando concurren dos circunstancias:

- 1ª.- Que la tostación se realice de forma tal que el arsénico presente en la pirita no quede retenido como arseniato de hierro, muy estable, sino que se elimine como sulfuro y anhídrido de arsénico junto con los gases sulfurosos (19) (20) (21).
- 2ª.- Que los metales no férricos queden en la ceniza como sulfatos, forma de la que son fácilmente lixiviables, y el hierro como óxido férrico. (22).

Para que tenga lugar la primera circunstancia es fundamental evitar que coexistan durante la etapa de tostación el óxido de hierro con el anhídrido y sulfuro de arsénico.

Para que se de la segunda, es necesario regular dentro del horno la temperatura y la composición de la fase gaseosa -de forma que el "producto sulfatante" permita la evolución de las cenizas hacia la forma de óxido sólomente en el caso del hierro-.

Cuando en las cenizas se encuentran los metales no féreos al estado de sulfato, se ha propuesto separarlos por lixiviación directa con lejías compuestas por ácido nítrico, ácido clorhídrico y cloruros solubles.

Estas lejías tienen un triple efecto determinado por su acción oxidante, acción ácida y acción acomplejante.

Las cenizas y la lejía se lixivian en régimen continuo en tambores rotatorios que permiten un contacto íntimo entre el sólido y la disolución, y en caliente para favorecer la extracción.

La suspensión se filtra, obteniéndose un sólido, el "mineral púrpura" constituido por óxido férrico, que para que adquiera forma y tamaño siderúrgico, se paletiza y un líquido en el que quedan disueltos los metales como sales y complejos clorurados.

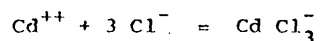
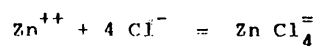
La separación de los metales se lleva a cabo por etapas:

- Precipitación del plomo como cloruro de plomo.
- Separación del cobre y de los metales nobles, como oro y plata, por cementación con chatarra de hierro. (23).

De la cementación se separa virtualmente todo el cobre contenido en la disolución, obteniéndose cobre con una ley del 70%.

que posteriormente se purifica.

Las lejías residuales contienen, junto con el hierro procedente de la cementación y el que ha sido lixiviado en el tratamiento de las cenizas, cinc, cadmio, cobalto y níquel, de los cuales, el cinc y el cadmio forman complejos clorurados estables de acuerdo con los equilibrios (24).

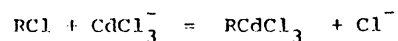
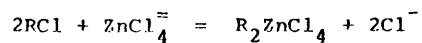


Las constantes de estabilidad de los iones complejos de cinc y de cadmio, son 1,58 y 1000 respectivamente. En el medio fuertemente clorurado que constituye la lejía, los equilibrios anteriores se encuentran desplazados hacia la formación de los iones complejos correspondientes.

Esta circunstancia permite la separación de ambos elementos mediante cambio iónico, haciendo pasar la lejía a través de una columna de resinas cambiadoras aniónicas fuertemente básicas.

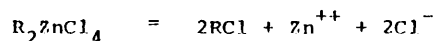
El procedimiento de intercambio iónico consta de cinco etapas:

1ª.- Retención de los iones complejos que se intercambian con el anión móvil de la resina.



2ª.- Lavado para eliminar la lejía madre que queda embebida en la resina después de la carga, operación que se realiza - con disolución 2M de cloruro sódico para evitar la elución del cinc.

3ª.- Elución principal del cinc retenido en la resina. Al eluir con agua, los iones complejos de cinc en equilibrio con la resina evolucionan hacia la forma de iones sencillos, según,



dando lugar a la regeneración simultánea de la resina.

4ª.- Elución secundaria del cinc. Se efectúa también con agua; en esta operación se separa un eluido, cuya composición es de 1 g/l, que se emplea en la elución principal del siguiente ciclo. En estas dos últimas operaciones no se separa en forma apreciable el cadmio.

5ª.- Elución del cadmio.

La lejía eluida de la columna de intercambio iónico tiene la siguiente composición como término medio.

Cinc.....	11 g/l
Cloruros.....	12 g/l
Cadmio.....	0.8 mg/l
Hierro (II).....	0.33 g/l

Pese a que la constante de estabilidad del ión complejo de hierro es reducida, parte del hierro queda retenido en la resina y aparece, por tanto, en la composición de las lejías de elución.

Estas lejías no pueden ser electrolizadas directamente por las exigencias de pureza y concentración del electrolito, lo

que impone la necesidad de una etapa - previa al proceso electrolítico - en la que se separe, mediante algún porcedimiento, el cinc. En el presente trabajo se estudia la realización de dicha etapa por precipitación con álcalis, con lo que se obtiene oxihidróxido de cinc, a partir del cual, se puede preparar un electrolito de concentración adecuada; así como, rebajar el contenido en cloruros, hierro y cadmio hasta los límites admisibles para la electrólisis.

En la figura III.1 se recoge un esquema simplificado del beneficio integral de la pirita hasta la obtención de las leñas de cloruro de cinc, que constituyen el punto de partida del presente trabajo.

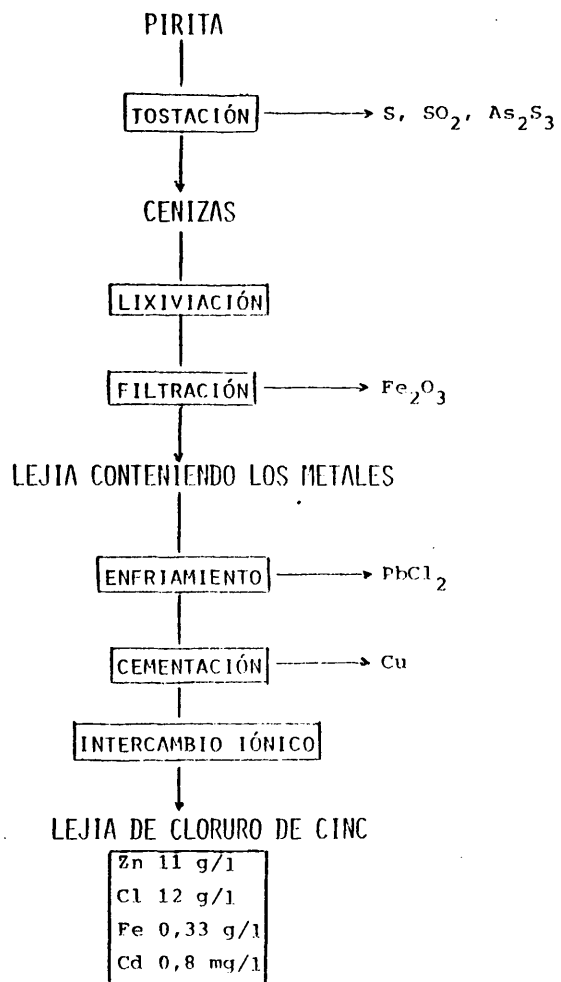


Figura III.1.- Procedencia y composición de las leñas de cloruro de cinc.

IV. ESTUDIO CRITICO DE LOS METODOS UTILIZADOS PARA LA SEPARACION DEL CINCO DE DISOLUCIONES DE CLORURO DE CINCO.

La importancia económica del cinc dentro del plan de aprovechamiento integral de la pirita justifica el desarrollo de distintos procedimientos que permitan su recuperación de las lejías de elución que se obtienen según los tratamientos descritos en el capítulo III.

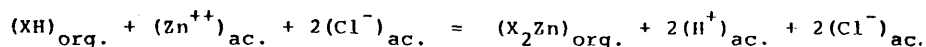
Para la recuperación del cinc de disoluciones, el método que se impone es el electrolítico; esto obliga no sólo a disminuir el contenido en cloruros de la lejía sino también a concentrarla hasta valores determinados. Los tratamientos seguidos hasta ahora para lograr tal fin son extracción con disolventes y precipitación con amoníaco. (25) (26).

IV.1. EXTRACCION CON DISOLVENTES.

El empleo de la extracción líquido-líquido, como operación básica en la industria metalúrgica es muy reciente y ha sido desarrollado con el descubrimiento y obtención de agentes de extracción muy selectivos.

Para la separación del cinc de las lejías de cloruro de cinc se han realizado estudios con un cambiador catiónico, el ácido di-2-etilhexilfosfórico diluído en una fase orgánica constituida por queroseno (27).

El mecanismo de la extracción en forma simplificada se puede representar por la ecuación:



Para que la reacción, que es reversible, se desplace hacia la derecha es necesario un álcali, siendo tanto mayor el rendimiento de la extracción, para una cantidad dada de fase orgánica, cuanto más elevado sea el pH.

De esta forma pasa el cinc de la fase acuosa a la orgánica, a la que no pasan los iones cloruros. Se lava la fase orgánica y se efectúa la reextracción poniendo el queroseno en medio ácido con lo cual se invierte el sentido de la reacción. Como ácido se utiliza el sulfúrico obteniéndose una disolución de sulfato de cinc muy diluida.

Para que la operación tenga un rendimiento del 98% se necesitan dos etapas de equilibrio en cada una de las secciones: de extracción, lavado y reextracción.

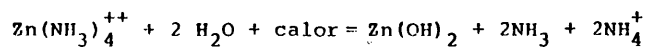
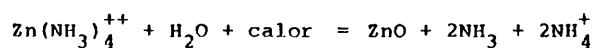
Cada etapa de equilibrio se realiza en un mezclador-decantador con funcionamiento en contracorriente y es necesario que la relación fase orgánica-fase acuosa en la extracción y reextracción sea de 2,5-1 y 3-1 respectivamente.

IV.2. PRECIPITACION CON AMONIACO.

Otra forma de recuperación de metales de disoluciones diluidas, muy frecuentemente utilizada, es la precipitación con álcalis (28).

La precipitación de las leñas de elución con amoníaco - es un método que ha sido estudiado en forma continua y discontinua.

El procedimiento continuo consiste en alimentar la lejía por la parte superior de una columna de relleno o de platos donde, en su descenso, se encuentra en contracorriente con amoníaco gaseoso. El amoníaco se disuelve en la lejía precipitando el cinc en forma de hidróxido que después se transforma en complejo amoniacal soluble; éste continúa descendiendo por la columna para ser descompuesto por calefacción en los platos inmediatamente inferiores, según las reacciones (29) (30):



La temperatura que se requiere para descomponer el complejo oscila entre límites muy amplios (60-100°C) y el tiempo necesario es consecuencia de la temperatura, aunque siempre muy pequeño.

En el método discontinuo se trabaja por cargas, variando el pH y la temperatura para conseguir mejores características del precipitado (2).

Se ha comprobado en ambos métodos que la temperatura es una variable decisiva en la obtención de un precipitado con elevada riqueza en cinc, por el alto contenido en óxido de cinc. No obstante, a temperatura elevada hay un descenso en el rendimiento de la precipitación por la solubilidad del oxihidróxido en el cloruro amónico que proviene de la neutralización con amoníaco de la acidez libre de la lejía, la cual como consecuencia del tratamiento de lixiviación tiene un pH comprendido entre uno y dos.

IV.3. BREVE CRITICA DE LOS METODOS DESCRITOS.

De los métodos empleados para la recuperación del cinc de disoluciones de cloruro de cinc, el de intercambio iónico presenta la ventaja derivada de la reutilización de parte de los reactivos, concretamente, el intercambiador iónico, él que queda regenerado después del tratamiento ácido.

No obstante, no se logra un rendimiento superior al 98% y el número de operaciones que deben realizarse para alcanzar dicho rendimiento, es elevado. Por otra parte, dada la relación de volúmenes fase acuosa-fase orgánica, anteriormente citada, y la dilución de las lejías son necesarios mezcladores-decantadores de gran tamaño lo que supone una inversión en inmovilizado superior al necesario para recuperar el cinc por precipitación.

Cabe señalar también, que la concentración de la disolución por el procedimiento extractivo es de solo un 20%, que no llega a alcanzar las condiciones respecto al contenido en cinc del electrolito dadas en la tabla V.3.

Por otra parte, no se evita el consumo de álcali, que resulta necesario para obtener un mayor rendimiento de la extracción.

La precipitación, resulta más efectiva, pues obtiene un sólido que por disolución de la cantidad adecuada en ácido sulfúrico da un electrolito que se ajusta a las especificaciones en cuanto a contenido de sulfato de cinc.

No obstante, las ventajas que la precipitación con amoníaco presenta respecto a la extracción con disolventes en lo referente a la concentración del cinc, así como, a número y tamaño de equipo necesarios; se observa que en las condiciones operativas en las que se obtiene mayor pureza de los precipitados, el rendimiento desciende notablemente.

Para soslayar el inconveniente del descenso del rendimiento en la recuperación del cinc, debido a la formación del ión amonocincato soluble, ha surgido la conveniencia del estudio de la precipitación con otros álcalis, los cuales serán discutidos en el capítulo siguiente.

V. EL PROCEDIMIENTO ESTUDIADO. DESCRIPCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

El procedimiento para la recuperación del cinc, cuyo estudio constituye el objetivo de esta investigación, se basa en la precipitación fraccionada del hierro y del cinc, en condiciones controladas, que favorezcan tanto la pureza del precipitado en cuanto a constituyentes indeseables como el rendimiento de la recuperación del metal.

En una primera etapa se separa el hierro por oxiprecipitación, paso suficientemente estudiado, y posteriormente se precipita el cinc como oxihidróxido por adición de agentes alcalinos (31).

Las condiciones experimentales de la precipitación determinan las proporciones relativas de los diversos compuestos, insolubles en medio alcalino, su evolución a formas fácilmente separables de la fase líquida, y la pureza del precipitado obtenido, tanto por fenómenos de oclusión y adsorción como por formación de compuestos clorurados.

El procedimiento propuesto tiene una finalidad industrial, por lo cual, las condiciones de operación han de hacer compatibles los requisitos de pureza de los productos con unos costes de fabricación competitivos.

La determinación de las condiciones óptimas de las distintas etapas del tratamiento exige un estudio de sus fundamentos a fin de establecer la influencia de las variables de precipitación en la composición y morfología de los precipitados, y en las características que presentan respecto a las etapas de separación subsiguientes.

Estas operaciones no se consideran aisladas, sino como etapas intermedias de un proceso hidrometalúrgico para la obtención de cinc electrolítico del 99,99%, situadas entre el intercambio iónico de las lejías de lixiviación y la electrólisis.

Las características cualitativas y cuantitativas de la disolución de partida, con la que se realizaron los ensayos de precipitación, vienen por tanto, determinadas por la etapa anterior; mientras que la etapa posterior determina el límite de pureza que se ha de alcanzar en la precipitación del oxihidróxido.

Las exigencias de pureza del precipitado, que una vez disuelto en ácido sulfúrico constituye el electrolito, limitan los valores del contenido en aquellos elementos que depositan junto con el cinc y, especialmente del cloro, que provoca la solubilización del plomo anódico, cuya deposición en el cátodo da lugar a una impurificación especialmente indeseable.

Como agentes de precipitación se estudiarán -de acuerdo con los antecedentes expuestos- el hidróxido sódico, el hidróxido cálcico y una mezcla de carbonato e hidróxido de sodio.

En la figura V. 1. se muestra un diagrama con las etapas de que consta el método y su disposición dentro del proceso metalúrgico en que se inserta.

V.1. FUNDAMENTO TEORICO.

Al agregar un álcali a las lejías ácidas de cloruro de cinc, se neutraliza primeramente la acidez libre y luego tiene lu

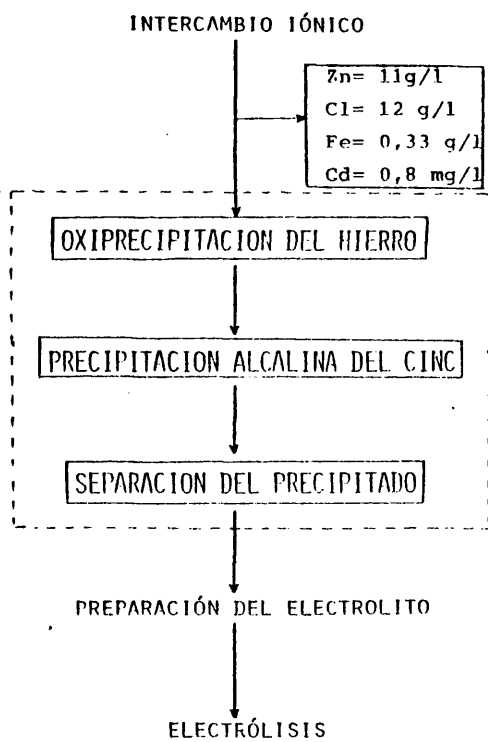
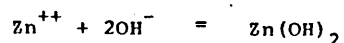


Figura V.1.- Esquema del procedimiento y situación del mismo dentro del proceso metalúrgico de obtención de cinc del 99,99%.

gar la formación del hidróxido de cinc gelatinoso de acuerdo con la reacción:



cuyo producto de solubilidad tiene un valor de 5.10^{-17} . (32).

La concentración de la lejía de partida se ha fijado, de acuerdo con la etapa de elución de la que procede, en 11 g/l. Para esta concentración, de acuerdo con el valor del producto de solubilidad y la concentración de la lejía, se deduce que el pH al que comienza la precipitación es de 6,24

$$|\text{Zn}^{++}| |\text{OH}^{-}|^2 = 5.10^{-17}$$

$$|\text{OH}^{-}|^2 = \frac{5.10^{-17}}{0,168} = 2,98.10^{-16}$$

$$|\text{OH}^{-}| = 1,73.10^{-8}$$

$$\text{pOH} = 7,76$$

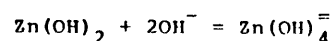
$$\text{pH} = 14 - 7,76 = 6,24$$

La concentración de cinc que permanece en la lejía como catión, o sea, que no se recupera, es función de la concentración de oxhidrilos presentes en la disolución y por tanto del pH.

$$|\text{Zn}^{++}| = \frac{5.10^{-17}}{|\text{OH}^{-}|^2}$$

Tanto mayor será la conversión a oxihidróxido y, por consiguiente, menor la pérdida de cinc, cuanto mayor sea el pH de precipitación. No obstante, esto tiene dos limitaciones; por una parte, la derivada del balance entre el valor de lo que marginalmente se quiere recuperar y el gasto de reactivo que se emplea para tal

fin y por otra, el carácter anfótero del hidróxido de cinc determina que el precipitado se disuelva en exceso de reactivo por formación del ión complejo cincato, soluble, según:



reacción que está regida por la constante de equilibrio K_{eq} , que es igual a la constante de formación del complejo a partir del sólido, $K_{f(s)}$

$$K_{eq} = K_{f(s)} = \frac{|\text{Zn(OH)}_4^{2-}|}{|\text{OH}^-|^2}$$

cuyo valor se deduce de la constante de formación del cincato a partir de sus iones, K_f , y del producto de solubilidad del hidróxido, K_{ps} :

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{++} + 4\text{OH}^- &= \text{Zn(OH)}_4^{2-} \\ K_f &= \frac{|\text{Zn(OH)}_4^{2-}|}{|\text{Zn}^{++}| |\text{OH}^-|^4} = 3,1 \cdot 10^{15} \\ \text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^- &= \text{Zn(OH)}_2 \\ K_{ps} &= |\text{Zn}^{++}| |\text{OH}^-|^2 = 5 \cdot 10^{-17} \end{aligned}$$

de donde resulta un:

$$K_{f(s)} = K_f \cdot K_{ps} = 3,1 \cdot 10^{15} \times 5 \cdot 10^{-17} = 0,16$$

Los valores K_{ps} y K_f pueden utilizarse para calcular las concentraciones de las diferentes especies iónicas a un pH dado, y con el de $K_{f(s)}$ se puede determinar la cantidad de álcali necesaria para disolver una cantidad dada de hidróxido de cinc insoluble, por lo que se deduce que el rendimiento de la precipitación será función del pH y de la temperatura, por afectar ésta última al valor de las constantes (33).

En cuanto a las exigencias de calidad del precipitado, como anteriormente se ha indicado, hay que destacar que, de acuerdo con la composición de las lejías de partida, pueden presentarse dos tipos de impurezas, catiónicas y aniónicas. En relación con este punto conviene apuntar algunas consideraciones importantes.

La lejía contiene cadmio e hierro al estado ferroso en concentraciones de 0,8 mg/l y 0,33 g/l, respectivamente.

El cadmio, presente en una concentración molar de $7,12 \cdot 10^{-6}$ y cuyo hidróxido tiene un producto de solubilidad de $1,2 \cdot 10^{-14}$, inicia la precipitación a $\text{pH} = 9,6$. (34).

El hidróxido de hierro (II), cuyo producto de solubilidad es $3,2 \cdot 10^{-11}$, precipita a $\text{pH} = 7,69$.

Así pues, el pH al que comienza la precipitación del hierro ferroso es próximo al del hidróxido de cinc, por lo que el precipitado quedaría impurificado. También quedaría impurificado por el cadmio debido a fenómenos de precipitación inducida.

Si en el precipitado de cinc se mantienen las proporciones relativas de estas impurezas con respecto a la lejía de partida, en la posterior disolución con ácido sulfúrico resultaría un electrolito con 110 g/l de cinc, 3,3 g/l de hierro y 8 mg/l de cadmio.

Estos valores son muy superiores a los que se admiten en los electrolitos para la obtención de cinc del 99,99%, que se cifran en 0,1 mg/l de hierro y 1,6 mg/l de cadmio. (35) (36).

La presencia de hierro ferroso en el electrolito resulta perjudicial, ya que es parcialmente oxidado a hierro férrico en el ánodo y éste retorna al cátodo donde es reducido, disminuyendo por tanto el rendimiento de la corriente en la electrólisis. También determinaría un consumo adicional de energía el que se depositase en el cátodo junto al cinc, al ser posteriormente disuelto por el ácido sulfúrico que se forma durante la electrólisis, lo que daría lugar a depósitos de cinc esponjosos.

El cadmio, cuya tensión de descomposición es menor que la del cinc, se descarga en el cátodo junto con éste, constituyendo una de las principales impurezas del cinc electrolítico.

Para evitar la precipitación conjunta del hierro, se aprovecha la propiedad del ión férrico de precipitar a un pH muy inferior al del cinc por lo que puede ser separado, previamente a la recuperación de éste, por precipitación fraccionada a pH controlado, mediante un procedimiento suficientemente conocido que consiste en un tratamiento oxiprecipitante en condiciones tales en que el pH pueda ser regulado dentro de un intervalo en el que se favorezca la oxidación del hierro ferroso a férrico y su precipitación.

Dicha oxiprecipitación se lleva a cabo mediante un sistema oxidante y regulador de acidez, en el que se pueden emplear como oxidantes aire, oxígeno, ácido nítrico, etc., mientras que como regulador del pH se utiliza un par sólido-disolución, ZnO/Zn^{++} , incorporando óxido de cinc a la lejía. El pH queda regulado de forma tal que precipita el hierro y no el cinc y, por otra parte, la cantidad de óxido de cinc que se disuelve como consecuencia de la acidez de la lejía, se recupera en la precipitación del hidróxido de cinc.

El hidróxido férrico comienza a precipitar a un $\text{pH} = 2,62(1,88 - 1/3 \log |\text{Fe}^{+++}|)$, pero lo hace en forma coloidal y, por tanto, difícilmente sedimentable; la coagulación comienza a $\text{pH} 4$, por lo que es conveniente, a efectos de la separación, no rebasar este valor de pH para que no precipiten conjuntamente las sales básicas de cinc.

Junto con el hierro, se eliminan otras impurezas como el plomo, cobre, etc., que pudieran encontrarse presentes en lejías de otra procedencia y con un mayor contenido de impurezas, como sucede con las soluciones de sulfato de cinc que resultan de la disolución del óxido de cinc obtenido por tostación de la blenda. En la práctica se ha observado que se obtiene una eliminación efectiva de las impurezas, si la concentración de hierro es diez veces superior a la de aquéllas, por lo que se suele añadir una sal férrica cuando dicha concentración no resulta suficiente.

La separación del cadmio se lleva a cabo convencionalmente en una etapa posterior a la de recuperación del cinc. El procedimiento consiste en la cementación con polvo de cinc, proveniente del horno de fusión. Este tratamiento se lleva a cabo ya en el líquido electrolítico(37)(38).

No obstante, la principal impureza que pueden contener los precipitados es la debida a la presencia de cloruros y a ella se dedica una atención preferente en el trabajo experimental realizado.

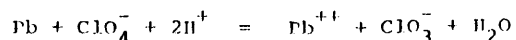
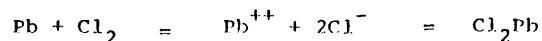
El ión cloruro queda en el precipitado en forma de compuestos relativamente estables, como son las hidroxisales sólidas. El proceso de precipitación comienza con la aparición de una suspensión muy dispersa de hidroxiclорuro de cinc insoluble y que sirve de gérmen para la formación de cristales.

A medida que se incorpora una mayor cantidad de álcali, tiene lugar una etapa de crecimiento cristalino, en la que el óxido de cinc y el hidróxido de cinc se depositan sobre los núcleos del hidroxiclорuro inicialmente formado.

El hidroxiclорuro de cinc presenta una cierta semejanza estructural con el hidróxido. Su formación se puede explicar a partir del hidróxido por substitución parcial de los grupos oxhidrilo por iones cloruro. La formación de la sal básica requiere un medio en el que exista un exceso de iones cloruro respecto a los oxhidrilos estequiométricamente necesarios para la formación del hidróxido.

El ión cloruro puede quedar también retenido en los precipitados por fenómenos físicos. Como es sabido, las partículas de tamaño coloidal, con elevada superficie específica, adquieren carga eléctrica superficial en el seno de un medio polar, como el agua. Cada partícula de hidróxido de cinc se rodea, por adsorción, de una capa de iones negativos (OH^- y Cl^-), que a su vez, atrae a los iones positivos de la suspensión. La formación de la doble capa obliga a un lavado intenso de los precipitados.

Los cloruros presentes en el electrolito descargan en el ánodo durante la electrólisis, dando cloro y ácido perclórico, que atacan al electrodo de plomo, así como el revestimiento de las células electrolíticas. Las reacciones que tienen lugar en el ánodo, - también de plomo, son:



El plomo disuelto por la acción del ácido perclórico contamina el electrolito en un metal no presente en la lejía inicial y que descarga en el cátodo, impurificando al producto.

El potencial electroquímico de la segunda reacción viene dado por

$$\Delta E = E_{\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ = \text{ClO}_3^-} - E_{\text{Pb}^{++} - \text{Pb}} = 1,316 - 0,00295 \log \frac{|\text{Pb}^{++}| |\text{ClO}_3^-|}{|\text{ClO}_4^-| |\text{H}^+|^2}$$

La presencia de cloruros en el precipitado ejerce, por tanto, dos acciones perjudiciales en la operación posterior de beneficio del cinc por electrólisis: por un lado, destrucción parcial del electrodo de plomo y, por otro, su deposición junto con el cinc.

V.2. AGENTES PRECIPITANTES.

Como se ha indicado, la precipitación del cinc se realiza mediante agentes alcalinos. En el presente trabajo se han ensayado el hidróxido sódico, hidróxido cálcico y una mezcla de carbonato sódico e hidróxido sódico.

Desde el punto de vista de su valor neutralizante y por tanto precipitante, las cales vivas o hidratadas son bases más fuertes que el hidróxido sódico y éste a su vez más que el carbonato sódico, según se observa en la tabla V.1. de factores de basicidad referida al óxido de calcio químicamente puro ($f_b=1,000$). (39).

Tabla V.1.- Factores de basicidad de los reactivos alcalinos comunes.

Alcali	Fórmula	Factor de basicidad CaO = 1,00
Cal viva rica en calcio	CaO	0,941
Hidrato dolomítico normal	Ca(OH) ₂ MgO	0,912
Hidrato rico en calcio	Ca(OH) ₂	0,710
Hidróxido sódico	NaOH	0,687
Carbonato sódico	CO ₃ Na ₂	0,507
Caliza rica en calcio	CO ₃ Ca	0,489

El peso y coste por kilogramo de oxhidrilo aportado por cada uno de los agentes de precipitación estudiados, así como sus consumos y costes unitarios referidos al cinc contenido en el precipitado se dan en la tabla V.2. Si se atiende al coste unitario de reactivo como único criterio económico, el agente de precipitación más favorable es el hidróxido cálcico, tanto por su precio como por su mayor basicidad.

El carbonato se ha valorado exclusivamente por la alcalinidad que resulta de su hidrólisis, prescindiendo del carácter precipitante del ión carbonato respecto a los iones cinc presentes en la disolución.



Tabla V.2. Relación del coste de los reactivos empleados para la recuperación del cinc (año 1979).

Reactivo	Precio (ptas/kg)	Reactivo Oxhidrilo (kg/kg)	Coste del oxhidrilo (ptas/kg)	Reactivo Zn recuperado (kg/kg)	Coste del Zn (ptas/kg)
Hidróxido sódico	13	2,35	31	1,22	16
Hidróxido cálcico	4	2,18	9	1,13	5
Carbonato sódico	8	6,24	50	3,24	26

V.2.1. HIDROXIDO SODICO.

Presenta la ventaja de su gran solubilidad en agua, aún en soluciones de concentración elevada, lo que determina que su utilización como reactivo resulte especialmente cómoda por la facilidad de realizar las dosificaciones volumétricas.

Por otro lado, si se desea obtener un producto de elevada pureza -como en el caso presente- el catión que aporta la sosa, no constituye una impureza perjudicial en el caso de quedar retenido en el oxihidróxido de cinc por las características adsorbentes de éste. Al disolver el precipitado en ácido sulfúrico para ser alimentado a las cubas electrolíticas, el sulfato de sodio que se formaría es soluble y el ión sodio no descarga junto con el cinc. Su presencia afectaría únicamente a la conductividad del electrolito.

V.2.2. HIDROXIDO CALCICO.

En la industria química es usual el empleo de agua de cal y suspensiones de hidróxido cálcico como reactivo alcalinizante

de muy bajo coste. Tiene el inconveniente de su escasa solubilidad en agua: a 25°C es de 0,159 g/100 g de disolución, valor que decrece cuando aumenta la temperatura.

Habitualmente se trabaja con suspensiones de cal, para evitar los problemas que supone la dilución del hidróxido cálcico. En el presente caso, el empleo de hidróxido cálcico en disolución saturada, supone un volúmen final del medio en que se lleva a cabo la precipitación, nueve veces mayor que él de la lejía de partida.

En cuanto a los fenómenos que tienen lugar durante la precipitación, éstos son más complejos cuando se utiliza lechada de cal por tratarse de un sistema heterogéneo sólido-líquido-sólido.

Una vez neutralizada la acidez de la lejía se inicia la precipitación de los iones cinc. La desaparición de oxhidrilos del medio desplaza el equilibrio entre el hidróxido cálcico y sus iones, de manera que el efecto final es análogo al que se obtendría si el hidróxido de calcio añadido en proporción estequiométrica respecto a la acidez del medio y al cinc presente en lejía, se encontrase en disolución.

El producto de solubilidad del hidróxido de calcio, es $K_{ps} = |\text{Ca}^{++}| |\text{OH}^-|^2 = 4 \cdot 10^{-5}$ y del hidróxido de cinc, $K_{ps} = |\text{Zn}^{++}| |\text{OH}^-|^2 = 5 \cdot 10^{-17}$. Así, pues, el hidróxido de calcio añadido en forma de suspensión se disuelve hasta que la relación $|\text{Zn}^{++}|/|\text{Ca}^{++}|$ se hace igual a $1,25 \cdot 10^{-12}$; a partir de este momento las concentraciones de las distintas especies iónicas satisfacen ambos productos de solubilidad y el hidróxido de calcio deja de disolverse.

No obstante, parte del hidróxido de calcio sólido puede acompañar al precipitado sin que se rebasen las proporciones estequiométricas, si la precipitación del hidróxido de cinc tuviera lugar con recubrimiento de las partículas de hidróxido cálcico que permanecen en suspensión, impidiendo la disolución de los núcleos de cal sobre los que se depositan.

La presencia de calcio en el precipitado debe evitarse con vistas a la etapa posterior electrolítica, pues al obtenerse el electrolito se formaría sulfato cálcico insoluble, que crearía problemas de tipo mecánico al cristalizar en las tuberías o en las propias cubas electrolíticas, entre otros.

V.2.3. CARBONATO SÓDICO + HIDRÓXIDO SÓDICO.

Se ha pensado en la posibilidad de utilizar mezclas de carbonato sódico y sosa para evitar el desprendimiento de anhídrido carbónico, como consecuencia de la acidez libre de la lejía, - desprendimiento que dificultaría y disminuiría la velocidad de la reacción; con la sosa se neutralizaría en parte la acidez de la lejía y el carbonato ejercería la acción precipitante.

De los tres agentes de precipitación empleados el carbonato es el de coste más elevado, pero su utilización se justifica por que aporta un anión que puede competir con el cloruro en la formación de hidroxisales.

Si se logra la sustitución del cloruro por el carbonato durante el paso intermedio de formación de la sal básica, pueden obtenerse precipitados libres de una de las impurezas más perjudiciales en el proceso electrolítico final.

Es un hecho ya estudiado la sustitución isomórfica de aniones tan dispares como sulfato y cloruro en la formación de las sales básicas. El grado de sustitución depende de las concentraciones relativas de los aniones en el momento en que se forma el compuesto, de la temperatura a la que se lleva a cabo la precipitación y de ciertas características de los aniones, como su tamaño y su carga. (40) (41) (42).

V.3. PRODUCTOS DE PRECIPITACION.

En el transcurso de la precipitación con álcalis de los metales divalentes, cuyos hidróxidos son insolubles, tiene lugar -dentro de un amplio intervalo en las condiciones de operación- la formación de hidroxisales sólidas.

Dada la presencia de iones cloruros en las lejías, en el presente caso, cabe suponer que la fase sólida resultante de la precipitación corresponda a una mezcla de hidróxido e hidroxiclورو.

Por otra parte, como bajo ciertas condiciones, el hidróxido precipitado puede perder agua transformándose en óxido de cinc, es de esperar la presencia de dicho compuesto en la mezcla antes indicada.

Así mismo, resulta razonable suponer la formación de carbonato básico de cinc cuando la precipitación se lleva a cabo con carbonato sódico como agente alcalino.

Con las suposiciones anteriormente anotadas se vió la conveniencia de llevar a cabo un estudio bibliográfico de los compuestos que constituyen los productos de precipitación: hidróxido de cinc, óxido de cinc e hidroxisales, en particular, el hidroxiclورو de cinc y el carbonato básico de cinc.

V.3.1. HIDROXIDO DE CINCO.

De acuerdo con la bibliografía, existen cinco formas cristalinas diferentes del hidróxido de cinc, designadas de acuerdo con

su estabilidad creciente, por α , β , γ , δ y ϵ , y una variedad amorfa. A la temperatura ordinaria sólo el hidróxido ϵ es estable en agua; las otras variedades evolucionan más o menos rápidamente a esta forma, siendo dichas transformaciones muy complejas (43).

La formación de cada hidróxido metaestable depende -entre otros factores- de la concentración de la sal de cinc y del álcali, del grado de sobresaturación de la disolución y de la velocidad de precipitación (44) (45).

El hidróxido amorfo se obtiene cuando se incorpora rápidamente una disolución alcalina poco concentrada sobre una solución de una sal de cinc. El precipitado, de naturaleza gelatinosa, está constituido por agregados de moléculas y cuando no existen impurezas es translúcido, de color azul celeste. En tanto el precipitado mantiene su textura esponjosa evoluciona en medio acuoso a óxido y a algo de hidróxido α . En medio alcalino se transforma a una mezcla de óxido y de hidróxido γ . Una vez que el precipitado está compacto, por ejemplo, después de filtrado, en presencia de agua pasa a la forma β y en medio alcalino a una mezcla de β y γ .

El hidróxido α , que se obtiene por precipitación incompleta de disoluciones muy diluidas de la sal, está constituido por cristales muy pequeños y mal formados. También se puede obtener como producto de la lixiviación de las hidroxisales.

El hidróxido α es muy inestable y se transforma en la forma estable. Posee una estructura hexagonal formada por capas ordenadas y desordenadas dispuestas alternativamente. El desorden resulta de la sustitución de grupos oxhidrilos por un anión extraño.

Existen dos variedades distintas de hidróxido β , designadas por β_1 y β_2 .

La forma β_2 se obtiene a partir del hidróxido amorfo en disoluciones de sosa 0,1 M con agitación.

Agregando a una disolución de sal de cinc un gran exceso de sosa se consigue la forma γ y simultáneamente el óxido. Asimismo, cuando se diluye rápidamente una disolución de cincato de concentración elevada aparecen cristales de dicha especie.

El hidróxido δ se obtiene dejando cristalizar lentamente una disolución sobresaturada de cincato de sodio. Este hidróxido se transforma muy rápidamente en hidróxido ϵ .

El hidróxido ϵ precipita cuando se diluye una disolución de cincato de sodio y se presenta en forma de pirámides dobles irregulares. Por transformación de la variedad δ se obtienen pirámides dobles muy bien formadas.

V.3.2. ÓXIDO DE CINCO.

El óxido de cinc existe en la naturaleza y se conoce con el nombre de cincita. El mineral contiene generalmente impurezas, siendo el óxido de manganeso la más frecuente y que le da un color que varía del negro al rojo. (43).

No obstante, se obtiene industrialmente según dos métodos: el indirecto y el directo. Con el primero se obtiene un óxido muy

puro y consiste en calentar cinc metálico hasta su punto de ebullición y oxidar los vapores con aire (46).

En el método directo el mineral de cinc, ya sea sulfuro, silicato ó carbonato, se mezcla con carbón y se alimenta a un horno en el que circula una corriente de aire. El calor de combustión es suficiente para reducir el mineral y volatilizar el cinc. Los vapores de cinc son oxidados por el oxígeno del aire dentro del horno. Este método es más económico; no obstante, tiene el inconveniente de no producir un óxido tan blanco como el indirecto.

En el laboratorio se obtiene a partir del hidróxido recién precipitado, por filtración y deshidratación por calentamiento.

Los cristales de óxido de cinc tienen, en general, forma de agujas, aunque puede presentarse bajo otras formas. En el cristal los átomos de cinc y oxígeno están dispuestos según un empacamiento hexagonal similar al de la wurtzita(47).

V.3.3. HIDROXISALES.

Estos compuestos se obtienen por precipitación incompleta con sosa de disoluciones de sales o por mezcla del óxido o del hidróxido sólido con soluciones salinas.

Existen dos tipos de hidroxisales: las simples y las mixtas. Las simples están constituidas por una sola especie catiónica y otra aniónica; en las mixtas, debido a sustituciones isomórficas parciales dentro de la red cristalina, se encuentran dos especies catiónicas o aniónicas (48) (49) (50).

Feitknecht y colaboradores han realizado amplio y sistemático estudio sobre las sales básicas, principalmente de los compuestos sencillos de metales bivalentes. Sobre las hidroxisales dobles, el profesor Gutiérrez Ríos y sus colaboradores del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de ésta Universidad ha llevado a cabo una extensa y profunda investigación (51) (52).

V.3.3.1. Hidroxiclорuro de cinc.

En 1830 Schindler atribuye al hidroxiclорuro de cinc la siguiente fórmula $3ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O$. Ephraim, posteriormente, lo formula con la siguiente composición $ZnO \cdot 3ZnCl_2 \cdot H_2O$ y Sordelli obtiene un compuesto de fórmula $11ZnO \cdot 2ZnCl_2$ (53).

Driot afirma que los cloruros básicos de cinc responden a dos compuestos bien definidos: $ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$, que se obtiene a partir de disoluciones muy concentradas de cloruro de cinc caliente y el $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ que se separa como producto sólido a partir de una disolución diluida de la misma sal. El compuesto rico en óxido, $4ZnO \cdot ZnCl_2 \cdot 6H_2O$, es muy estable, por lo que al no ser atacado por el agua puede ser aislado fácilmente. La sal más pobre en óxido, por el contrario, se lixivia, cambiando parte de su contenido en cloruro por agua. Driot obtiene las hidroxisales mezclando el óxido con la disolución de cloruro de cinc en caliente y enfriando.

Feitknecht confirma y amplía los resultados de Driot, estudia los límites de estabilidad de los compuestos obtenidos por precipitación incompleta de disoluciones salinas. Difiere en el contenido de agua; Feitknecht encuentra un mol de agua por cada mol de ZnO y afirma que ésta está enlazada en forma de oxhidrilos, por lo que se formulan como: $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ y $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$; no obstante, indica que puede existir más agua pero no químicamente enlazada, si no introducida en la red, como en las zeolitas (54).

Al $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ se le conoce como hidroxidocloruro II, existiendo, además, dos modificaciones: la IIa y la IIb, que difieren en el grado de ordenación de la red cristalina. La obtención de una u otra depende de la velocidad de precipitación, de la concentración y del grado de envejecimiento. Si la precipitación es rápida no tiene lugar la formación de un cristal perfecto, la red está mal ordenada y puede haber oxhidrilos ocupando las posiciones de los iones cloruros. Esto también depende de la concentración relativa de ambos en la zona en que se forma el cristal. Por un lento proceso de envejecimiento las formas inestables obtenidas inicialmente pasan a la estable, en la que la red está bien ordenada. (55).

La estructura es en láminas dobles formadas por capas alternadas de hidróxido y de sal y se puede considerar derivada del hidróxido de cinc.

El cinc presenta, en este compuesto, una doble coordinación; el 60% se distribuye en posiciones octaédricas y el 40% en tetraédricas. Por las distancias interatómicas para el cinc con enlace octaédrico se deduce que el enlace es de carácter predominantemente iónico, y covalente para el tetraédrico. Según Nowaski y Silvermann las capas compuestas se ordenan una sobre otra, unidas por puentes de hidrógeno o de hidrógeno-halógeno (56).

Estos dos autores dan las distancias de todos los enlaces en la red y se observa que, por ejemplo, el enlace Zn-Cl es mayor que el Zn-O, lo mismo acontece con el OH...Cl y OH...O y sugieren que la mayor estabilidad del $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en relación con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es debida a la mayor separación de las capas adyacentes en el primero, motivada por un tamaño mayor de los átomos de cloro.

García Martínez y Cano Ruiz por otra parte, investigando las propiedades de los hidroxidocloruros de metales pesados bivalentes

tes, entre ellos el hidroxiclорuro de cinc II observaron que el contenido de cationes en el producto recién precipitado es menor que en las muestras envejecidas y por tanto, también la densidad. (57).

Por estudio de los espectros de infrarrojos de las muestras, han advertido una banda de tensión de los grupos OH^- alrededor de los 3400 cm^{-1} y que la anchura es más o menos discreta, lo que indica que la asociación no es muy intensa.

Específicamente, para el compuesto de cinc, encontraron que tanto para el producto recién precipitado como para el envejecido, se trata de una única banda y su anchura es pequeña, lo que demuestra la existencia de un único tipo de unión de los oxhidrilos en la red.

V.3.3.2. Carbonato básico de cinc.

La acción de un carbonato sobre una disolución de una sal de cinc conduce casi siempre a la precipitación de una sal básica de composición variable.

Entre las composiciones que aparecen en la bibliografía se indican las siguientes:

- $7\text{ZnO} \cdot \text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; esta sal ha sido preparada por Schindler, tratando el sulfato de cinc con una disolución de bicarbonato a ebullición.
- $7\text{ZnO} \cdot 4\text{ZnCO}_3$, que se obtiene cuando se añade a una suspensión de óxido de cinc una disolución de carbonato de potasio.

No obstante, la sal más frecuente mencionada en la bibliografía es el $3\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCO}_3$, que según Mikusch, es el único compuesto definido, considerando que los otros que aparecen en la bibliografía no son más que mezclas de hidróxido y carbonato. (58).

Feitknecht estudió por difracción de rayos X este compuesto, deduciendo que tiene una estructura análoga a las restantes sales básicas de cinc, a base de capas alternadas de hidróxido y sal. Propone dos tipos de empaquetamiento. Designa como empaquetamiento I aquel en que a una capa de hidróxido le sigue una capa de sal, y empaquetamiento II, al que cada capa de hidróxido tiene a ambos lados una de sal, según:

hidróxido	hidróxido
sal	sal
hidróxido	sal
	hidróxido
<u>empaquetamiento I</u>	<u>empaquetamiento II</u>

Del análisis de difracción, concluye que el producto estudiado corresponde al tipo de empaquetamiento I, en el que la capa de hidróxido está compuesta por tres moléculas de hidróxido y la de carbonato por dos; así mismo indica que en la molécula el agua está fijada, como en el hidroxiclóruo, del mismo modo que en las zeolitas (59).

V.4. CALIDAD DEL ELECTROLITO: PUREZA DE LOS PRODUCTOS DE PRECIPITACION.

El valor del cinc en los mercados internacionales es comparativamente bajo, lo que determina que los beneficios del proceso hidrometalúrgico se muevan dentro de márgenes económicos muy es trechos, que provocan la necesidad de producir cinc de elevada pureza con el menor coste posible.

El coste de obtención de cinc electrolítico depende en primer lugar de la eficacia de la operación, medida ésta como la cantidad de cinc depositado con respecto al que teóricamente debe ra depositarse (60).

Los factores que afectan la eficacia de la electrólisis son: pureza del electrolito, tiempo de residencia, relación de cinc a ácido en el electrolito y temperatura de la disolución.

Dentro de los factores que disminuyen la eficacia y, por tanto, elevan el coste de fabricación del producto, sólamete se hará referencia al directamente relacionado con el tema del trabajo, es decir, la pureza del electrolito, que por otra parte constituye el factor de mayor importancia para la buena marcha del proceso.

Dentro de ciertos límites, se puede asegurar que con una disolución muy pura, la incidencia de los restantes factores en el rendimiento es inapreciable.

El efecto de las impurezas sobre la operación es variable y depende de la naturaleza de las mismas, pudiendo ir desde la obten ción de un producto que no reúna las características determinadas -

por las especificaciones, en cuanto a presencia de elementos extraños, hasta descensos en el rendimiento de la corriente, debidos a la existencia de reacciones secundarias o a variaciones en la conductividad del electrolito, que determinan un aumento de la resistencia del mismo al paso de la corriente, con el consecuente descenso en el rendimiento de la energía y con disipación de calor.

Los iones metálicos que actúan como impurezas catódicas se pueden dividir en cuatro grupos, de acuerdo con los efectos que provocan (10).

Dentro del primer grupo se colocan los metales que requieren para depositarse una tensión mayor que la del cinc, o sea, que son más electropositivos que el cinc. Dentro de esta clase está el sodio, potasio, aluminio, magnesio, etc. Estas impurezas no afectan la descarga normal y su presencia, si se encuentran en cantidades elevadas, modifica sólo la conductividad del electrolito, aumentando la resistencia al paso de la corriente.

En el segundo grupo se encuentran aquellos metales cuya tensión normal de descarga es menor que la del cinc y además la sobretensión del hidrógeno frente a ellos es superior a 0,65 voltios. Entre éstos se encuentran el cadmio y el plomo, que cuando están presentes se depositan junto con el cinc, impurificando el producto.

Dentro del tercer grupo están los metales más electronegativos que el cinc y que presentan una sobretensión de hidrógeno menor de 0,65 voltios, por lo que tienen la propiedad de ser solubles en el ácido sulfúrico de las cubas electrolíticas. Estos metales se depositan junto con el cinc, pero una vez depositados se redisuelven; su acción es perjudicial puesto que consumen energía que podría ser utilizada para la deposición del cinc. Dentro de este grupo se encuentran el hierro, el cobalto y el níquel.

El cuarto grupo lo constituyen los elementos que siendo más electronegativos que el cinc y cuya sobretensión de hidrógeno es menor que 0,65 voltios, no se disuelven en ácido sulfúrico; como ejemplos se pueden citar el cobre, el arsénico y el antimonio. Su presencia resulta más perjudicial porque no sólo se depositan con el cinc, impurificándolo, sino que crean puntos localizados en el cátodo, de baja sobretensión de hidrógeno, en los que se produce la descarga del mismo, dando lugar a pequeñas explosiones y a la consiguiente disminución del rendimiento de la corriente.

Existen otros elementos, como el calcio, que podrían en globarse dentro del primer grupo, los cuales no perturban la electrólisis en sí, sino que crean problemas de tipo mecánico, que ya se han comentado.

Entre los aniones, cuya presencia en el electrolito resulta nociva, cabe citar los cloruros y fluoruros. En el ánodo, los iones cloruro pasan a cloro y a ácido perclórico, dependiendo del potencial de oxidación en el mismo; ambos ejercen una acción corrosiva sobre el plomo anódico y sobre el que recubre las células electrolíticas, pasando a la solución y depositándose en el cátodo junto con el cinc.

La cantidad de plomo que pasa a la disolución depende del potencial de oxidación en el ánodo, los ánodos de plomo tienen un potencial de oxidación mayor que los ánodos de plomo y plata. Se puede decir que el plomo es la impureza más frecuente de las láminas de cinc electrolítico, por lo que su presencia en el electrolito debe controlarse de forma rigurosa, suele adicionarse dióxido de manganeso a la disolución, pues parece que disminuye la acción corrosiva de los iones cloruros sobre el plomo.

Las consideraciones indicadas en cuanto a las distintas impurezas que presentan efectos negativos en el proceso electrolítico, han de tenerse muy en cuenta a la hora de establecer los re

quisitos mínimos de calidad exigibles a los precipitados obtenidos, para que resulte posible su utilización como materia prima para la fabricación de cinc por electrólisis.

En este sentido, en el presente trabajo se ha considerado con especial interés el análisis del contenido en impurezas -fundamentalmente cloruros- de los productos sólidos obtenidos.

Dado que no fue posible encontrar especificaciones sobre los contenidos máximos tolerables de cada una de las impurezas en el electrolito; se presenta a continuación en la tabla V.3, la composición media de las disoluciones que la Electrolytic Zinc Co. of Australasia emplea para la obtención de cinc del 99,99% (37).

Tabla V.3.- Composición media del electrolito (Electrolytic Zinc Co. of Australasia).

	g/l		mg/l		mg/l
Zn	111,9	Co	9,4	Cl total.....	139
Mn	20,8	Cu	0,11	cloruro	99
Ca	0,44	Cd	1,6	clorato	--
Mg	1,77	Pb	0,07	perclorato..	40
Na	3,7	Al	0,44	F	0,1
K	1,36	Ni	0,2		
sulfato	219,6	Fe	0,1		

Por último, cabe señalar que otro aspecto importante en la electrólisis es la concentración en cinc del electrolito; el valor requerido depende de la densidad de corriente con que trabaje la planta.

En la tabla V.4 se exponen las condiciones de operación de plantas que, en la actualidad trabajan con densidades de corriente baja, media y alta.

Tabla V.4.- Condiciones de operación de plantas electrolíticas de cinc.

	Electrolitic Zinc Co of Australasia Ltd., Ridson, Tasmania	American Smelting and Refining Co., Corpus Christi Texas	Sullivan Mining Company Kellogg Idaho
<u>ELECTROLITO</u>			
Densidad	1,33	-	1,35
Concentración de Zn inicial (g/l)	110	172	215
Concentración de Zn del electrolito agotado (g/l)	46	56	-
Concentración final de sulfúrico (g/l)	100	200	22-27%
Temperatura °C	35	36	30-35
<u>CORRIENTE</u>			
Densidad de corriente (amp/dm ²)	3,23	5,46	10,75
Tensión (V)	3,55	3	3,4
Rendimiento	92-93	84,6	88-93
<u>ELECTRODOS</u>			
Anodo	Aleación Pb-Ag 0,01% Ag	Aleación Pb-Ag	Plomo
Cátodo	Chapas de Al ondulado	Chapas de Al ondulado	Planchas de aluminio

V.5. SEPARACION DEL PRECIPITADO FORMADO.

La separación de la fase sólida que resulta tras la etapa de precipitación, puede llevarse a cabo por sedimentación, filtración o una secuencia de ambas operaciones. El presente trabajo incluye el estudio de los aspectos fundamentales de cada una de las dos operaciones citadas, en relación con sus posibilidades de aplicación en el caso que nos ocupa (61).

A continuación se exponen brevemente los fundamentos teóricos de ambos procesos.

V.5.1. LA SEDIMENTACION.

Los estudios conjuntos de filtración y sedimentación permiten conocer ciertas características estructurales de los sólidos precipitados que resulta necesario tener en cuenta a la hora de realizar la separación de fases.

El tamaño de las partículas, la forma y flexibilidad de las mismas, las propiedades superficiales, interacciones partícula-partícula y partícula-disolvente, influyen en los movimientos de las partículas sólidas en el seno de un líquido (62)

Por otra parte, desde un punto de vista industrial, es un hecho experimental que la preconcentración de las suspensiones favorece la filtración de las mismas; puesto que, cuanto mayor es la velocidad de formación de la torta la resistencia de ésta es menor.

Si a lo anterior se suma el que, cuando el volúmen de filtrado es pequeño, el tiempo que se tarda en recogerlo resulta - también pequeño, se concluye que una preconcentración podría facilitar económicamente la operación industrial de separación de los sólidos precipitados.

El estudio de las características morfológicas y superficiales de las partículas y la conveniencia de preconcentrar la suspensión han conducido a la necesidad de estudiar la sedimentación como posible alternativa ó para su empleo previo a la filtración.

A escala industrial, la sedimentación se realiza normalmente en forma continua; en tanques cilíndricos a los que se alimenta constantemente la suspensión inicial y de los que se extrae, por la parte inferior, un loco concentrado con la ayuda de rastrillos giratorios, mientras que por la parte superior rebosa el líquido claro. En este caso, las distintas zonas permanecen estacionarias.

Para el cálculo de las dimensiones características de un sedimentador continuo, se tienen en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de sedimentación intermitente, ya que existen dos puntos en común entre ambos procesos.

- Relación entre la velocidad de los sólidos y su concentración.

- Correspondencia entre tiempos y concentraciones.

Considerando que la velocidad de sedimentación es únicamente función de la concentración local de materia sólida y admitiendo, por tanto, que en los sedimentadores la suspensión pasa por todas las concentraciones, desde la inicial hasta la de extracción; Coe y Clevenger propusieron un método para el cálculo de la superficie necesaria según: (65).

$$A = \frac{D_i - D_F}{C} \frac{1}{V_i}, \quad (7)$$

donde: A = Area necesaria para que decante 1 Tm/h de sólidos (m²).

D_i = Dilución inicial.

D_F = Dilución de extracción.

C = Concentración de la suspensión (Tm/m³).

V_i = Velocidad de decantación de una suspensión cuya dilución es D_i (m/h).

Aplicando esta fórmula para todos los valores de D_i comprendidos entre los de la alimentación y extracción se obtienen diferentes valores del área, siendo el mayor de ellos el mínimo necesario para la sedimentación de 1 Tm/h de sólido.

El método de Coe-Clevenger, que obliga a realizar un gran número de ensayos de decantación para cubrir todo el intervalo de concentraciones, ha sido mejorado por Kynch y Roberts.

Kynch y Roberts demuestran que es posible a partir de una sola curva de sedimentación, calcular la velocidad de sedimentación para todo el intervalo de concentraciones, desde la inicial a la final. (66)

Dicha velocidad viene dada por el valor de la tangente en cada punto a la curva de sedimentación (altura-tiempo). (67)

La concentración de suspensión que corresponde a cada velocidad se puede obtener fácilmente a partir del valor de la ordenada en el origen de la tangente en el punto correspondiente.

La experiencia demuestra que el valor del área más grande se obtiene en el punto de entrada a la zona de compresión o punto crítico.

Como puede resultar difícil encontrar el punto crítico en la curva de sedimentación, Roberts ha propuesto un método gráfico que permite su determinación de forma rápida (68) (69).

El método consiste en representar sobre una gráfica semi-logarítmica, los valores de $\lg (H-H_c)$ en función del tiempo.

Los puntos de la zona de compresión se alinean a partir del punto crítico según una línea recta. Por tanto, con una sola curva de sedimentación y una auxiliar, que permite determinar el punto crítico, se calcula el área mínima necesaria, dato fundamental en el diseño de un sedimentador industrial.

La altura correspondiente a las zonas de sedimentación y compresión se calcula a partir del volumen y el área (70).

No obstante, queda un capítulo que no se somete a cálculo, el correspondiente a la altura de la zona de clarificación -que se encuentra por encima de la alimentación- y la altura que supone la inclinación del fondo. Por estos dos conceptos, se suele dar una corrección de altura entre 1 y 2 m.

El volumen viene dado por la suma de los términos de corrección, volumen de sólidos y volumen de líquido.

$$V = V_{\text{correcciones}} + \frac{L_a C_a}{\rho_s} \theta_f + L_a C_a \int_0^{\theta_f} \frac{1}{C} d\theta, \quad (8)$$

siendo L_a = caudal de alimentación (m^3/h).

C_a = concentración de la alimentación (kg/m^3).

ρ_s = densidad del sólido (kg/m^3).

θ_f = tiempo que tarda la suspensión en alcanzar la concentración de salida (h).

V.5.2. LA FILTRACION.

Dependiendo de las condiciones de obtención, los precipitados presentan características muy diferentes en cuanto a constitución química, tamaño y forma de las partículas, estado superficial, y por tanto, manifestarán un comportamiento muy diferente a la hora de separar las fases sólida y líquida por filtración o sedimentación.

Otro de los objetivos de la presente memoria es la caracterización de los precipitados respecto a su separación del medio acuoso. En este sentido han de determinarse experimentalmente ciertas características del precipitado, necesarias para el cálculo de la instalación industrial.

Las propiedades de filtrabilidad están estrechamente relacionadas con las de los sólidos. Industrialmente conviene trabajar con partículas grandes, de tamaño uniforme e indeformables, de manera que la torta que se forma durante la filtración sea incompresible y el tamaño de los huecos que quedan entre partículas permita una velocidad adecuada del líquido. (71)

Durante la filtración, cualquiera que sea el tipo de filtro, los sólidos de la suspensión quedan retenidos en el aparato, sobre un medio filtrante, formando un lecho poroso, llamado torta, de espesor progresivamente creciente. A través de él circula de forma sinuosa y laminar el líquido, encontrando dos resistencias en serie: la resistencia que ofrece la torta, que aumenta con el espesor creciente de la misma y la resistencia del medio filtrante, que es importante en los primeros momentos de la filtración y que luego se hace despreciable frente a la resistencia que opone la torta. (70)

Los ensayos se realizaron a presión constante, es decir, con velocidades de filtración decrecientes, aplicando la ecuación de Carman al cálculo de la resistencia de la torta y del medio filtrante.

Carman estudia el problema de la filtración considerando que el régimen de flujo de filtrado a través de la torta es de carácter laminar, lo que permite aplicar la ecuación de Hagen-Poiseuille.

La velocidad de filtración depende de la diferencia de presiones entre la suspensión que llega a una de las caras de la superficie filtrante y el filtrado que la abandona por la otra cara, de las resistencias en serie que encuentra el líquido a su paso y de la viscosidad del filtrado.

Por analogía con la ley de Fourier, la velocidad de filtración se puede expresar por el cociente entre una fuerza impulsora partido por una resistencia:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{fuerza impulsora}}{\text{resistencia}}$$

resultando

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{d\theta} = \frac{\Delta P}{(R_T + R_f)} \quad (9)$$

donde

V = volúmen del filtrado (m^3).
 θ = tiempo en segundos (s).
 A = área total de la superficie filtrante (m^2).
 ΔP = diferencia de presión (N/m^2).
 R_t = resistencia de la torta ($m^{-1}s^{-1}$).
 R_f = resistencia del filtro (m^{-1}).
 μ = viscosidad (kg/m.s).

La resistencia que ofrece la torta al paso del filtrado es proporcional al espesor de la misma y, por tanto, al peso de - torta húmeda W , e inversamente proporcional al área del filtro. En consecuencia:

$$R_t = \alpha \frac{W}{A} \quad (10)$$

donde α es la resistencia específica media de la torta (m/kg)

La resistencia del medio filtrante es proporcional a su espesor L_0 , que es constante: (72)

$$R_f = \beta_0 L_0 = \beta \quad (11)$$

Sustituyendo (10) y (11) en la ecuación (9) se tiene:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{d\theta} = \frac{\Delta P}{(\alpha W/A + \beta)\mu} = \frac{\Lambda \Delta P}{\mu \alpha W + \mu \beta A} \quad (12)$$

Expresando el peso de la torta húmeda, W , en función del peso de torta seca, w , que deposita sobre el filtro la unidad de volúmen de líquido filtrante, se tiene:

$$\frac{dV}{d\theta} = \frac{\Delta P A^2}{\mu \omega V + \mu \beta A} \quad (13)$$

Examinando la ecuación, pueden extraerse las oportunas - consideraciones acerca de la influencia de las distintas variables en el proceso de filtración. A saber:

Respecto a la influencia de la concentración de la sus- pensión, se observa que la concentración en sólidos del líquido tur- bio no influye en la velocidad de filtración, pues si bien $dV/d\theta$ es inversamente proporcional a ω , despreciando la resistencia espe- cífica del medio filtrante, es cierto que tanto menor será el tiem- po -y por tanto la velocidad- necesario para filtrar cuanto menor sea el volúmen, V , de filtrado a obtener; por otra parte V es inver- samente proporcional a ω , por lo que suspensiones muy concentradas darán volúmenes de filtrado más pequeños y el producto de ambos tér- minos variará poco. Por este motivo la preconcentración de las sus- pensiones resulta ventajosa y es, además, un hecho experimental que cuanto mayor es la velocidad de formación de la torta, la resisten- cia específica de ésta es menor.

En cuanto a la velocidad de filtración por unidad de área filtrante, ésta resulta proporcional al área. Pero a su vez, cuando la filtración se realiza por cargas, cuanto mayor sea el área menor será el espesor de la torta y, por tanto, menor la resistencia. In- teresa un valor grande del área de la superficie filtrante, pues - ello reduce el tiempo necesario para la operación por doble motivo. No obstante, esto presenta una limitación, ya que el precio del fil- tro aumenta con la superficie de filtración, a lo que se suma el he- cho de que los filtros grandes resultan de difícil manejo, por la dificultad de recoger tortas de muy pequeño espesor. (61)

Despejando $d\theta$ de la ecuación de Carman para régimen de filtración a presión constante, se obtiene: (73)

$$d\theta = \frac{\mu\alpha\omega}{\Delta PA^2} v \, dv + \frac{\mu\beta}{\Delta PA} \, dv, \quad (14)$$

que integrada entre θ' , tiempo que tarda el sistema en alcanzar la diferencia de presión a la que se desea trabajar, y θ , momento en que finaliza el proceso de filtración, considerando que a un tiempo θ' habrá filtrado un volumen V' , por lo que los límites de integración serán, para el volumen, V' y V , se obtiene:

$$\frac{\theta - \theta'}{V - V'} = \frac{\mu\alpha\omega}{\Delta PA^2} (V + V') + \frac{\mu\beta}{\Delta PA} \quad (15)$$

La representación de $\theta - \theta' / V - V'$ frente a $V + V'$, corresponde a una recta de cuya pendiente se deduce el valor de la resistencia específica de la torta y de cuya ordenada en el origen se puede despejar el valor de la resistencia del medio filtrante, para una presión de trabajo determinada y una superficie constante.

Conocidos los valores de α y β la ecuación sirve para calcular las características de un filtro, siempre que la presión sea la misma. Si es distinta, es necesario conocer la forma de la función que relaciona la resistencia específica de la torta con la presión.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

VI.1. PLANTEAMIENTO Y ESQUEMA GENERAL DEL TRABAJO DE INVESTIGACION.

La experimentación se ha desarrollado en cuatro partes - bien diferenciadas, que son:

- Estudio de la etapa previa de separación del hierro con tenido en las lejías de cloruro de cinc, por oxiprecipitación utili zando H_2O_2 (que simula la oxidación industrial con aire, pág. 63) y NaOH. El objetivo fundamental de los ensayos llevados a cabo en esta fase se centra en la evaluación de las pérdidas de cinc que acompa ñan a la oxiprecipitación del hierro, así como la posible elimina ción de cadmio por arrastre.

- Recuperación del cinc por precipitación con álcalis, con vistas a establecer las condiciones de operación más favorables que hagan compatibles el máximo rendimiento de la recuperación, con una adecuada pureza del producto sólido que permita la preparación a - partir del mismo, de un electrolito que se ajuste a las especifica ciones exigidas para su utilización en la obtención de cinc electro lítico del 99,99%. Los álcalis ensayados en la precipitación han si do lejía de sosa, lechada de cal y una mezcla de disoluciones de car bonato e hidróxido sódico.

- Separación de la fase sólida resultante de la etapa an terior para lo que se han estudiado las posibilidades de la sedimen tación y filtración al respecto y su empleo secuencial.

- Análisis de la pureza de los precipitados obtenidos y estudio de las especies químicas presentes mediante difracción de Rayos X y análisis termogravimétrico. En cuanto a impurezas, el tra bajo se centra fundamentalmente en el análisis de cloruros, ya que su presencia resulta particularmente contraindicada para el proceso electrolítico final. El origen de la lejía de partida garantiza la ausencia de otras impurezas perjudiciales.

La figura VI.1. recoge el esquema general de la experimentación realizada.

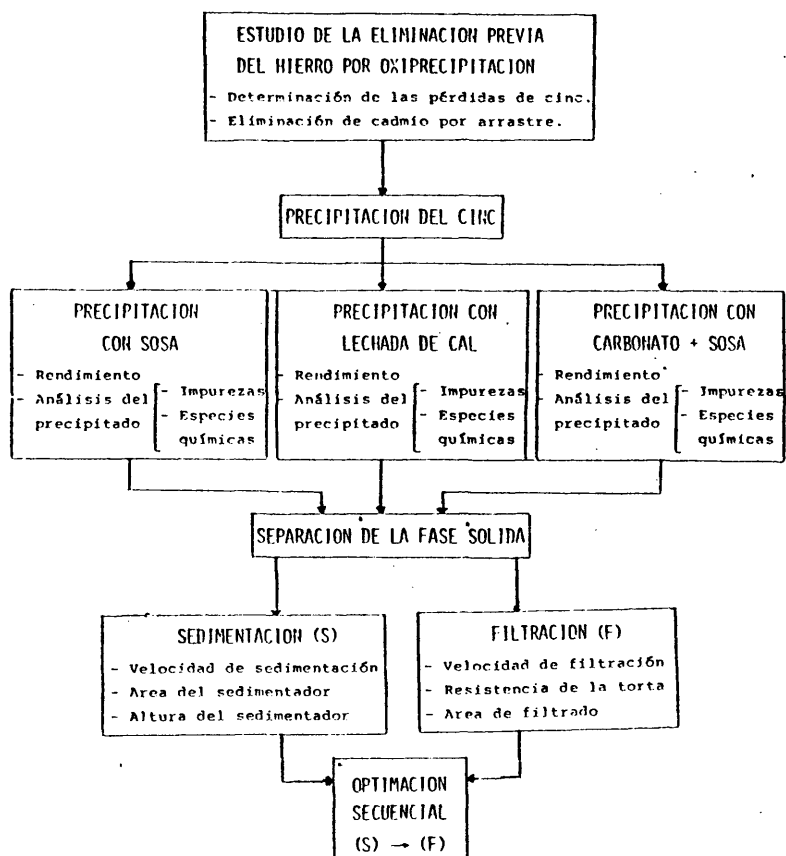


Figura VI.1.- Esquema general del trabajo experimental realizado.

VI.2. PREPARACION DE LAS LEJIAS DE PARTIDA.

Las lejías utilizadas en los ensayos de precipitación - se prepararon de acuerdo con los datos extraídos de la patente de invención nº 341841 "Procedimiento para la recuperación de metales no férreos de las piritas de hierro y minerales afines". de los Dres. S. Jiménez Gómez y J.M. Quincoces.

Según se deduce de dicha patente, la lejía tiene una com posi ción explícita de

Zn 11 g/l
Cl 12 g/l
Cd 0,8 mg/l

y deducida de

Fe(II).... 0,33 g/l

Por lo tanto, las lejías de partida se obtuvieron por di solu ción en agua de las cantidades correspondientes de cloruro de cinc, sulfato ferroso y sulfato de cadmio, ajustando posteriormen te el pH de la disolución entre 1,5 y 2, mediante ácido clorhídrico.

En los ensayos correspondientes al estudio de la etapa de precipitación del cinc, se prescindió del hierro y del cadmio en la preparación de las lejías, ya que el primero de ellos se eli mina de forma prácticamente total por oxiprecipitación previa, eta pa en la que además se arrastra parcialmente el cadmio, aunque, desde luego, no en grado suficiente..No obstante, dado que este elemento constituye una impureza fácilmente eliminable durante la etapa de acondicionamiento del electrolito, se prescinde de su in fluencia en el estudio de la precipitación del cinc.

VI.3. SEPARACION DEL HIERRO COMO ETAPA PREVIA.

Como ya se ha indicado, la primera etapa del procedimiento estudiado consiste en la eliminación previa del hierro, ya que, para la electrodeposición del cinc del 99,99% es necesario que la concentración del mismo en el electrolito no sea superior a 0,1 - mg/l.

En la lejía proveniente del tratamiento de intercambio iónico, dicha concentración alcanza el valor de 0,33 g/l, por tanto, es preciso reducir el contenido del mismo con anterioridad a la precipitación del cinc.

Para lograr este objetivo, se indicó en la parte teórica, como procedimiento más idóneo, la oxiprecipitación del hierro como oxihidróxido que tendría salida como pigmento (28).

La eliminación del hierro de acuerdo con su producto de solubilidad debe ser prácticamente total. No obstante, es probable que coprecipite con él algo de cinc, debido a la formación de las sales básicas. En dicha operación puede tener lugar una eliminación parcial de cadmio.

La coprecipitación provocaría unas pérdidas de cinc que determinarían una disminución del rendimiento global del proceso; por tanto, parece conveniente evaluar las posibles pérdidas de cinc en esta etapa.

La eliminación de hierro por oxiprecipitación requiere la oxidación previa del ión ferroso a férrico, la cual, en principio puede realizarse mediante cualquier oxidante. No obstante, por

razones económicas resulta preferida la oxidación con aire. Conviene destacar en este sentido que la cinética de la reacción de oxidación con aire es muy lenta a pH bajos, por lo que se han estudiado extensamente métodos que incrementan el contacto gas-líquido, y por tanto, favorecen la velocidad de oxidación. Entre ellos, cabe citar, la utilización de turboagitadores muy revolucionados y de eyectores líquido-gas (74).

Sin embargo, en los ensayos realizados, la oxidación del hierro ferroso se llevó a cabo con agua oxigenada, por razones de economía de tiempo y dado que los aspectos de interés en este caso, dentro de la etapa en cuestión, se limitan a la evaluación de las pérdidas de cinc y la eliminación parcial de cadmio por arrastre.

Seguidamente se precipitó con hidróxido sódico, manteniendo el pH próximo a 4, aunque sin rebasar dicho valor por debajo, a fin de lograr la eliminación del hierro en el grado requerido y - las condiciones más idóneas para la sedimentación, que de acuerdo con la bibliografía corresponden en cuanto a pH al valor antes indicado, fundamentalmente cuando se trabaja con lejías del tipo de las ensayadas.

Por otra parte, resulta conveniente que el pH no exceda este valor, ya que un aumento del mismo se traduce en un incremento de las pérdidas de cinc por precipitación conjunta del hidróxido cloruro correspondiente.

Se realizaron cuatro ensayos a los pH, 4,15; 4,20; 4,20 y 4,25 respectivamente, observándose que el hidróxido férrico se sedimentaba rápidamente en forma de copos pardos.

Se analizó el hierro antes y después del tratamiento oxiprecipitante. En el primer caso se utilizó el método de Zimmermann-Reinhardt, consistente en la valoración del ión ferroso por hidrovolumetría redox con permanganato, bajo ciertas condiciones (75).

El análisis del hierro después del tratamiento se realizó por el mismo método, previa concentración de la disolución.

No obstante, como la concentración de hierro después de la precipitación resulta muy baja, la presencia de cloruros produce una interferencia apreciable, por lo que resultó necesario el análisis por absorción atómica.

El aparato empleado fue un Perkin-Elmer modelo 303 y las condiciones instrumentales en que se llevaron a cabo los análisis de hierro fueron las siguientes:

Longitud de onda	248,2 nanómetros
Rendija	3
Intensidad de la fuente	28 mA
Flujo de aire	22 l/min.
Flujo de acetileno	4 l/min.
Amortiguación del ruido	2

Después de una serie de ensayos previos en los que se observó que las disoluciones problema tenían una concentración inferior al intervalo óptimo de trabajo del aparato -cuyo valor está -entre 2-20 p.p.m. de hierro- fue necesario agregar una cantidad conocida de una sal férrica.

La sal férrica utilizada fue el sulfato férrico amónico que también se empleó en la preparación de las disoluciones patrón.

La tabla VI.1. recoge los resultados obtenidos respecto a la separación del hierro.

Así mismo, con el fin de determinar las pérdidas de cinc, fue analizado dicho metal, antes y después del tratamiento oxiprecipitante, utilizando un método gravimétrico, precipitando con mercuriotiocianato amónico, cuya descripción puede verse en el apartado VI.4.2.2. Los resultados de los análisis están recogidos también en la tabla VI.1.

Conviene en este punto señalar que, además de la determinación del cinc y del hierro antes y después de la oxiprecipitación de este último, se realizó el análisis de cadmio utilizando el método de absorción atómica.

El objetivo de estos ensayos consiste en la determinación y evaluación de posibles fenómenos de arrastre del cadmio; si la cantidad de éste eliminada es suficiente se evitaría la etapa de cementación con cinc en polvo que es necesario realizar para situar la calidad del electrolito dentro de los límites exigidos.

Las condiciones empleadas en los análisis por absorción atómica, fueron en este caso las siguientes:

Longitud de onda	227,8 nanómetros
Rendija	4
Intensidad de la fuente	10 mA
Flujo de aire	20 l/min.
Flujo de acetileno	4 l/min.
Expansión de escala	1
Amortiguación del ruido	1

Los resultados del arrastre del cadmio en la oxiprecipitación del hierro, se muestran en la tabla VI.1.

Tabla VI.1.- Resultados experimentales de los análisis de la lejía antes y después de la oxiprecipitación del hierro.

Ensayo	E 1	E 2	E 3	E 4
pH	4,15	4,20	4,20	4,25
g/l de Fe antes del tratamiento	0,34	0,34	0,34	0,34
g/l de Fe después del tratamiento	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Rendimiento de la oxiprecipitación (%)	99,99	99,99	99,99	99,99
g/l de Zn antes del tratamiento	11,5346	11,5346	11,5346	11,5346
g/l de Zn después del tratamiento	10,9615	10,9542	10,7891	10,8296
Pérdidas de cinc (%)	4,97	5,03	6,46	6,11
mg/l de Cd antes del tratamiento	0,84	0,84	0,84	0,84
mg/l de Cd después del tratamiento	0,81	0,78	0,80	0,76
% de Cd arrastrado	3,57	7,14	4,76	9,52

De la tabla anterior se deducen tres conclusiones importantes:

- El tratamiento oxiprecipitante permite la eliminación prácticamente total del hierro, alcanzándose concentraciones inferiores al valor máximo admisible en el electrolito.

- Así mismo, cabe destacar que la oxiprecipitación del hierro a pH 4, produce unas pérdidas de cinc cuyo valor medio es de 5,64%, lo que sugiere el interés de considerar la posible recuperación del mismo.

A este fin caben dos posibilidades: En primer lugar, si el método de precipitación es continuo, puede considerarse la redisolución del precipitado en la lejía inicial, aprovechando la elevada acidez de la misma. Este procedimiento acumularía el hierrero en la lejía, con retenciones mayores de cinc.

Otra posibilidad consiste en aprovechar el carácter anfótero del hidróxido de cinc, tratar el precipitado de hidróxido férrico con un álcali hasta conseguir que todo el cinc retenido - pase a la forma de cincato soluble, que se recuperaría posteriormente de la disolución.

- Por último, respecto al cadmio, cabe señalar que la cantidad eliminada durante la oxiprecipitación del hierro no es suficiente para obviar el tratamiento de cementación con cinc en polvo del electrolito.

VI.4. PRECIPITACION DEL CINCO.

Tras la eliminación del hierro presente en las lejías, se procede a la recuperación del cinc por precipitación mediante agentes alcalinos. Para el estudio experimental, se seleccionaron tres: hidróxido sódico, por su elevado poder alcalinizante y solubilidad; hidróxido cálcico, por su bajo precio, y mezclas de carbonato e hidróxido sódicos, porque el carbonato aporta un anión capaz de competir con el cloruro en la formación de la hidroxisal correspondiente, por lo que cabe esperar un producto sólido de mayor calidad. Por otra parte, ninguno de estos tres agentes da lugar a la formación de aminocincatos solubles, compuestos que aparecen si se utiliza hidróxido amónico, con la consiguiente disminución del rendimiento.

El procedimiento experimental seguido en la recuperación del cinc de las lejías de elución, ha sido el mismo para los tres álcalis ensayados y se expone a continuación.

VI.4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El dispositivo experimental empleado en la precipitación consta de un reactor esférico de vidrio de tres litros de capacidad provisto de tapa con cinco bocas. La central para un agitador de paletas en forma de áncora y las restantes, una para el refrigerante de reflujo, otras dos, para realizar la medida del pH y de la temperatura y la quinta para agregar los reactivos y realizar la toma de muestras.

El reactor va sumergido en un baño termostático de agua con sal recubierto con parafina, con el fin de mantener constante y bajo control la temperatura en los diferentes ensayos.

La precipitación se llevó a cabo en todos los casos en forma discontinua. La adición del reactivo se efectuó siguiendo dos métodos distintos que en el trabajo se denominan directo e inverso; en el primer caso, se añade el agente precipitante sobre la lejía convenientemente agitada y en el segundo se procede al contrario. Como se verá más adelante, la precipitación por una y otra vías presenta ciertas diferencias.

Es un hecho conocido que la forma y distribución de las partículas que se obtienen por precipitación dependen entre otros factores, de la velocidad de adición del álcali.

Con velocidades de adición elevadas se obtienen formas más dispersas porque se favorece la velocidad de nucleación.

Si bien las formas dispersas no son deseables a la hora de separar los sólidos de la suspensión, teniendo en cuenta que resultan más fácilmente lixiviables que las formas cristalinas perfectas y, por tanto, dan sólidos más puros por reiterados lavados, se ha optado por velocidades de adición rápidas.

En el presente trabajo, el tiempo de adición se mantuvo constante en todos los ensayos igual a cinco minutos.

Antes de la mezcla, los reaccionantes eran calentados a la temperatura correspondiente a cada ensayo; el baño termostático tiene como única finalidad compensar las pérdidas de calor del sistema y mantener la temperatura constante.

El volumen de lejía empleada en cada precipitación, en el método directo fue de 1.500 cm^3 .

Tras la etapa de adición y mezcla de reaccionantes, el conjunto se mantenía en digestión, convenientemente agitado por espacio de períodos de tiempo variables.

Las muestras, una vez extraídas, se filtraban y lavaban repetidas veces con agua hasta reacción negativa de cloruros y los precipitados eran secados en estufa a 105°C. Tanto las condiciones de lavado como las de secado se mantuvieron constantes en todos los ensayos con objeto de asegurar que las variaciones de la composición del precipitado no se debían a la presencia de impurezas adsorbidas o a defectos de secado.

Los sólidos secos y el filtrado se analizaron cuantitativamente, determinándose la pureza del precipitado obtenido y calculándose a partir del cinc residual en las leñas madres el rendimiento en la recuperación del cinc.

VI.4.2. PRECIPITACION CON HIDROXIDO SODICO.

De la precipitación con hidróxido sódico conviene destacar como más importantes los cuatro puntos siguientes: Diseño y programación de experimentos, método de análisis, resultados experimentales e interpretación y discusión de los mismos.

VI.4.2.1. Diseño y programación de los experimentos.

La planificación de la experimentación con hidróxido de sodio se ha realizado según el método de diseño factorial estudiado inicialmente por Box y Wilson (76).

Dicho método supone un cambio radical con respecto al clásico, ya que reduce extraordinariamente el número de experimentos, al tiempo que suministra una mejor información sobre la influencia de las distintas variables.

El método de diseño factorial está basado en la hipótesis de que los resultados experimentales siguen una distribución normal, permitiendo desarrollar un modelo matemático que represente el fenómeno.

Esto se logra estadísticamente al reducir los resultados experimentales a una función de regresión que relaciona la variable dependiente con las variables independientes ensayadas, mediante la aplicación del análisis de regresión.

La aplicación del análisis de regresión se realiza en cuatro etapas:

- Selección de un modelo.
- Cálculo de los coeficientes.
- Estudio estadístico de que el modelo realmente representa el fenómeno.
- Optimización de la variable dependiente o variable respuesta.

El modelo matemático que relaciona las variables independientes con la respuesta es de tipo polinómico:

$$y = \bar{y} + \sum_i \lambda_i x_i + \sum_i B_i x_i^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j C_{ij} x_i x_j$$

En él, el término $\sum_i \lambda_i x_i$; representa la influencia lineal de las variables independientes, siendo λ_i una medida de dicha influencia, esto es, valores de λ_i próximos a cero indican una escasa significación en cuanto a la influencia de la variable en cuestión en el fenómeno. Por el contrario, valores elevados demuestran la importancia del efecto de la misma sobre la respuesta.

El término $\sum_i B_i x_i^2$ en la función, da el comportamiento cuadrático y permite la determinación rápida del óptimo. Valores pequeños de B_i indicarían que el fenómeno puede representarse mediante un modelo lineal.

Cuando las variables ensayadas son dos o más puede tener lugar un efecto de interacción mutua de las variables independientes, representado en el modelo por el término $\sum_{i \neq j} \sum_j C_{ij} x_i x_j$:

Dicha interacción significa que una variación de una de ellas (x_1) realizada a un nivel dado de la otra ($x_2=-1$), produce una respuesta distinta a la obtenida cuando se realiza la misma variación de la primera a otro nivel de la segunda ($x_2=+1$) (77).

La significación de una interacción debe establecerse estadísticamente para excluir la posibilidad de que la diferencia en la respuesta se deba al error experimental y no a una interacción real.

Obtenida la ecuación, para determinar el óptimo en cuanto a las condiciones de operación, basta calcular la primera derivada e igualar a cero. De esta forma se llega a un sistema de ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de x_i que maximizan o minimizan el valor de la variable dependiente, dualidad que se resuelve mediante la derivada segunda.

Las variables dependientes (Y) seleccionadas son rendimiento de la precipitación y contenido en cinc y en cloruros de los precipitados. En cuanto a las variables independientes (x_i), se ha estudiado la influencia de las siguientes:

- Temperatura-. El estudio de la temperatura está orientado a la posible influencia en las características tanto físicas como químicas del sólido, más que a un estudio de los aspectos cinéticos del proceso, ya que la precipitación de hidróxido insolubles tiene lugar muy rápidamente.

- pH-. La dependencia del rendimiento de la precipitación respecto al pH se discutió bajo un punto de vista teórico. Su influencia sobre el rendimiento y la pureza de los precipitados se estudia también en el programa experimental desarrollado.

- Tiempo de digestión -. Por la influencia de esta variable en los dos fenómenos que tienen lugar en la formación de una fase sólida: nucleación o formación de centros de cristalización y crecimiento de los cristales. La velocidad relativa de estos dos fenómenos es la que determina el tamaño medio de partícula obtenido.

Normalmente, la dispersión es grande cuando la velocidad de nucleación es elevada y la de crecimiento de cristal pequeña. - No obstante, por un fenómeno de envejecimiento tienden a formarse cristales más grandes y perfectos.

- Método de mezcla -. Como ya se ha indicado, los reactivos pueden mezclarse de forma directa o inversa; en la primera se añade el álcali sobre la lejía y en la segunda se invierte este orden.

La elección de esta variable está justificada desde el punto de vista teórico, ya que dependiendo de la concentración relativa de iones cloruros o oxhidrilos en las regiones donde tiene lugar la reacción, se favorece la formación de hidroxisal, o la del hidróxido.

- Concentración de la disolución de hidróxido sódico -, cuya inclusión en el programa experimental queda ampliamente justificada en estudio teórico precedente.

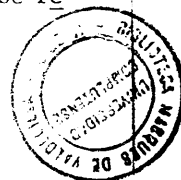
Los niveles y símbolos de las variables se recogen en la tabla VI.2.-

Tabla VI.2.- Variables, niveles y símbolos utilizados en la experimentación con hidróxido de sodio.

Variable	Símbolo	Nivel	Símbolo
Temperatura (°C)	x_1	25	-
		61'5	0
		98	+
pH	x_2	7	-
		8'5	0
		10	+
Método	x_3	Directo	-
		Adición conjunta	0
		Inverso	+
Concentración de NaOH (g/l)	x_4	30	-
		65	0
		100	+
Tiempo (min)	x_5	0	-
		30	0
		60	+

La programación de experimentos para calcular la influencia lineal (A_i) y la cuadrática cruzada (C_{ij}) de las distintas variables se expone en la Tabla VI.3. y corresponde a un diseño factorial a dos niveles y reducido a la mitad ($2^n/2=16$ experimentos, siendo n el número de variables).

La programación de experimentos para calcular la influencia cuadrática (B_i) de las variables y el error experimental se recogen en la tabla VI.4.



Las influencias cuadráticas estudiadas han sido las de la temperatura ($E_{1,17} - E_{1,24}$) y del pH ($E_{1,25} - E_{1,32}$), puesto que son las dos variables que presentan mayor influencia lineal.

VI.4.2.2. Métodos de análisis.

VI.4.2.2.1. *Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado.*

El análisis de cinc del precipitado se ha realizado de acuerdo con la Norma UNE 22128, con ligeras modificaciones. El método es gravimétrico y se fundamenta en que el mercurio-tiocianato amónico en presencia de cinc produce un precipitado blanco de mercuriotiocianato de cinc, de fórmula $Hg(SCN)_4Zn$, muy insoluble.

VI.4.2.2.2. *Determinación cuantitativa de cloruro en el precipitado.*

Los cloruros se determinaron por el método de Volhard, que tiene la ventaja de que puede emplearse en disoluciones ácidas. La determinación consiste en una hidrovolumetría por retroceso, en la cual los iones cloruros se precipitan con un exceso de solución valorada de nitrato de plata. El exceso de nitrato de plata se valora con una disolución de normalidad conocida de sulfocianuro potásico, utilizando alumbre férrico como indicador (78).

Debido a que el sulfocianuro de plata es menos soluble que el cloruro de plata, sería necesario separar el cloruro de plata por filtración y valorar, entonces, el filtrado y las aguas de lavado.

Existe una modificación del procedimiento, debida a Caldwell, que evita la filtración y que ha sido empleada en la par

te experimental, que consiste en añadir una pequeña cantidad de - nitrobenceno a la suspensión. Las partículas de cloruro de plata se recubren de una película de nitrobenceno líquido y quedan protegidas de la acción del tiocianato.

Schulek ha demostrado que para evitar la lentitud del - punto final debida a que los iones de plata son adsorbidos por el precipitado, se debe calentar la suspensión de cloruro de plata - con una disolución de nitrato potásico. El ión plata adsorbido es reemplazado por el ión potásico y de esta forma se obtiene un punto final pronunciado y exacto.

VI.4.2.2.3. Determinación cuantitativa de cinc en las aguas madres.

La determinación de cinc de las aguas madres se llevó a cabo de la misma forma que para el precipitado, una vez aciduladas con ácido sulfúrico hasta viraje del rojo de metilo (79).

VI.4.2.3. Resultados experimentales.

Los resultados obtenidos del rendimiento de la recuperación y del contenido de cinc y cloruros de los precipitados, de acuerdo con el diseño experimental, se exponen en las tablas VI.3 y VI.4.

Tabla VI.3. Resultados obtenidos para la determinación de las influencias lineales y cuadráticas cruzadas en la precipitación con hidróxido de sodio.

Exp.	Variables independientes					Variables dependientes		
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Rendimiento	Zn %	Cl %
E _{1,1}	+	+	+	+	+	99,07	80,00	0,11
E _{1,2}	-	-	+	+	+	94,37	62,24	9,00
E _{1,3}	-	+	-	+	+	100,00	58,14	9,99
E _{1,4}	+	-	-	+	+	98,15	66,13	2,93
E _{1,5}	-	+	+	-	+	99,96	67,18	3,45
E _{1,6}	+	-	+	-	+	97,51	71,01	1,31
E _{1,7}	+	+	-	-	+	98,08	79,78	0,30
E _{1,8}	-	-	-	-	+	97,34	61,15	8,11
E _{1,9}	-	+	+	+	-	99,27	64,99	4,98
E _{1,10}	+	-	+	+	-	97,46	67,71	1,95
E _{1,11}	+	+	-	+	-	98,05	78,99	0,25
E _{1,12}	-	-	-	+	-	94,23	61,33	8,31
E _{1,13}	+	+	+	-	-	96,77	79,15	0,14
E _{1,14}	-	-	+	-	-	96,20	61,39	8,79
E _{1,15}	-	+	-	-	-	100,00	60,14	9,01
E _{1,16}	+	-	-	-	-	98,30	64,51	4,75
$\frac{EY_{1,i}}{n}$						97,80	67,74	4,59

Tabla VI.4.- Resultados obtenidos para la determinación de las influencias cuadráticas y el error experimental.

Exp.	Variables independientes					Variables dependientes		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	Rendimiento	Zn %	Cl %
E _{1,17}	0	+	+	+	+	99,25	73,71	0,56
E _{1,18}	0	-	-	+	+	98,22	62,20	7,61
E _{1,19}	0	-	+	-	+	97,98	63,26	5,71
E _{1,20}	0	+	-	-	+	99,29	70,29	2,23
E _{1,21}	0	-	+	+	-	97,33	64,59	6,67
E _{1,22}	0	+	-	+	-	99,02	70,19	4,29
E _{1,23}	0	+	+	-	-	99,35	75,61	0,53
E _{1,24}	0	-	-	-	-	94,47	62,32	6,87
$\frac{\sum Y_{1,1}}{n}$						98,11	67,77	4,31
E _{1,25}	+	0	+	+	+	99,70	76,46	0,69
E _{1,26}	-	0	-	+	+	99,96	59,79	9,08
E _{1,27}	-	0	+	-	+	99,91	64,36	6,40
E _{1,28}	+	0	-	-	+	99,61	71,91	1,13
E _{1,29}	-	0	+	+	-	99,72	63,20	7,98
E _{1,30}	+	0	-	+	-	99,08	75,90	0,72
E _{1,31}	+	0	+	-	-	99,56	77,08	0,52
E _{1,32}	-	0	-	-	-	99,98	62,13	8,24
$\frac{\sum Y_{1,2}}{n}$						99,69	68,85	4,35
E _{1,33}	0	0	0	0	0	99,53	67,93	4,14
E _{1,34}	0	0	0	0	0	99,81	69,41	4,20
E _{1,35}	0	0	0	0	0	99,73	66,49	4,76
E _{1,36}	0	0	0	0	0	99,92	67,40	3,99
$\frac{\sum Y_{1,1}}{n}$						99,75	67,81	4,00

VI.4.2.4. Interpretación y discusión de los resultados

VI.4.2.4.1. Rendimiento de la precipitación.

En los resultados de la tabla VI.3 se observa que el rendimiento de la precipitación es, en general, muy elevado. El pH es la variable que presenta mayor influencia, puesto que al variar de 7 a 10 el rendimiento aumenta hasta tomar valores próximos al 100%. Los valores que se obtienen a pH = 7 son consecuencia de una precipitación incompleta.

La temperatura también determina variaciones en el rendimiento, seguramente debidas al efecto que tiene sobre el producto de solubilidad; sin embargo, la variación es pequeña. Los valores del rendimiento a 25°C resultan mayores que los obtenidos a 98°C.

La influencia de las restantes variables no aparece clara con la simple observación de la tabla. Dichas influencias quedarán establecidas con el estudio estadístico de los resultados que permite cuantificarlas.

VI.4.2.4.2. Contenido en cinc de los precipitados

Los resultados experimentales del contenido de cinc en los precipitados varían dentro de un intervalo amplio de valores - del 60% en el ensayo E_{1,15} al 80% en el E_{1,1}-. Esta variación, junto con la que experimenta el contenido de cloruros, permite suponer que los precipitados están constituidos por mezclas en distinta proporción de compuestos en cuya formulación el porcentaje en peso de cinc es diferente:

El precipitado obtenido en las condiciones determinadas por el ensayo E_{1,1} constituye óxido de cinc prácticamente puro,

mientras que el obtenido según E_{1,15} es una mezcla de hidroxicl_oruro e hidróxido de cinc.

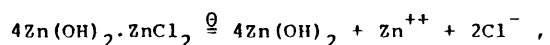
Las variables que más influyen en el contenido de cinc de los precipitados son la temperatura, pH y el método de mezcla de los reaccionantes. Cuando las variables toman los valores positivos (98°C, pH = 10 y método inverso) se obtienen los valores mayores del tanto por ciento de cinc, lo contrario acontece cuando toman los valores negativos.

No obstante, la influencia de las tres variables no es idéntica, parecería ser la temperatura la que determina variaciones mayores, seguida del pH y del método. En el tratamiento estadístico de los resultados dichas influencias quedarpan cuantificadas, así como, su sentido.

VI.4.2.4.3. Contenido en cloruro de los precipitados

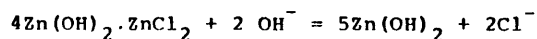
La presencia de cloruros se atribuye al hidroxicl_oruro de cinc estable que forma parte de los precipitados, descartándose la posibilidad de que el anión quedara retenido por fenómenos físicos, puesto que los precipitados fueron cuidadosamente lavados.

Del análisis de los resultados se desprende que tiene lugar un descenso del contenido de cloruros al aumentar la temperatura y el pH. El incremento de la primera favorecería la lixiviación de la hidroxisal, según:



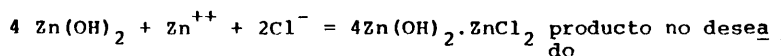
mientras que, la acción de la segunda se explicaría como el resultado de la sustitución progresiva de los iones cloruros por iones oxhidrilos dentro de la red cristalina, determinada por la progresiva alcalinización del medio. La reacción sería, por tanto, de

hidrólisis de la parte salina de la hidroxisal:



La forma de mezclar los reaccionantes ejerce, también, una influencia importante en la calidad de los productos por lo que resulta interesante discutir algunos aspectos desde el punto de vista cinético:

Si la formación de la hidroxisal tiene lugar mediante una reacción en paralelo, de tipo consecutiva-competitiva:



y, teniendo en cuenta que las dos reacciones son muy rápidas, la zona en que se llevará a cabo la primera reacción será la superficie de contacto de los reaccionantes que tendrá una concentración en Zn(OH)_2 mayor que el resto del fluido. Seguidamente tendrá lugar la difusión del producto formado. Si éste, al difundirse, encuentra un medio rico en iones oxhidrilos (método inverso) la segunda reacción no se llevará a cabo (80).

Sin embargo, cuando el movimiento se inicia hacia el interior de una zona rica en iones cinc y cloruros (método directo) tiene lugar la segunda reacción y, por tanto, la formación de la hidroxisal.

Ambas posibilidades se reflejan claramente en la figura VI.2. en la que están representadas, en ordenada, las concentraciones de las distintas especies química y en abscisa, la distancia al plano donde tiene lugar la reacción química.

Si se tiene en cuenta que en el método directo, el medio es rico en cloruro de cinc, el mismo estará representado en la figura por la zona izquierda al plano de reacción, mientras

que la parte derecha representará al método inverso.

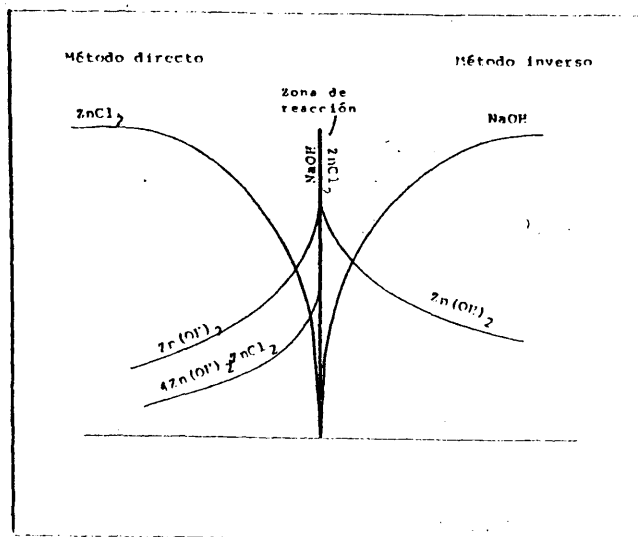


Figura VI.1.- Esquema de la influencia del método en la distribución de productos.

VI.4.2.4.4. Tratamiento estadístico de los resultados.

El tratamiento estadístico de los resultados permite cuantificar la influencia que las variables ejercen en el rendimiento de la precipitación y en la calidad de los productos obtenidos, así como desechar influencias que en realidad son debidas a errores experimentales o analíticos.

Las influencias lineales (A_1) se calculan haciendo la media de los resultados experimentales (pág. 78) mediante la expresión:

$$\lambda_i = \frac{\sum Y_{1,i}^+ - \sum Y_{1,i}^-}{2n},$$

siendo $\sum Y_{1,i}^+$, el sumatorio de los resultados experimentales cuando las variables están en el nivel superior (+) y $\sum Y_{1,i}^-$, cuando las mismas están en el nivel inferior (-). De esta forma se obtiene los valores de los coeficientes de las variables con influencia li neal; dichos valores se muestran en la tabla VI.5. (81).

Por igual procedimiento se pueden calcular los coeficientes de las variables con influencias cuadráticas cruzadas, C_{ij} , que están recogidas en la misma tabla.

En realidad la obtención de los coeficientes A_i y C_{ij} , resulta de aplicar la matriz operadora T a la matriz de resultados Y. Siendo T un operador definido como

$$T \equiv (X'X)^{-1} X',$$

el producto de la matriz de precisión $(X'X)^{-1}$ por la traspuesta X' .

La matriz de precisión, por otra parte, es la inversa del producto de la matriz traspuesta por la matriz de variables independientes.

En la tabla VI.5, por otra parte, se recogen los coeficientes de la variable temperatura con influencia cuadrática (B_i) que se calculan restando a la media global, la media de los resultados de los experimentos realizados con dicha variable a nivel ce ro.

Esta técnica resulta interesante ya que proporciona con el mínimo de experimentos el máximo de información sobre la influ-

encia de las distintas variables en el fenómeno estudiado, no solo en cuanto a la magnitud de la misma -mayor o menor valor del coeficiente correspondiente- sino también, en cuanto al sentido de dicha influencia (signo positivo o negativo). Así por ejemplo, un coeficiente de valor próximo a cero indica que la variable en cuestión no presenta una influencia significativa sobre la marcha del fenómeno estudiado, y dicha influencia será tanto más alta cuanto mayor sea el valor del coeficiente. En cuanto al signo, un coeficiente positivo indica un mismo sentido de variación para las variables independiente y respuesta consideradas.

Por tanto, con los coeficientes se pueden obtener las ecuaciones representativas, en principio, del fenómeno, y que son para el rendimiento de la precipitación y los tantos por ciento de cinc y cloruros las siguientes:

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Rend.}} = & 97,80 + 0,13x_1 + 1,10x_2 - 0,22x_3 - 0,22x_4 + 0,26x_5 + \\
 & 0,38x_1x_2 + 0,28x_1x_3 - 0,26x_1x_4 - 0,12x_1x_5 - 0,49x_2x_3 - \\
 & 0,26x_2x_4 + 0,12x_2x_5 + 0,19x_3x_4 - 0,06x_3x_5 + 1,00x_4x_5 - \\
 & 0,31x_1^2 - 1,89x_2^2 \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Zn } \%} = & 67,74 + 5,67x_1 + 3,31x_2 + 1,47x_3 - 0,30x_4 + 0,46x_5 - \\
 & 1,03x_1x_2 + 0,48x_1x_4 + 0,02x_1x_5 + 0,09x_2x_3 + 0,48x_2x_4 + \\
 & 0,12x_2x_5 + 0,19x_3x_4 - 0,11x_3x_5 + 0,06x_4x_5 - 0,03x_1^2 - \\
 & 1,11x_2^2 \quad (21)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Cl } \%} = & 4,59 - 3,12x_1 - 1,06x_2 - 0,87x_3 + 0,10x_4 - 0,19x_5 + \\
 & 2,76x_1x_2 - 0,41x_1x_3 + 0,10x_1x_4 + 0,36x_1x_5 + 0,32x_2x_3 + \\
 & 0,10x_2x_4 - 0,24x_2x_5 - 0,18x_3x_4 + 0,44x_3x_5 - 1,28x_4x_5 + \\
 & 0,28x_1^2 + 0,24x_2^2 \quad (22)
 \end{aligned}$$

Si estas ecuaciones fueran las definitivas para hallar el punto dentro del intervalo en que se han movido las variables, para el cual el rendimiento es máximo y se obtienen precipitados con máximo contenido de cinc y mínimo en cloruro, bastaría derivar e igualar a cero.

Tabla VI.5.- Determinación de las influencias lineales, cuadráticas cruzadas y de los efectos de curvatura de las distintas variables.

Influencia	Rendimiento	Zn %	Cl %
A ₁	0,13	5,67	-3,12
AA ₂	1,10	3,31	-1,06
A ₃	-0,22	1,47	-0,87
A ₄	-0,22	-0,30	0,10
A ₅	0,26	0,46	-0,19
C _{1,2}	0,38	-1,03	2,76
C _{1,3}	0,28	0	-0,41
C _{1,4}	-0,26	0,48	0,10
C _{1,5}	-0,12	0,02	0,36
C _{2,3}	-0,49	0,09	0,32
C _{2,4}	-0,26	0,48	0,10
C _{2,5}	0,12	0,12	-0,24
C _{3,4}	0,19	0,19	-0,18
C _{3,5}	-0,06	-0,11	0,42
C _{4,5}	1,00	0,06	-0,28
B ₁	-0,31	-0,03	0,28
B ₂	-1,89	-1,11	0,24

Operando de esta forma se obtendrían cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas para cada uno de las tres variables dependientes, que, resueltas, proporcionarían los valores de las variables independientes que hacen cero la ecuación derivada. Para determinar si se trata de un máximo o un mínimo sería necesario calcular la derivada segunda.

No obstante, previo a este paso resulta necesario efectuar un cálculo riguroso del error para descartar influencias inexistentes que presentan valores no nulos de los coeficientes correspondientes debido a los errores experimentales (82).

Para discernir entre las influencias reales y las debidas al error experimental se han calculado los valores de:

$$\pm \frac{t \cdot s_p}{\sqrt{n/4}} ,$$

para las influencias lineales y cuadráticas cruzadas y los de:

$$\pm t \cdot s_p \sqrt{1/n' - 1/c} ,$$

para las cuadráticas, de forma que si el intervalo,

$$\text{Influencia} \pm \frac{t \cdot s_p}{\sqrt{n/4}} ,$$

o bien

$$\text{Influencia} \pm t \cdot s_p \sqrt{1/n' - 1/c} ,$$

comprende el cero, dicha influencia no resulta significativa.

En las expresiones anteriores, s_p representa la dispersión ponderada, t la "t" de Student para un nivel de confianza de

terminado (se ha tomado el 95 %), n y n' el número de ensayos correspondientes a cada diseño y c el número de ensayos replicados.

El cálculo de la dispersión ponderada se ha llevado a cabo con dos datos: S_r , dispersión que resulta de los experimentos replicados -4 ensayos con las variables a nivel cero- y el valor medio, \bar{S} , obtenido como a continuación se indica.

Si en el diseño de la tabla VI.3 se eliminan las variables que presentan menor influencia lineal, resulta un nuevo diseño en el que cada experimento está repetido dos veces; por tanto, hallando la media de las dispersiones de cada dos ensayos se obtiene el valor de \bar{S} .

De acuerdo con los resultados de la tabla VI.5, se observa que las variables con menor influencia lineal son concentración del hidróxido de sodio y tiempo de digestión (x_4 y x_5). Si se eliminan resulta un diseño en el que el ensayo $E_{1,1}$ es réplica del $E_{1,5}$; se calcula la dispersión de los resultados correspondientes y se obtienen ocho valores cuya media es \bar{S} . Las dispersiones medias para el rendimiento y los tantos por ciento de cinc y cloruros del precipitado se recogen en la tabla VI.6.

	$E_{1,1}E_{1,5}$	$E_{1,2}E_{1,6}$	$E_{1,3}E_{1,7}$	$E_{1,4}E_{1,8}$	$E_{1,9}E_{1,13}$	$E_{1,10}E_{1,14}$	$E_{1,11}E_{1,15}$	$E_{1,12}E_{1,16}$	\bar{S}	
Rend	\bar{x}	99,52	95,94	99,04	97,75	98,02	96,83	99,03	96,27	1,46
	S	0,63	2,22	1,36	0,57	1,77	0,89	1,38	2,88	
Zn %		$E_{1,1}E_{1,13}$	$E_{1,2}E_{1,14}$	$E_{1,3}E_{1,15}$	$E_{1,4}E_{1,16}$	$E_{1,5}E_{1,9}$	$E_{1,6}E_{1,10}$	$E_{1,7}E_{1,11}$	$E_{1,8}E_{1,12}$	
	\bar{x}	79,58	61,82	59,14	65,32	66,09	69,36	79,39	61,24	1,04
Cl %	S	0,60	0,60	1,41	1,15	1,55	2,33	0,56	0,13	
	\bar{x}	0,13	8,90	9,50	3,84	4,22	1,63	0,28	8,21	0,48
Cl %	S	0,02	0,15	0,69	1,29	1,08	0,45	0,04	0,14	

Tabla VI.6.- Estimación de la dispersión media \bar{S} , a partir de los datos del diseño factorial.

	\bar{S}	S_r	S_p	t_{95}^{15}	n	$\pm \frac{t.S_p}{\sqrt{n/4}}$	n'	C	$t.S_p \sqrt{1/n'-1/C}$
Rend.	1,46	0,16	1,03	2,131	16	1,09	8	4	1,34
Zn %	1,04	1,22	1,10	2,131	16	1,17	8	4	1,44
Cl %	0,48	0,34	0,43	2,131	16	0,46	8	4	0,56

Tabla VI.7.- Valores de la dispersión ponderada y de los intervalos, para un nivel de confianza del 95%.

La tabla VI.7 recoge las dispersiones calculadas para la repetición de los puntos centrales S_r y las dispersiones ponderadas S_p . En la misma tabla se resumen los valores de los intervalos aceptados para las influencias lineales y cuadráticas cruzadas y para las cuadráticas (83) (84).

Eliminando de las ecuaciones (20), (21) y (22) aquellos efectos lineales y cuadráticos cruzados cuyo intervalo Influencia $\pm t.S_p/\sqrt{n/4}$ incluya el valor cero y descartando los efectos cuadráticos que de acuerdo con el intervalo Influencia $\pm t.S_p\sqrt{1/n'-1/C}$ también, incluya dicho valor, se obtienen las ecuaciones definitivas:

$$Y_{\text{Rend.}} = 97,80 + 1,10x_2 - 1,89x_2^2 \quad (23)$$

$$Y_{\text{Zn \%}} = 67,74 + 5,67x_1 + 3,31x_2 + 1,47x_3 \quad (24)$$

$$Y_{\text{Cl \%}} = 4,59 - 3,12x_1 - 1,06x_2 - 0,87x_3 + 2,76x_1x_2 \quad (25)$$

Antes de obtener las condiciones óptimas de precipitación se analizarán las ecuaciones en relación con el efecto que las distintas variables tienen en cada uno de los valores de Y .

El pH es la única variable que tiene influencia en el rendimiento de la precipitación; el término lineal es positivo y su coeficiente vale 1,1, lo que indica que trabajar a pH 10 aumenta el rendimiento en 1,1 respecto a su valor medio, en cambio, hacerlo a pH 7 supone un descenso de igual magnitud sobre el valor medio. La ecuación presenta efecto de curvatura y el coeficiente negativo señala la existencia de un máximo, que permitirá optimar el valor de la variable independiente.

Respecto al tanto por ciento de cinc de los precipitados, la segunda ecuación demuestra la influencia de tres variables: temperatura, pH y método. Los tres coeficientes son positivos aunque con distinto valor numérico. El mayor aumento del contenido de cinc tiene lugar para un aumento de la temperatura.

Como ya se indicó, la temperatura favorece la lixiviación de la hidroxisal y, también, acelera la transformación espontánea del hidróxido en óxido. La suma de ambos efectos es causa de una influencia tan importante.

Las mismas variables que influyen en el contenido de cinc de los precipitados lo hacen en el porcentaje de cloruros, aunque su efecto es diferente por tener diferente signo los coeficientes. En este caso, un aumento de la temperatura disminuye el tanto por ciento de cloruro.

Que las tres variables integren ambas ecuaciones es la manifestación del mismo fenómeno: la transformación de la hidroxisal en oxihidróxido aumenta el contenido de cinc y disminuye el de cloruros.

En la ecuación (25) aparece, no obstante, un nuevo término, una influencia cuadrática cruzada que señala la interacción de las variables pH y temperatura. El término tiene significado sólo para los valores negativos de ambas (pH=7 y 25°C) que representan las condiciones idóneas de obtención de la hidroxisal.

De las tres ecuaciones, solamente la primera presenta efecto de curvatura que viene dado por el término de segundo grado y que permite calcular el valor óptimo de la variable. Para hallar dicho valor basta con igualar a cero la primera derivada:

$$\frac{dY}{dx_2} = 1'10 - 3'78 x_2 = 0 \quad x_2 = 0'29$$

El valor 0'29 de la variable x_2 equivale a un valor del pH=8'94, para el cual se obtiene el máximo rendimiento de la recuperación de cinc, de acuerdo con el modelo matemático aplicado.

La tercera ecuación, por otra parte, permite conocer las condiciones de precipitación en las que se obtienen los sólidos con menor contenido de cloruros. Derivando dicha ecuación respecto a x_1 y a x_2 e igualando a cero se calcula el vapor que deben tomar las variables para conseguir precipitados muy puros:

$$- 3'12 + 2'76 x_2 = 0$$

$$- 1'06 + 2'76 x_1 = 0$$

Los resultados que se obtiene son $x_1=0'38$ y $x_2=1'13$. El valor de la segunda variable sale fuera del intervalo estudiado - por lo que se tomará como válido el más próximo a dicho intervalo, $x_2=1$. El modelo matemático aconseja trabajar, por tanto, a 75°C y pH=10.

VI.4.3.- PRECIPITACION CON HIDROXIDO CALCICO

La precipitación con hidróxido cálcico se llevó a cabo en las mismas condiciones descritas para la precipitación con hidróxido de sodio. No obstante, se han introducido modificaciones en las variables estudiadas y en el diseño, las cuales quedan reflejadas en el apartado siguiente.

VI.4.3.1.- Diseño y programación de experimentos.

El cambio de agente precipitante determina la elección de variables distintas a las estudiadas con hidróxido sódico. La pequeña solubilidad del hidróxido cálcico impone la necesidad de emplear lechada de cal en la precipitación y las exigencias de pureza de los precipitados obliga a analizar el contenido en calcio de los mismos.

Por tanto, en este caso, las variables dependientes seleccionadas han sido los tantos por ciento de cinc, cloruro y calcio de los sólidos obtenidos.

Por otra parte, se han elegido cuatro variables independientes, con las que se pueden realizar un diseño factorial completo sin que resulte excesivo el número de experimentos ($2^4 = 16$ experimentos).

Las variables independientes cuya influencia se ha estudiado son:

- Diámetro de partícula.- El diámetro de partícula de la cal se ha seleccionado por la estrecha relación que guarda con la velocidad de disolución y, por tanto, de reacción, debido a la varia ción de la superficie de contacto. La velocidad de disolución de la lechada de cal, utilizada como precipitante, dependerá de la super ficie de contacto entre ésta y la lejía de cloruro de cinc; dicha superficie es función fundamentalmente del diámetro de partícula.

- Temperatura.- El estudio de la temperatura tiene, en es te caso, idéntico significado que en la precipitación con hidróxido sódico, que es el determinar su incidencia en las características de los sólidos obtenidos, tanto físicas como químicas.

- Método de mezcla.- Esta variable ha sido estudiada en la precipitación con sosa y su justificación ha sido, entonces, am pliamente analizada.

- Tiempo de digestión.- Si bien en la experimentación con hidróxido sódico no se observó con claridad la influencia del tiem po de digestión ni en el rendimiento ni en la pureza de los precipi tados, en este caso, por tratarse de una reacción sólido-líquido-só lido, puede convertirse en una variable importante, dependiendo de la velocidad de disolución y disociación de la lechada.

No se ha considerado en este caso la influencia del pH - por haberse empleado en todos los ensayos la cantidad de cal este qui ométricamente necesaria para neutralizar la acidez de las lejías y precipitar el cinc disuelto en las mismas. La adición de una can tidad de cal inferior a la estequiométrica supone una disminución del rendimiento de precipitación, en tanto que el empleo de canti dades superiores se traduce en una impurificación excesiva de los precipitados por calcio.

En el cálculo de hidróxido cálcico necesario estequiométricamente se ha tenido en cuenta el contenido en cal químicamente activa del mismo, resultado del análisis correspondiente.

Los niveles ensayados de las variables, así como la simbología empleada se recogen en la tabla VI.8. Respecto al diámetro de partícula, en la tabla figura el valor medio correspondiente al intervalo de tamaños obtenido por tamizado.

Tabla VI.8.- Variables, niveles y símbolos utilizados en la experimentación con lechada de cal.

Variable	Símbolo	Nivel	Símbolo
Diámetro de partículas (μ)	x ₁	53	-
		90	0
		126	+
Temperatura (°C)	x ₂	25	-
		61,5	0
		98	+
Método	x ₃	Inverso	-
		Adición conjunta	0
		Directo	+
Tiempo (min)	x ₄	0	-
		30	0
		60	+

La forma de realizar la mezcla de los reaccionantes es una variable cualitativa, no obstante, como se le puede asignar tres valores: el de -1, cuando se añade la lejía sobre la lechada de cal; el de 0, cuando se agregan los dos reactivos a la vez; y el de +1, cuando se añade la lechada de cal sobre la lejía; se convierte en realidad, en variable cuantitativa aunque discontinua. O sea, que al obtener la ecuación respuesta, el término correspondiente a x_3 no será válido en todo el intervalo ensayado, sino solamente en los tres puntos experimentados.

La programación de experimentos para calcular la influencia lineal y la cuadrática cruzada de las distintas variables, se expone en la tabla VI.10 y corresponde a un diseño completo a dos niveles ($2^n=16$ experimentos, siendo n el número de variables).

La programación de experimentos para calcular la influencia cuadrática de las variables ($F_{2,17}-F_{2,24}$), así como el error experimental ($F_{2,24}-E_{2,28}$), se recogen en las tablas VI.11.

En realidad, la única influencia cuadrática estudiada ha sido la temperatura debido a que tras la realización de la tanda de ensayos correspondientes al primer cuadro de diseño, se observó que era la variable de mayor peso, y por tanto, la que podía presentar influencia cuadrática.

Para la ejecución del cuadro de la tabla VI.11, se fijó la temperatura en el nivel medio y se confeccionó el diseño con las restantes variables.

Para el posterior cálculo del error experimental, se realizó la réplica de los ensayos con las variables a nivel cero.

VI.4.3.2. Métodos de análisis.

VI.4.3.2.1. Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado y en las aguas madres.

La determinación de cinc, para el cálculo del rendimiento de la precipitación y para la obtención del contenido del mismo en los precipitados, se llevó a cabo según el procedimiento indicado en los apartados VI.4.2.2.3. y VI.4.2.2.1.

No obstante, como los precipitados y las lejías madres - contenían iones calcio, se formaba al enfriarse un precipitado de sulfato de calcio que era necesario eliminar antes de precipitar el cinc.

Después de una serie de ensayos preliminares, se comprobó que al filtrar el sulfato cálcico quedaba retenido algo de cinc.

Para soslayar este inconveniente, se evitó la formación de sulfato cálcico, acidulando con clorhídrico en vez de con sulfúrico y se comprobó que el cambio de ácido no afectaba a la determinación de cinc con mercuriotiocianato.

VI.4.3.2.2. Determinación cuantitativa de cloruro de los precipitados.

El contenido de cloruros de los sólidos se realizó en forma idéntica a la descrita en el apartado VI.4.2.2.2.

VI.4.3.2.3. *Determinación cuantitativa de calcio de los precipitados.*

El calcio se valoró con AEDT en medio fuertemente alcalino, utilizando una solución de negro de eriocromo como indicador (85).

Puesto que el cinc también se puede determinar por complejometría, se pensó que el consumo final de AEDT podría proporcionar la suma de los contenidos de calcio y cinc. Por tanto, para el cálculo del tanto por ciento de calcio bastaría deducir el porcentaje de cinc hallado previamente por el método gravimétrico.

No obstante, después de una serie de valoraciones con soluciones patrón de diferentes concentraciones relativas de calcio y cinc, se observó que la determinación conjunta de ambos cationes con AEDT solo es cuantitativa cuando la concentración de uno de ellos es muy pequeña respecto a la de la otra.

Para concentraciones similares se forman complejos dobles que dan contenidos totales menores de ambos cationes.

Por tanto, hubo de eliminarse el cinc para poder realizar una valoración correcta del calcio. La separación se hizo precipitándole con sulfuro sódico en medio neutro o alcalino, analizando posteriormente el calcio en el filtrado.

VI.4.3.2.4. Determinación del contenido de cal químicamente activa del reactivo precipitante.

El empleo de hidróxido cálcico como agente precipitante, impone la determinación experimental de cal químicamente activa en el mismo (82).

La conveniencia de realizar dicha determinación surgió - como resultado de una experimentación llevada a cabo por el método clásico, en la que se observó que para alcanzar un pH en él que el rendimiento de la precipitación fuera elevado, era necesario emplear cantidades de hidróxido muy superiores a la estequiométrica. Consecuencia de ello, los precipitados tenían elevadísimas cantidades de calcio.

El hecho de que la cal se obtenga por calcinación de la caliza trae como consecuencia que contenga como impurezas carbonato cálcico y silicatos de calcio y aluminio o magnesio. El primero, como resultado de una calcinación defectuosa o porque la cal hidratada expuesta al aire se carbonata y el segundo, porque a temperaturas elevadas la sílice reacciona con los óxidos formando silicatos que no constituyen materia activa para la precipitación.

VI.4.3.3. Resultados experimentales.

Los resultados obtenidos en cuanto al rendimiento de la recuperación, y el contenido en cinc, calcio y cloruros de los precipitados, de acuerdo con el diseño experimental propuesto, se muestran en las tablas VI.9 , VI.10y VI.11.-

Tabla VI.9.- Rendimiento de la precipitación con lechada de cal.

Tamaño de partícula (μ)	Temperatura (°C)	Método	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
53	25	Directo	0	99,06
			10	99,98
			20	99,99
		Inverso	0	100,00
			10	99,99
			20	100,00
	61,5	Directo	0	99,95
			10	99,99
			20	100,00
		Inverso	0	99,98
			10	99,98
			20	99,99
	98	Directo	0	99,97
			10	99,97
			20	99,95
		Inverso	0	99,96
			10	99,96
			20	99,96
126	25	Directo	0	99,48
			10	99,99
			20	99,98
		Inverso	0	99,99
			10	99,98
			20	99,99
	61,5	Directo	0	99,81
			10	99,84
			20	99,98
		Inverso	0	99,99
			10	99,98
			20	99,99
	98	Directo	0	99,73
			10	99,97
			20	99,96
		Inverso	0	99,96
			10	99,95
			20	99,95

Tabla VI. 10.- Resultados obtenidos para la determinación de las influencias lineales y cuadráticas cruzadas en la precipitación con lechada de cal.

Exp.	Variables independientes				Variables dependientes		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Zn %	Cl %	Ca %
E _{2,1}	+	+	+	+	47,93	2,20	13,63
E _{2,2}	-	+	+	+	46,64	1,99	13,19
E _{2,3}	+	-	+	+	38,83	3,19	16,69
E _{2,4}	-	-	+	+	37,25	2,94	16,54
E _{2,5}	+	+	-	+	47,40	1,60	13,29
E _{2,6}	-	+	-	+	47,32	1,26	12,81
E _{2,7}	+	-	-	+	39,94	2,50	15,96
E _{2,8}	-	-	-	+	39,03	2,13	15,61
E _{2,9}	+	+	+	-	40,10	7,78	16,59
E _{2,10}	-	+	+	-	43,10	2,22	15,62
E _{2,11}	+	-	+	-	24,86	13,39	17,97
E _{2,12}	-	-	+	-	28,02	7,88	17,46
E _{2,13}	+	+	-	-	50,49	2,00	14,60
E _{2,14}	-	+	-	-	53,49	0,94	13,37
E _{2,15}	+	-	-	-	35,46	7,68	16,60
E _{2,16}	-	-	-	-	39,11	1,97	15,13
$\frac{\sum Y_{2,i}}{n}$					41,19	3,85	15,32

Tabla VI. 11.- Resultados obtenidos para la determinación de las influencias cuadráticas y del error experimental.

Exp.	Variables independientes				Variables dependientes		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Zn %	Cl %	Ca %
E _{2,17}	+	0	+	+	40,28	3,31	15,43
E _{2,18}	-	0	+	+	40,76	2,41	14,96
E _{2,19}	+	0	-	+	41,13	2,01	15,42
E _{2,20}	-	0	-	+	41,03	2,15	14,59
E _{2,21}	+	0	+	-	34,01	10,51	17,34
E _{2,22}	-	0	+	-	37,57	5,56	16,78
E _{2,23}	+	0	-	-	44,49	5,38	15,76
E _{2,24}	-	0	-	-	47,31	1,47	14,84
$\frac{\Sigma Y_{2,2}}{n}$					40,89	4,10	15,64
E _{2,25}	0	0	0	0	42,02	1,38	13,76
E _{2,26}	0	0	0	0	38,90	1,12	13,88
E _{2,27}	0	0	0	0	41,57	1,51	14,63
E _{2,28}	0	0	0	0	40,39	0,99	13,01
$\frac{\Sigma Y_{2,1}}{n}$					40,72	1,25	13,82

VI.4.3.4.- Interpretación y discusión de resultados.

VI.4.3.4.1.- Rendimiento de la precipitación.

Respecto al rendimiento de la precipitación, de los resultados de la tabla VI.9. se deduce que la conversión es prácticamente total cuando se agrega la cantidad de lechada de cal este químicamente necesaria para precipitar el cinc y neutralizar la acidez inicial de la lejía.

En efecto, en casi todos los casos, el rendimiento alcanzado se sitúa entre el 99,9 - 100%.

Incluso en las muestras tomadas a tiempos de digestión de cero -inmediatamente después de la adicción de la lechada de cal- el rendimiento resulta superior al 99%, en la mayoría de los resultados.

Teóricamente, en esta serie de ensayos, dado el carácter heterogéneo de la reacción, parece lógico suponer que la velocidad de precipitación venga condicionada por la velocidad de disolución del reactivo y, por tanto, a tiempos de digestión cero deberían obtenerse conversiones más bajas, no obstante, a la vista de los resultados, se concluye que los dos procesos, disolución de la cal y precipitación, transcurren con elevada rapidez.

En este sentido, es conveniente destacar que tanto el tamaño de las partículas de hidróxido cálcico, como la porosidad, tienen una gran influencia sobre la velocidad de disolución y en los ensayos realizados se ha trabajado con tamaños de partícula pequeños.

Los ensayos a tiempo cero, que dieron rendimientos menores, fueron los realizados a 25 °C y por el método directo, en los que resalta la influencia del tamaño de partícula empleado. Para tamaños de 53 μ el rendimiento fué del 99,06%, mientras que para 126 μ , éste solo alcanzó el 98,48%.

Industrialmente, para conseguir tamaños pequeños se aconseja cal recientemente apagada, ya que el almacenamiento provoca un crecimiento de las partículas.

Es importante, también, añadir que la presencia de impurezas, como silicatos, sílice o carbonato cálcico (la cal apagada se carbonata con facilidad), afecta a la velocidad de disolución de la cal.

VI.4.3.4.2.- Contenido en cinc de los precipitados.

Con respecto al contenido en cinc de los precipitados, se observa en la tabla VI.10, que los valores son sensiblemente menores que los obtenidos con hidróxido sódico. La diferencia en los contenidos es imputable a la presencia de calcio en los precipitados, que determinan que los porcentajes de óxido e hidróxido de cinc, en la fase sólida, disminuyan.

De la misma tabla se deduce que la riqueza en cinc de los precipitados registra el aumento más significativo al aumentar la temperatura (variable X_2 en los niveles - y +), hecho concordante con los resultados de la precipitación con hidróxido de sodio. Este aumento es superior en muchos casos al 10% y se atribuye a la transformación espontánea del hidróxido, más o menos hidratado, en óxido.

Así mismo, la elevación de la temperatura disminuye el efecto de solvatación, efecto, que por otra parte como se verá en los apartados de sedimentación y filtración, no es tan pronunciado en la precipitación con lechada de cal, aun a 25 °C.

También se observa una influencia favorable en este sentido, para tiempos de digestión elevados (variable X_4 en los niveles - y +) aunque de menos cuantía que la obtenida por variación de la temperatura.

El precipitado que presenta mayor contenidos de cinc, con 53,49% es el del ensayo E_{2,14} cuyas condiciones de obtención fueron: tamaño de partícula pequeño (53 μ), temperatura elevada (98 °C), método inverso y tiempo de digestión pequeño (0 min).

VI.4.3.4.3.- Contenido en cloruro de los precipitados.

En general, los tantos por ciento de cloruro en los precipitados son mayores que los resultantes de la precipitación con hidróxido de sodio, fundamentalmente a temperaturas elevadas, como se observa en la tabla VI.10.-

En este sentido, cabe destacar, que según la bibliografía la dilución final de la suspensión ejerce un efecto favorable sobre la pureza del precipitado en cuanto al contenido de hidroxiclорuro de cinc.

De acuerdo con esto, el hecho de que los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico arrojen, en general, mayores contenidos en cloruros viene determinado, en cierta medida, por la elevada concentración de la lechada utilizada.

Por otra parte, como se verá más adelante en la precipitación con lechada de cal, parecería que tiene lugar la formación de un hidrocloruro de calcio a parte del hidroxiclорuro de cinc y la formación de aquel contribuiría a obtener precipitados con mayor contenido en cloruros.

Como variable cuya influencia destaca, cabe citar la temperatura, lo que determina disminuciones en los tantos por ciento en cloruro de los precipitados para aumentos de la misma. Para un incremento de la temperatura el porcentaje de cloruros desciende en más de un 1%.

Al igual que en la precipitación con hidróxido sódico, el efecto de la temperatura estaría explicado por favorecer ésta la lixiviación de la parte salina de la hidroxisal.

Influencias porcentuales similares, en este caso, las presentan: el método de mezcla de los reaccionantes y el tiempo de digestión de la suspensión, observándose la conveniencia de trabajar con el método inverso y a tiempos de digestión elevados.

VI.4.3.4.4.- Contenido en calcio de los precipitados.

De acuerdo con la tabla VI.10. los precipitados contienen cantidades de calcio, relativamente importantes, teniendo en cuenta el destino final de los mismos, que es la obtención de un electrolito de una pureza determinada.

Como ya se indicó en el apartado V.4, la presencia de calcio en el electrolito, si bien no afecta la electrolisis del cinc en sí, sin embargo, crea problemas de tipo mecanístico en el transporte hasta las cubas electrolíticas por formación de sulfato cálcico insoluble.

Para impedir la obturación de las tuberías por incrustación del mismo sería necesario realizar una filtración previa al transporte, lo que complicaría el diseño.

El que los precipitados contengan calcio es un hecho que puede atribuirse, en principio, a dos causas: La primera, que parte del hidróxido cálcico no se haya disociado y por tanto constituya una fase del precipitado. La segunda, que parte del calcio de la lechada se encuentre bajo la forma de compuestos insolubles siendo estos los responsables de las impurezas del precipitado.

De las dos posibilidades, la primera determinaría rendimientos de la precipitación inferiores al 70% que experimentalmente no se han obtenido.

En cuanto a la segunda de las razones apuntadas no podría explicar por sí sola los valores relativamente elevados del contenido en calcio de los precipitados.

Como se verá más adelante (apartado VI.7.2.2.2.) en la precipitación tiene lugar la formación, entre otros compuestos, de un hidroxiclорuro de calcio, circunstancia que puede contribuir a la obtención de valores como los tabulados en cuanto al contenido en calcio de la fase sólida resultante.

Por otra parte, de las variables ensayadas, se observa una influencia considerable de la temperatura, del método de mezcla y del tiempo de digestión. De la tabla VI.10 se deduce que con temperaturas elevadas se obtienen precipitados con menores porcentajes de calcio. Resultados similares se obtienen con tiempos de digestión elevados y con el método inverso.

VI.4.3.4.5.- Tratamiento estadístico de los resultados.

Los coeficientes que señalan las influencias lineales, cuadráticas cruzadas y el efecto de curvatura (A_i , C_{ij} y B_i) de las variables consideradas se recogen en la tabla VI.12. El cálculo de los mismos se ha llevado a cabo de la misma forma que en el caso de la precipitación con hidróxido sódico.

Dichos coeficientes permiten escribir las ecuaciones que, en principio, representan el fenómeno:

$$Y_{Zn\%} = 41,19 - 0,56x_1 + 5,88x_2 - 2,85x_3 + 1,86x_4 - 0,02x_1x_2 + 0,15x_1x_3 + 1,04x_1x_4 + 0,23x_2x_3 - 1,60x_2x_4 + 2,47x_3x_4 + 0,30x_2^2 \quad (26)$$

$$Y_{Cl\%} = 3,85 + 1,19x_1 - 1,36x_2 + 1,35x_3 - 1,63x_4 - 0,29x_1x_2 + 0,26x_1x_3 - 1,05x_1x_4 - 0,70x_2x_3 + 0,90x_2x_4 - 0,99x_3x_4 - 0,25x_2^2 \quad (27)$$

$$Y_{Ca\%} = 15,32 + 0,35x_1 - 1,18x_2 + 0,65x_3 - 0,60x_4 + 0,04x_1x_2 - 0,09x_1x_3 - 0,17x_1x_4 - 0,03x_2x_3 - 0,31x_2x_4 - 0,35x_3x_4 - 0,07x_2^2 \quad (28)$$

Para determinar que variables influyen realmente en el proceso se procedió al estudio del error experimental S_r , a través de los ensayos replicados.

De acuerdo con los resultados de la tabla VI.12, se ob-

Tabla VI. 12.- Determinación de las influencias lineales, cuadráticas cruzadas y de los efectos de curvatura de las distintas variables.

	Zn %	Cl %	Ca %
A ₁	-0,56	1,19	0,35
A ₂	5,88	-1,36	-1,18
A ₃	-2,85	1,35	0,65
A ₄	1,86	-1,63	-0,60
C _{1,2}	-0,02	-0,29	0,04
C _{1,3}	0,15	0,26	-0,09
C _{1,4}	1,04	-1,05	-0,17
C _{2,3}	0,23	-0,30	-0,03
C _{2,4}	-1,60	0,90	-0,31
C _{3,4}	2,47	-0,99	-0,35
B ₂	0,30	-0,25	-0,07

serva que el diámetro de partícula (x_1) es la variable con menor influencia lineal. Si se elimina, resulta un diseño en el que el ensayo $E_{2,1}$, por ejemplo, es réplica del $E_{2,2}$; se calcula la dispersión de los resultados correspondientes y se obtienen ocho valores cuya media será \bar{S} . Las dispersiones medias para los tantos por ciento de cinc, cloruro y calcio aparecen en la tabla VI.13.

Tabla VI.13. - Estimación de la dispersión media \bar{S} , a partir de los datos del diseño factorial.

		$E_{2,1}E_{2,2}$	$E_{2,3}E_{2,4}$	$E_{2,5}E_{2,6}$	$E_{2,7}E_{2,8}$	$E_{2,9}E_{2,10}$	$E_{2,11}E_{2,12}$	$E_{2,13}E_{2,14}$	$E_{2,15}E_{2,16}$	\bar{S}
Zn %	\bar{x}	47,29	38,04	47,36	39,49	41,60	26,44	51,99	37,29	1,47
	S	0,91	1,12	0,06	0,64	2,12	2,23	2,12	2,58	
Cl %	\bar{x}	2,10	3,07	1,43	2,32	5,00	10,64	1,47	4,83	1,68
	S	0,15	0,18	0,24	0,26	3,92	3,90	0,75	4,04	
Ca %	\bar{x}	13,41	16,62	13,05	15,79	16,11	17,72	13,99	15,87	0,50
	S	0,31	0,11	0,34	0,25	0,69	0,36	0,87	1,04	

La tabla VI.14 recoge los valores de la dispersión ponderada, S_p , obtenida a partir de S_r y \bar{S} , así como los valores de los intervalos $\pm t \cdot S_p / \sqrt{n/4}$ y $\pm t \cdot S_p \sqrt{1/n - 1/c}$ que permiten obtener las ecuaciones definitivas:

$$Y_{Zn\%} = 41,19 + 5,88x_2 - 2,85x_3 + 1,86x_4 - 1,60x_2x_4 + 2,47x_3x_4 \quad (29)$$

$$Y_{Cl\%} = 3,85 - 1,36x_2 + 1,35x_3 - 1,63x_4 \quad (30)$$

$$Y_{Ca\%} = 15,32 - 1,18x_2 + 0,65x_3 - 0,60x_4 \quad (31)$$

Tabla VI.14.- Valores de la dispersión ponderada y de los intervalos, para un nivel de confianza del 95 %.

	\bar{S}	S_r	S_p	$t_{95\%}^{15}$	n	$\frac{t \cdot S_p}{\sqrt{n/4}}$	n'	c	$\pm t \cdot S_p \sqrt{1/n' - 1/c}$
Zn %	1,47	1,39	1,44	2,131	16	1,53	8	4	1,87
Cl %	0,50	0,66	0,56	2,131	16	0,60	8	4	0,73
Ca %	1,68	0,24	1,38	2,131	16	1,21	8	4	1,48

A partir de dichas ecuaciones, que cuantifican las influencias de las distintas variables, se pueden deducir las condiciones de precipitación que permiten obtener los sólidos con mayor riqueza en cinc y menor contenido de impurezas.

En este sentido, cabe destacar el efecto favorable de realizar la precipitación a elevada temperatura ($x_2 = +1$), puesto que al tener, en la ecuación que da el tanto por ciento de cinc, un coeficiente positivo indica que el contenido de cinc en los sólidos aumenta para un aumento de ésta. Simultáneamente, el trabajar a temperaturas altas da contenidos de calcio y cloruro menores, ya que sus coeficientes son negativos en las ecuaciones respectivas.

El hecho de que los resultados simultáneos coincidan en el beneficio de trabajar a temperatura elevada es una manifestación del mismo fenómeno, el de la formación predominante de oxihidróxido de cinc frente al hidroxiclорuro.

Otra variable que influye favorablemente en la obtención

de sólidos con mayor pureza es el método de mezcla. De las ecuaciones deduce la conveniencia de trabajar por el método inverso tanto para alcanzar mayores contenidos de cinc en los precipitados como para lograr menores contenidos de cloruro y calcio en los mismos.

Las ecuaciones indican, también, que resulta aconsejable trabajar a tiempos de digestión elevados.

De las tres influencias, temperatura, método y tiempo de digestión, la más importante cuantitativamente es la temperatura, su contribución, como variable de peso ya ha sido observada en la precipitación con hidróxido sódico.

Por tanto, como conclusión general destaca que el precipitado con pureza más elevada se obtiene trabajando a 98°C, añadiendo la lejía sobre el álcali y con tiempos de digestión de veinte minutos.

No obstante, aun en estas condiciones el contenido de impurezas de los sólidos resulta por encima de los límites admisibles y superior al obtenido en las mismas condiciones utilizando hidróxido sódico como agente precipitante.

VI.4.4.- PRECIPITACION CON CARBONATO SODICO + HIDROXIDO SODICO

En la parte teórica se ha visto que, atendiendo al coste unitario de reactivo como único criterio económico, el agente precipitante menos favorable para la recuperación del cinc resulta ser el carbonato sódico. No obstante, en el presente trabajo, se ha considerado la posibilidad de su utilización por aportar un anión distinto del cloruro, que puede competir con él en la formación de hidroxisales.

La formación de carbonato básico de cinc permite pensar en la obtención de precipitados con contenidos menores de cloruros respecto a los obtenidos con los restantes agentes precipitantes y elude, por tanto, la presencia de una impureza difícil de reducir hasta los valores máximos permisibles en el electrolito.

Los carbonatos, por otra parte, no constituyen una impureza especialmente indeseable, puesto que, ni disminuyen la eficacia de la corriente, ni ejercen ninguna acción perjudicial sobre los electrodos.

VI.4.4.1.- Diseño u programación de los experimentos.

La programación de experimentos se ha realizado por el mismo método que en los casos anteriores.

No obstante, la elección de las variables dependientes presenta una ligera diferencia impuesta por el empleo de un agente precipitante distinto.

Se han estudiado el rendimiento de la precipitación y el contenido de cinc y cloruro de los precipitados, de igual manera que en los casos anteriores y como nueva variable dependiente se ha analizado el contenido en carbonatos de los sólidos.

Como variables independientes han sido seleccionadas: la temperatura, el método de mezcla de los reaccionantes, el tiempo de digestión y la concentración de carbonatos.

De ellas, las tres primeras han sido ampliamente justificadas con anterioridad. Sin embargo, la elección de la concentración de carbonato como variable a ensayar, se decidió tras un estudio bibliográfico sobre las hidroxisales y en particular sobre las hidroxisales dobles.

En efecto, trabajos relativos a la obtención de hidroxiclorsulfato de cinc, demuestran que cuando, en la disolución inicial, la concentración de cloruros es muy superior a la de sulfatos, la precipitación incompleta con un agente alcalino conduce fundamentalmente a la formación del hidroxicloruro de cinc.

Dentro de un cierto intervalo, en el que ambas concentraciones son aproximadamente iguales se forma la hidroxisal doble y cuando decrece la concentración de cloruros respecto a la de sulfatos se forma el hidroxisulfato de cinc.

Las cuatro variables independientes se han ensayado a dos niveles, por lo que resulta un diseño de $2^4 = 16$ experimentos. Para el cálculo del rendimiento se ha trabajado a tres niveles.

Los niveles y símbolos de cada variable se resumen en la

tabla VI.15.-

Tabla VI.15.- Variables, niveles y símbolos utilizados en la experimentación con

Variante	Símbolo	Nivel	Símbolo
Temperatura (°C)	X ₁	25	-
		61,5	0
		98	+
Método	X ₂	Inverso	-
		Adición conjunta	0
		Directo	+
Tiempo (min)	X ₃	0	-
		30	0
		60	+
Concentración de carbonato (eq/l)	X ₄	0,20	-
		0,38	0
		0,56	+

Los niveles elegidos para la variable concentración de carbonato han sido seleccionados teniendo en cuenta la concentración inicial de cloruros en las lejías, que es aproximadamente 0,38N. A dicho valor se le adjudica el nivel 0 y a valores suficientemente distanciados de él, 0,20 y 0,56, los niveles - y +, respectivamente.

Respecto a la utilización de la mezcla de carbonato e hidróxido, conviene recordar que el papel del hidróxido de sodio es

el de neutralizar parcialmente la acidez libre de las leñas a fin de evitar el desprendimiento de anhídrido carbónico que tendría lugar si se utiliza el carbonato con tal fin.

La determinación de la influencia lineal y cuadrática cruzada de las distintas variables se ha llevado a cabo según la programación de experimentos recogida en la tabla VI.17.

También ha sido estudiada la influencia cuadrática de la temperatura y de la concentración de carbonatos debido a que los resultados obtenidos de la primera tanda de experimentos indican que son éstas las dos variables que más influyen en la constitución de los precipitados (experimentos $E_{3,17}$ al $E_{3,24}$ y $E_{3,25}$ al $E_{3,32}$).

El error experimental ha sido calculado de la misma forma que en la precipitación con hidróxido cálcico, por replicación de los experimentos con las variables a nivel cero ($E_{3,33}$ al $E_{3,36}$).

La programación de estos experimentos se recoge en la tabla VI.18.



VI.4.4.2.- Métodos de análisis

VI.4.4.2.1.- *Determinación cuantitativa de cinc en el precipitado y en las aguas madres.*

El contenido en cinc de las aguas madres, que permite calcular el rendimiento de la precipitación, así como, el contenido en los precipitados se determinó según antes se indicó en los apartados VI.4.2.2.3. y VI.4.2.2.1, respectivamente.

VI.4.4.2.2.- *Determinación cuantitativa de cloruro en el precipitado.*

La determinación de cloruro en el precipitado se llevó a cabo por el método de Volhard, el cual está descrito en el apartado VI.4.2.2.2.-

VI.4.4.2.3.- *Determinación cuantitativa de carbonato en el precipitado.*

El análisis de carbonato en los sólidos se realizó utilizando el alcalímetro de Schroedter.

El método se basa en la determinación de la concentración de carbonato a partir del peso de anhídrido carbónico desprendido en la descomposición con ácido de la muestra, descomposición que se realiza con ácido perclórico diluido.

VI.4.4.3.- Resultados experimentales.

En las tablas VI.16 a VI.18 se recogen los resultados experimentales obtenidos en cuanto al rendimiento de la precipitación, así como, a los contenidos en cinc, cloruro y carbonato de los precipitados que permiten calcular las influencias lineales y cuadráticas cruzadas. También quedan recogidos los resultados que permiten determinar el efecto de curvatura y el error experimental.

Tabla VI.16.- Rendimiento de la precipitación con carbonato e hidróxido sódico.

Concentración de carbonato (eq/l)	Temperatura (°C)	Método	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
0,20	25	Directo	0	99,89
			10	100,00
			20	100,00
		Inverso	0	100,00
			10	100,00
			20	100,00
	61,5	Directo	0	99,88
			10	99,98
			20	99,99
		Inverso	0	99,98
			10	99,99
			20	99,99
	98	Directo	0	99,95
			10	99,96
			20	99,97
		Inverso	0	99,97
			10	99,97
			20	99,95
0,56	25	Directo	0	100,00
			10	100,00
			20	100,00
		Inverso	0	100,00
			10	99,99
			20	100,00
	61,5	Directo	0	99,98
			10	99,99
			20	99,99
		Inverso	0	99,98
			10	99,97
			20	99,98
	98	Directo	0	99,93
			10	99,96
			20	99,96
		Inverso	0	99,96
			10	99,96
			20	99,96

Tabla VI.17.- Resultados obtenidos para la determinación de las influencias lineales y cuadráticas cruzadas en la precipitación con carbonato + hidróxido sódicos.

Exp.	Variables independientes				Variables dependientes		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	Zn %	Cl %	CO ₃ ⁼ %
E _{3,1}	+	+	+	+	60,61	0,80	18,16
E _{3,2}	-	+	+	+	59,73	0,06	21,63
E _{3,3}	+	-	+	+	60,48	0,72	16,73
E _{3,4}	-	-	+	+	59,06	1,15	21,80
E _{3,5}	+	+	-	+	60,31	0,78	18,77
E _{3,6}	-	+	-	+	59,11	0,12	22,00
E _{3,7}	+	-	-	+	60,33	0,62	17,49
E _{3,8}	-	-	-	+	58,97	1,17	21,99
E _{3,9}	+	+	+	-	70,90	4,00	18,51
E _{3,10}	-	+	+	-	63,48	5,98	13,45
E _{3,11}	+	-	+	-	72,60	1,68	7,87
E _{3,12}	-	-	+	-	64,02	4,86	12,69
E _{3,13}	+	+	-	-	70,13	3,98	9,55
E _{3,14}	-	+	-	-	66,51	6,04	14,61
E _{3,15}	+	-	-	-	73,03	1,58	7,59
E _{3,16}	-	-	-	-	62,40	4,84	14,25
$\Sigma Y_{3,i}$					63,85	2,40	15,44
n							

Tabla VI.18.- Resultados obtenidos para la determinación de las influencias cuadráticas y del error experimental.

Exp.	Variables independientes				Variables dependientes		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Zn %	Cl %	CO ₃ ⁻ %
E _{3,17}	0	+	+	+	60,82	0,26	19,68
E _{3,18}	0	-	+	+	61,57	0,80	18,66
E _{3,19}	0	+	-	+	59,83	0,32	20,64
E _{3,20}	0	-	-	+	60,42	0,73	19,62
E _{3,21}	0	+	+	-	61,90	4,84	10,64
E _{3,22}	0	-	+	-	66,52	3,17	9,62
E _{3,23}	0	+	-	-	64,60	4,80	11,60
E _{3,24}	0	-	-	-	66,52	3,08	10,58
$\sum \frac{Y_{1,i}}{n}$					63,27	2,25	15,13
E _{3,25}	+	+	+	0	65,21	2,16	13,12
E _{3,26}	-	+	+	0	60,35	2,70	18,06
E _{3,27}	+	-	+	0	67,77	0,95	12,10
E _{3,28}	-	-	+	0	60,95	2,69	17,04
E _{3,29}	+	+	-	0	66,31	2,09	14,08
E _{3,30}	-	+	-	0	58,71	2,79	19,02
E _{3,31}	+	-	-	0	66,39	0,84	13,06
E _{3,32}	-	-	-	0	61,88	2,66	18,00
$\sum \frac{Y_{4,i}}{n}$					63,45	2,11	15,56
E _{3,33}	0	0	0	0	60,24	2,70	16,21
E _{3,34}	0	0	0	0	60,67	1,96	15,60
E _{3,35}	0	0	0	0	62,27	1,78	14,53
E _{3,36}	0	0	0	0	61,14	2,24	15,14
$\sum \frac{Y_{3,i}}{n}$					61,08	2,17	15,37

VI.4.4.4.- Interpretación y discusión de resultados.

VI.4.4.4.1.- Rendimiento de la precipitación.

De los resultados de la tabla VI.17 se concluye que la recuperación del cinc, también en la precipitación con carbonato, es prácticamente total. Queda en las aguas madres, en el caso más desfavorable, tan solo un 0,05% del cinc contenido en la lejía inicial.

La conversión total era de esperar, desde un punto de vista teórico, puesto que el pH final, al que se ha llegado en las precipitaciones, ha sido de 9.

Como en los casos anteriores se advierte un ligero descenso del rendimiento, de escaso valor, para aumentos de la temperatura, hecho que corrobora la pequeña solubilidad de las especies químicas que se forman.

Comparando los resultados, para tiempos de digestión igual a cero, con los obtenidos con hidróxido cálcico, se observa que la precipitación con carbonato + hidróxido sódicos transcurre con mayor rapidez, ya que no controla, en este caso como en aquél, la disolución previa del reactivo precipitante.

Respecto a las restantes variables - concentración de carbonato y método de mezcla de los reaccionantes- su influencia no resulta apreciable.

VI.4.4.4.2.- Contenido en cinc de los precipitados.

Los contenidos en cinc de los precipitados resultan superiores a los obtenidos en la precipitación con lechada de cal, pero no alcanzan cifras tan elevadas como en la precipitación con hidróxido sódico.

La riqueza en cinc de los sólidos sigue la misma tendencia que la presentada con los otros agentes alcalinos, en cuanto a su variación respecto a la temperatura. Incrementos de la misma dan precipitados con contenidos en cinc más elevados.

No obstante, observando los resultados de la tabla VI.17, se advierte que, mayor influencia que la temperatura, la presenta la concentración de carbonatos.

Cuando se trabaja con una concentración del reactivo precipitante de 0,20 N se obtienen sólidos más ricos en cinc que cuando dicha concentración es 0,56 N.

La distinta influencia cuantitativa de ambas variables se observará más adelante, en el tratamiento estadístico de los resultados, en los diferentes valores de los coeficientes calculados.

En principio, se puede admitir que el efecto de la temperatura es el mismo que el expuesto en los casos anteriores. En cuanto a la influencia de la concentración de carbonatos, cuando ésta es la más elevada parecería que el cinc estaría prácticamente en su totalidad formando parte del carbonato básico de cinc, el cual en su formulación tiene un contenido menos del catión, que en el caso del óxido o del hidróxido.

VI.4.4.4.3. Contenido en cloruro de los precipitados.

Para el contenido en cloruro se obtienen valores inferiores a los correspondientes a la precipitación con hidróxido cálcico e hidróxido sódico, lo que indica la influencia favorable, en este sentido, de la presencia de carbonatos en el medio.

Dentro del diseño programado, cabe destacar el efecto de la temperatura y de la concentración de carbonatos como variables fundamentales.

Aumentos de la temperatura determinan la obtención de sólidos con menores contenidos en cloruro, observación que, por otra parte, es general para los tres agentes precipitantes estudiados y que responde a un fenómeno de lixiviación.

Resultados similares, en cuanto al descenso del tanto por ciento de cloruro de los precipitados, tienen lugar cuando la precipitación se efectúa con concentraciones elevadas de carbonato y se interpreta como debida a la formación predominante del carbonato básico de cinc respecto al hidroxiclорuro.

VI.4.4.4.4. Contenido en carbonato de los precipitados.

Los valores máximos de carbonato en los sólidos oscilan alrededor del 22%, cifra que coincide con el porcentaje de dicho anión en el carbonato básico de cinc de fórmula $3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ZnCO}_3$.

Estos valores se obtienen cuando se precipita con carbonato sódico 0,56 N, o sea, de concentración superior a la de cloruros;

por otra parte los tantos por ciento de cinc oscilan alrededor del 60% (porcentaje en que se encuentra el cinc en el carbonato básico), por lo que se puede pensar en la formación preferente de esta hidroxisal, hipótesis que se confirma en el estudio mediante difracción de rayos X.

La precipitación con una disolución 0,20 N de carbonato -muy inferior a la concentración de cloruros en la lejía- conduce, sin embargo, a la obtención de sólidos con contenidos de aquél superiores a lo previsto, que indicarían que aún en esas condiciones se ha formado algo de carbonato básico de cinc.

En estas mismas condiciones, que teóricamente serían favorables a la obtención del hidroxicloriguro de cinc, se observa que la formación de éste se ve en cierto modo impedida ya que los contenidos en cloruro resultan inferiores si se comparan con los obtenidos en la precipitación con hidróxido sódico.

VI.4.4.4.5. Tratamiento estadístico de los resultados.

La tabla VI.19 recoge los valores de los coeficientes indicativos de las influencias lineales y cuadráticas cruzadas de cada una de las variables consideradas.

El procedimiento de cálculo de los mismos es similar al utilizado en el caso de las precipitaciones anteriores.

La influencia cuadrática de la temperatura y de la concentración de carbonatos, para las variables dependientes se muestran en la tabla VI.19. Los coeficientes respectivos se calculan restando a la media global, $\frac{\sum Y_{3,1}}{n}$, dada en la tabla VI.17, la media de

Tabla VI.19.- Determinación de las influencias lineales, cuadráticas cruzadas y de los efectos de curvatura de las distintas variables.

	Zn %	Cl %	CO ₃ ⁼ %
Λ_1	2,19	-0,63	-2,36
Λ_2	-0,51	0,32	0,39
Λ_3	0,01	0,01	-0,34
Λ_4	-4,02	-1,72	4,37
$C_{1,2}$	-0,55	0,30	0,27
$C_{1,3}$	0,09	0,02	0,07
$C_{1,4}$	-1,59	0,68	0,32
$C_{2,3}$	-0,17	-0,02	-0,06
$C_{2,4}$	0,12	-0,56	-0,08
$C_{3,4}$	0,14	-0,02	0,09
B_1	0,58	0,15	0,31
B_4	0,40	0,29	-0,12

los experimentos con la variable en cuestión a nivel cero (tabla - VI.18).

Con los valores de los coeficientes se pueden escribir - las ecuaciones representativas del fenómeno y a partir de ellas de terminar las condiciones óptimas de operación.

Las ecuaciones en cuestión son las siguientes:

$$Y_{Zn\%} = 63,85 + 2,19x_1 - 0,51x_2 + 0,01x_3 - 4,02x_4 - 0,55x_1x_2 + 0,09x_1x_3 - 1,59x_1x_4 - 0,17x_2x_3 + 0,12x_2x_4 + 0,14x_3x_4 + 0,58x_1^2 + 0,40x_4^2 \quad (32)$$

$$Y_{Cl\%} = 2,40 - 0,63x_1 + 0,32x_2 + 0,01x_3 - 1,72x_4 + 0,30x_1x_2 + 0,02x_1x_3 + 0,68x_1x_4 - 0,02x_2x_3 - 0,56x_2x_4 - 0,02x_3x_4 + 0,15x_1^2 + 0,29x_4^2 \quad (33)$$

$$Y_{CO_3\%} = 15,44 - 2,36x_1 + 0,39x_2 - 0,34x_3 + 4,37x_4 + 0,27x_1x_2 + 0,07x_1x_3 + 0,32x_1x_4 - 0,06x_2x_3 - 0,08x_2x_4 + 0,09x_3x_4 + 0,31x_1^2 - 0,12x_4^2 \quad (34)$$

El cálculo del error que permite dilucidar qué variables ejercen una influencia real en el proceso estudiado se efectúa de la misma forma que en la precipitación con lechada de cal, o sea, a través de una dispersión ponderada de dos términos, S_r , que resulta de los experimentos repetidos en las mismas condiciones y \bar{S} , que es la media de las dispersiones de los resultados correspondientes al diseño factorial completo, (tabla VI.17), que al eliminar la variable con menos coeficiente lineal quedan replicados.

La variable con menos influencia lineal es la x_3 , si se elimina, resulta el experimento $E_{3,1}$, réplica del $E_{3,5}$.

Tabla VI.20.- Estimación de la dispersión media \bar{S} , a partir de los datos del diseño factorial.

	$F_{3,1}F_{3,5}$	$F_{3,2}F_{3,6}$	$F_{3,3}F_{3,7}$	$F_{3,4}F_{3,8}$	$F_{3,9}F_{3,13}$	$F_{3,10}F_{3,14}$	$F_{3,11}F_{3,15}$	$F_{3,12}F_{3,16}$	\bar{S}
Zn %	\bar{x} 60,46	59,42	61,41	60,02	70,52	65,00	73,82	64,21	0,62
	S	0,21	0,44	0,11	0,06	0,54	2,14	0,30	1,15
Cl %	\bar{x} 0,79	0,09	0,67	1,16	3,95	6,01	1,63	4,85	0,04
	S	0,01	0,04	0,07	0,01	0,08	0,04	0,07	0,01
CO ₃ %	\bar{x} 18,47	21,82	17,11	21,90	9,03	14,03	7,73	13,47	0,53
	S	0,43	0,26	0,54	0,13	0,74	0,82	0,20	1,10

La tabla VI. 20. recoge los valores obtenidos para \bar{S} y en la VI. 21. se muestran los de S_r ; dicha tabla incluye los valores de las dispersiones ponderadas, S_p , el nivel de confianza y los intervalos calculados con los datos anteriores.

Tabla VI. 21.- Valores de la dispersión ponderada y de los intervalos para un nivel de confianza del 95%.

	\bar{S}	S_r	S_p	t 15 95 %	n	$\pm \frac{t \cdot S_p}{\sqrt{n/4}}$	n'	c	$\pm t \cdot S_p \sqrt{1/n' - 1/c}$
Zn %	0,62	0,87	0,71	2,131	16	0,76	8	4	0,93
Cl %	0,04	0,40	0,16	2,131	16	0,17	8	4	0,21
CO ₃ %	0,53	0,71	0,60	2,131	16	0,64	8	4	0,78

Con los intervalos obtenidos se pueden eliminar de las ecuaciones (32), (33) y (34) aquellas influencias en cuyo intervalo esté comprendido el valor cero.

Procediendo de la forma descrita, se obtienen las ecuaciones definitivas cuyas respectivas expresiones, son:

$$Y_{Zn\%} = 63,85 + 2,19x_1 - 4,02x_4 - 1,59x_1x_4 \quad (35)$$

$$Y_{Cl\%} = 2,40 - 0,63x_1 + 0,32x_2 - 1,72x_4 + 0,30x_1x_2 + 0,68x_1x_4 - 0,56x_2x_4 + 0,29x_4^2 \quad (36)$$

$$Y_{CO_3\%} = 15,44 - 2,36x_1 + 4,37x_4 \quad (37)$$

Se observa que los resultados no coinciden en cuanto al número de variables que intervienen en cada fenómeno, siendo la ecuación correspondiente al contenido en cloruro de los precipitados la que presenta mayor número de influencias. Las variables temperatura y concentración de carbonato aparecen en las tres expresiones.

De las ecuaciones se deduce que realizando la precipitación a temperatura ambiente ($x_1 = -1$) se obtienen contenidos de aniones más elevados en los precipitados, de acuerdo con la mayor estabilidad de las hidroxisales formadas.

Simultáneamente, la ecuación (35) indica que en estas condiciones el tanto por ciento de cinc en la fase sólida -por tener coeficiente positivo- conforme con el menor contenido de cinc en las hidroxisales respecto al óxido o al hidróxido.

Por otra parte, al aumentar la concentración del carbonato utilizado en la precipitación ($x_4=+1$) se obtienen precipitados con contenidos en dicho anión mayores como lo indica su coeficiente positivo. Así mismo, disminuye el contenido de cloruro y de cinc en la fase sólida, de acuerdo con las ecuaciones correspondientes.

Que el contenido de cloruros resulte menor cuando la concentración de reactivo es la superior, confirma la formación preferente del carbonato básico de cinc respecto a la del hidroxicloruro de cinc en medios donde la concentración de carbonato es mayor que la de cloruro.

Las condiciones óptimas de precipitación para obtener sólidos con un contenido de cinc elevado resultan del análisis de la ecuación (35). De acuerdo con la misma se deduce la conveniencia de trabajar a 98°C y con una concentración de reactivo de 0,20 eq/l. Estos niveles conducen, así mismo, a precipitados con un contenido mínimo de carbonato.

Para fijar las condiciones de obtención de sólidos con contenidos de cloruro más bajos, restricción que en definitiva, por su importancia, es la que fija las condiciones de precipitación es necesario analizar detenidamente la ecuación (36).

Derivando esta ecuación respecto a las tres variables, e igualando a cero las expresiones resultantes, se obtienen los valores de aquellas que corresponden al mínimo o al máximo en cuanto al contenido de cloruro en los precipitados.

Procediendo de esta forma y ordenando términos resulta un

sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$0,30x_2 + 0,68x_4 - 0,63 = 0$$

$$0,30x_1 - 0,56x_4 + 0,32 = 0$$

$$0,68x_1 - 0,56x_2 + 0,58x_4 - 1,72 = 0$$

Los valores que simultáneamente satisfacen las ecuaciones son:

$$x_1 = 1,10$$

$$x_2 = -0,53$$

$$x_4 = 1,16$$

Por otra parte, la derivada segunda de la función respecto a la concentración de carbonato es positiva, luego se trata de un mínimo.

Los valores de las variables que hacen mínimo el contenido en cloruro de los precipitados con excepción de x_2 , se encuentran fuera del intervalo estudiado.

Si se toman como válidos los valores más próximos dentro del intervalo experimental ensayado, y para la variable x_2 , sobre la que se aclaró, de que por ser una variable cualitativa se le consideraba cuantitativa discontinua, es decir, válida solamente en los tres puntos experimentales ensayados (-, 0, +), estos resultan:

$$x_1 = 1$$

$$x_2 = -1$$

$$x_4 = 1$$

Por tanto, las condiciones de precipitación aconsejadas por el modelo matemático serían: temperatura 98°C, método de mezcla inverso y concentración de carbonatos 0,56 eq/l.

Dichas condiciones coinciden con los resultados obtenidos al estudiar el contenido de cinc y de carbonato en los precipitados.

Si se realiza un análisis comparativo de los resultados experimentales y se tiene en cuenta los aspectos económicos derivados del coste de los reactivos se concluye que el mejor agente precipitante lo constituye el hidróxido sódico. Con el hidróxido de calcio es inevitable la presencia de calcio y de cloruro en los precipitados, y con la mezcla carbonato-hidróxido sódicos si bien se impide la formación de hidroxiclорuro de cinc se hace a costa de un encarecimiento importante del procedimiento.

Se ha pensado en el empleo de otras mezclas precipitantes que supusieran un ahorro en el consumo del agente precipitante más caro, en base a la utilización de hidróxido cálcico; no obstante quedan descartadas como consecuencia de la formación del oxiclорuro cálcico.

Por último, como comprobación de la fiabilidad del diseño factorial empleado en el estudio de la precipitación de las lejías de cloruro de cinc se ha desarrollado un nuevo programa experimen-

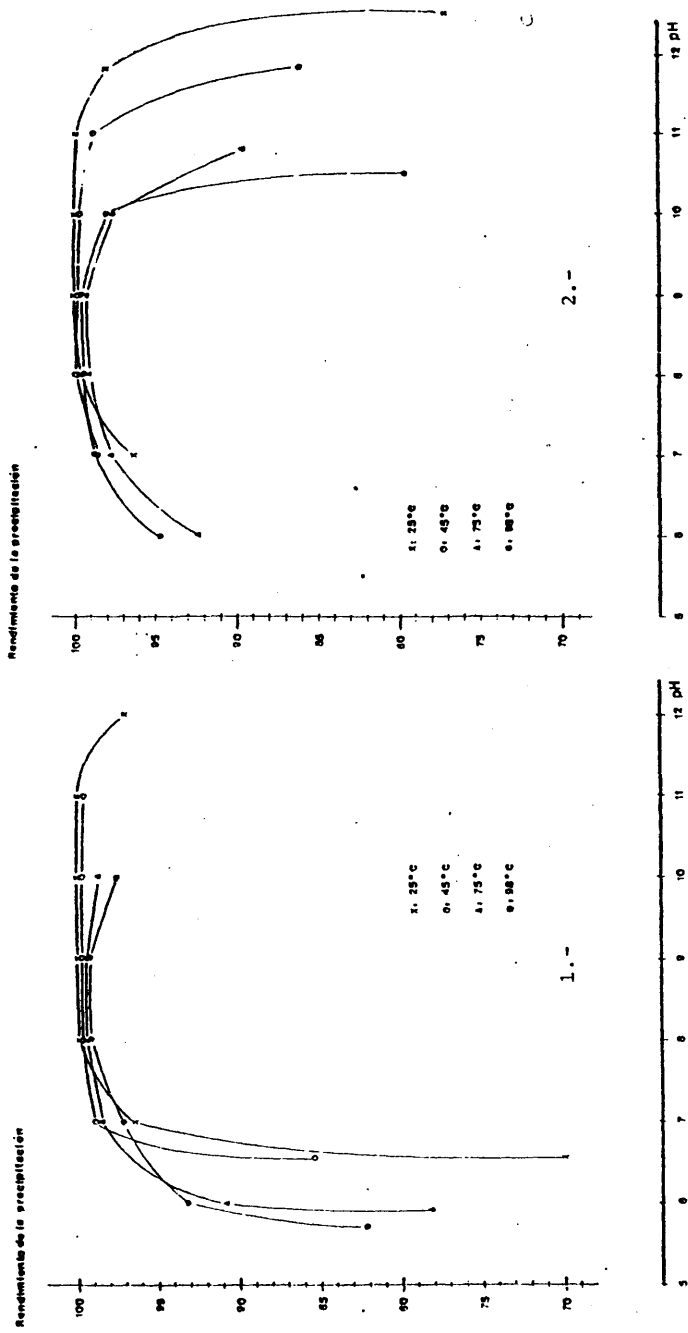
tal, de acuerdo con el método tradicional de diseño, utilizando la información suministrada por aquél respecto a las variables que realmente influyen en el proceso.

En el nuevo programa experimental, como agente precipitante se ha seleccionado el hidróxido de sodio de concentración 100 g/l y las variables ensayadas han sido: temperatura, pH y método de mezcla de los reaccionantes. El tiempo de digestión ha sido de 30 minutos en todos los ensayos.

Los resultados experimentales obtenidos sobre el rendimiento de la precipitación, en este caso, son los representados en las figuras VI.3., los cuales están dados en función del pH utilizando como parámetro la temperatura, que como se deduce a partir de la forma de las curvas manifiesta su influencia para los valores extremos del pH.

Las curvas presentan forma de campana achatada, hecho que coincide ampliamente con la información suministrada por el diseño factorial, el que apuntaba la existencia de una relación cuadrática entre el rendimiento y el pH, y a la presencia de un máximo localizado a pH 8,94.

A pHs bajos los rendimientos son inferiores al 98 %, hecho que se explica por una incompleta precipitación del cinc por defecto de iones oxhidrilos, no obstante, los rendimientos aumentan con la temperatura (del 70 % a 25°C al 98 % a 98°C, para pH 6,5).

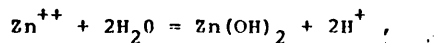


Figs. VI.3.- Influencia del pH y la temperatura sobre el rendimiento de la precipitación con hidróxido sódico de concentración 100 g/l. 1.- Método directo. 2.- Método inverso.

Cabe atribuir la disminución de la cantidad de cinc no precipitado al aumentar la temperatura, al incremento de la constante de hidrólisis del cinc, pues una disminución del producto de solubilidad del hidróxido parece poco probable, ya que la tendencia más general en la variación de dicha propiedad con la temperatura es precisamente la contraria.

Es un hecho suficientemente conocido, que el producto iónico del agua aumenta con la temperatura y por consiguiente -dada la proporcionalidad- la constante de hidrólisis.

Para la reacción:



la constante de hidrólisis se expresa como:

$$k_{\text{hidrólisis}} = \frac{|\text{H}^+|^2}{|\text{Zn}^{++}|} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{ps}}}$$

y por tanto, la concentración de cinc puede expresarse en función de la constante de hidrólisis:

$$|\text{Zn}^{++}| = \frac{|\text{H}^+|^2}{k_{\text{hidrólisis}}} = \frac{k_{\text{ps}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$$

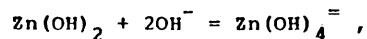
De las igualdades anteriores se deduce que si la constante de hidrólisis aumenta -por un incremento en el producto iónico del agua-, la concentración de cinc en la lejía disminuye. De esta forma puede explicarse el aumento del rendimiento con la temperatura a pH bajos (32).



A pH elevados, según se deduce de las figuras, la influencia de la temperatura sobre el rendimiento de la precipitación es distinta que a pH bajos.

En este caso un aumento de la temperatura provoca descensos en el rendimiento que indican que la formación del ión cincato soluble se favorece (33).

De la ecuación:



se tiene para la constante de formación del complejo a partir del sólido:

$$k_{f(s)} = \frac{|\text{Zn(OH)}_4^{=} |}{|\text{OH}^-|^2} = k_f k_{ps},$$

deduciendo la concentración del complejo que proporciona la concentración de cinc que permanece en la lejía resulta:

$$|\text{Zn(OH)}_4^{=} | = k_{f(s)} |\text{OH}^-|^2 = k_f k_{ps} |\text{OH}^-|^2$$

De la expresión anterior se deduce que la concentración de ión cincato en disolución, a valores elevados del pH, aumentará con la temperatura debido al incremento del producto de solubilidad y del valor de la constante de formación del ión complejo a partir de los iones respectivos (k_f). Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos, ya que en los límites superiores de pH - aparece clara la disminución del rendimiento de la precipitación al aumentar la temperatura.

Los dos efectos, el de aumento de la constante de hidrólisis y el de la constante de formación del complejo a partir del sólido ($k_{f(s)}$), explican el desplazamiento de las curvas correspondientes, a cada una de las temperaturas, hacia valores inferiores del pH a medida que aumenta la misma.

En la figura VI.4, por otra parte, se representan los resultados experimentales relativos al contenido de cinc de los precipitados. La forma de las curvas varía con la temperatura; no obstante, se observa un comportamiento común en cuanto a la presencia de un salto brusco en el contenido de cinc a un pH determinado, dependiente de la temperatura.

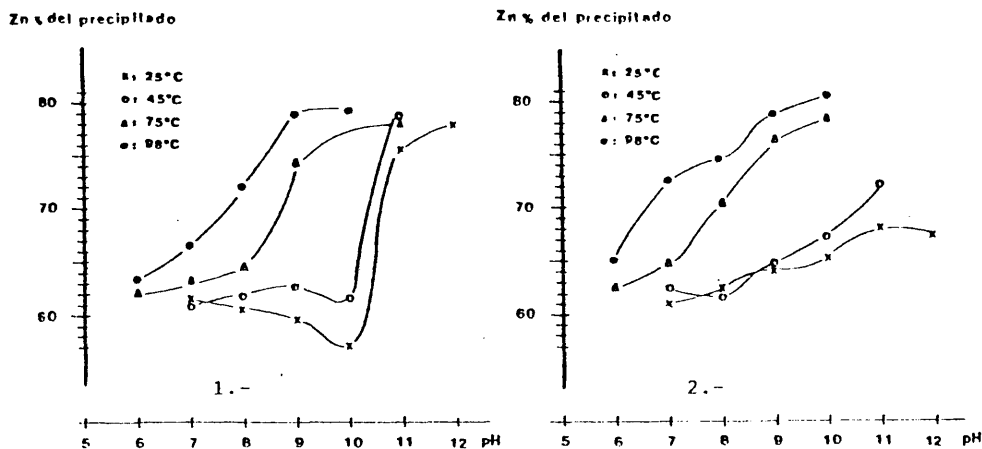
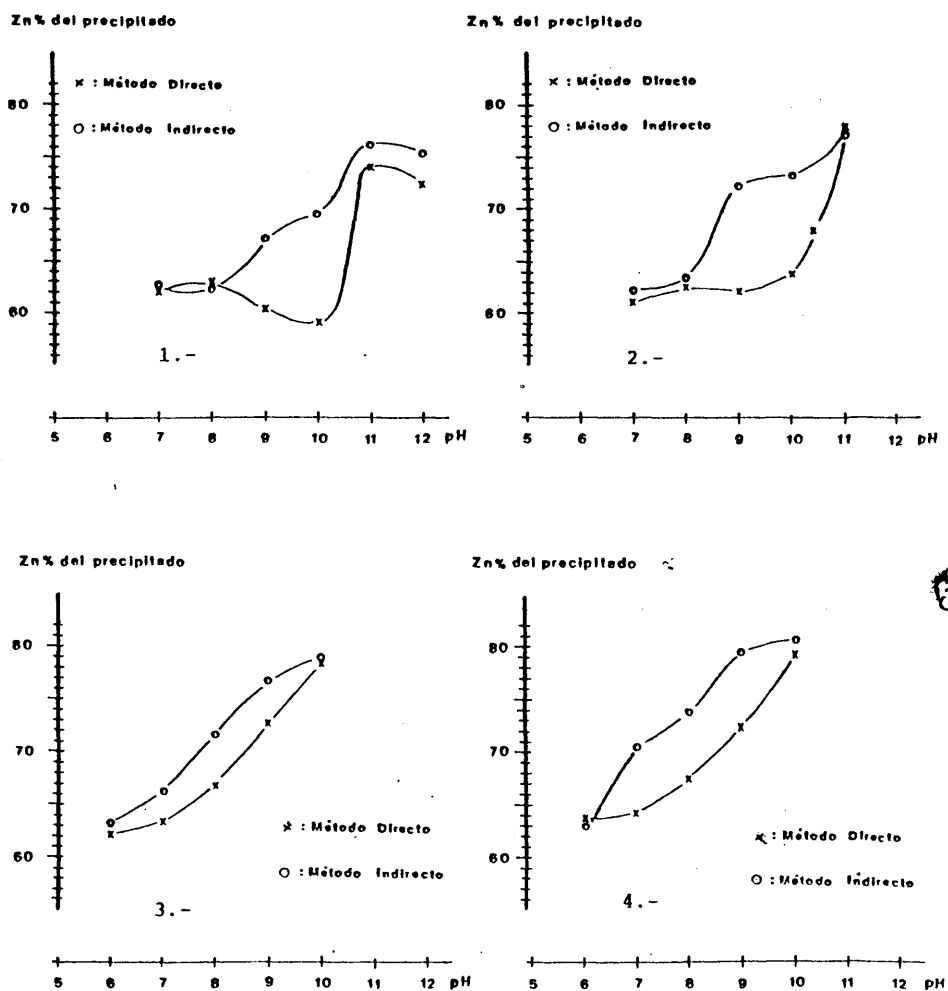


Figura VI.4.- Influencia del pH y la temperatura en el contenido de cinc de los precipitados. 1.- Método directo. 2.- Método inverso.

En la figura VI.5 se han representado los mismos resultados experimentales, pero en este caso, se ha tomado como parámetro el método de mezcla de los reaccionantes.



Figs. VI.5.- Influencia del método en el contenido de cinc de los precipitados. Concentración de NaOH=100g/l. 1.- Temperatura=25°C. 2.- Temperatura=45°C. 3.- Temperatura=75°C. 4.- Temperatura= 98°C.

La variación del contenido de cloruro de los precipitados en relación con el pH, la temperatura y el método queda representada en la figura VI.6.

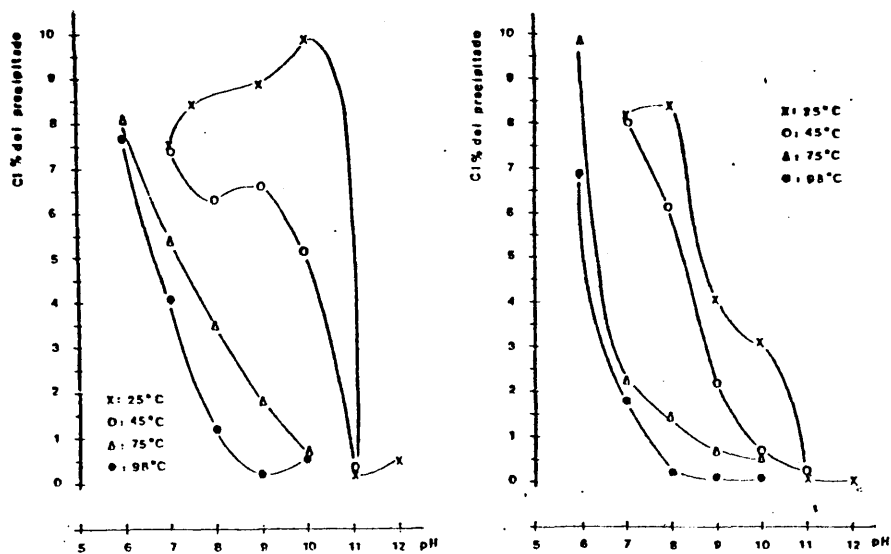


Figura VI.6.- Influencia del pH y la temperatura en el contenido de cloruro de los precipitados. 1.- Método directo. 2.- Método inverso.

Las figuras VI.4, VI.5 y VI.6 confirman, también, la información extraída del diseño factorial de experimentos y afirman la validez de dicho método experimental.

VI.5.- ESTUDIO DE LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES EN LOS PRECIPITADOS.

La identificación de los compuestos que constituyen los sólidos se llevó a cabo mediante la utilización de técnicas instrumentales como la difracción de rayos X, que permite la caracterización de las especies cristalinas, y el análisis termogravimétrico que suministra información sobre su evolución con la temperatura.

Por otra parte, como solo se disponía de la ficha de difracción ASTM para el hidroxiclорuro II, fue necesario obtener las curvas de valoración de las lejías de partida, procediendo a continuación a identificar cuantitativamente los compuestos formados en los tramos horizontales de las mismas.

VI.5.1.- HIDROXICLORUROS PRESENTES.

Diversos autores citan tres hidroxiclорuros de cinc: el I, de composición $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$; el II, $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ y el III, $7Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$, cuyos intervalos de formación y estabilidad corresponden a las concentraciones de la lejía de partida: 7 M, 004 M e inferiores a 0,004 M, respectivamente.

La existencia del hidroxiclорuro I en los precipitados se descarta, ya que la concentración de cloruro de cinc de la lejía empleada en la experimentación es de 0,168 M.

Así pues, considerando los márgenes de concentración citados, el fenómeno queda reducido a una disyuntiva: formación de los hidroxiclорuros II, III y el hidróxido, o bien, formación del II y el hidróxido. Para dilucidar entre ambas posibilidades, se valoró la lejía de cloruro de cinc con hidróxido sódico de igual concentración.

Una vez caracterizada la hidroxisal, se procedió a determinar su producto de solubilidad.

VI.5.1.1.- Curva de valoración de las lejías de partida con hidróxido sódico.

La valoración se llevó a cabo mediante una bureta automática Dosimat, modelo E473 - E415, acoplado a un pH-metro Metrohm Herisau, modelo E512, que permite utilizar la escala ampliada pudiéndose apreciar hasta centésimas de pH.

La adición de hidróxido sódico, de igual normalidad que la lejía, se realizó muy lentamente a fin de lograr una formación más perfecta de los cristales, con una velocidad constante de dos gotas por minuto. Asimismo, se mantuvo una agitación moderada y una temperatura constante de 25°C.

La curva que resulta de la representación gráfica de los resultados obtenidos queda recogida en la figura VI.7.

La observación de dicha curva permite ver sólo dos tramos horizontales, el primero con una adición de hidróxido sódico que va del 15-30% aproximadamente y el segundo que termina con una adición de hidróxido sódico de 80%.

Por tanto, cabe pensar que sólo se forman dos compuestos, siendo por lo menos uno de ellos una hidroxisal, puesto que para precipitar la totalidad del cinc se consume una cantidad menor de hidróxido sódico que la necesaria estequiométricamente para la formación del hidróxido de cinc.

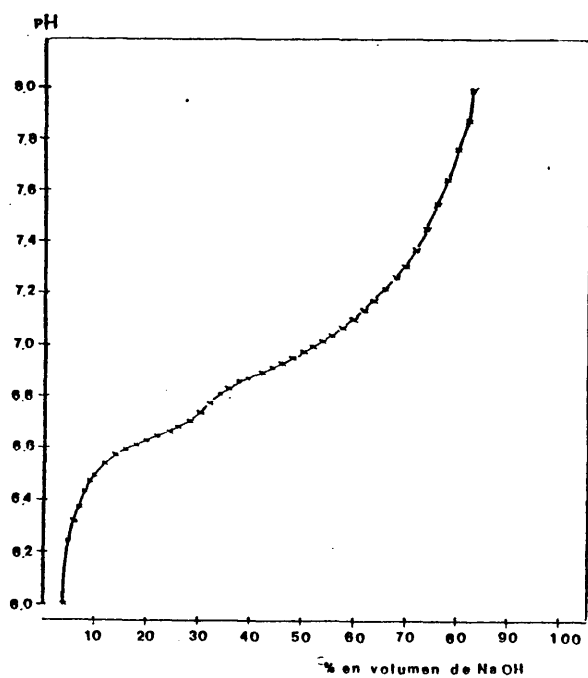


Figura VI. 7.- Curva experimental de valoración de la lejía de cinc con hidróxido sódico de concentración equivalente

En efecto, el hecho de que el volúmen de hidróxido sódico de igual normalidad que la lejía, sea menos que el necesario teóricamente para alcanzar el 100% de rendimiento de la precipitación, implica la formación de la sal básica; ya que al ocupar los iones cloruros las posiciones correspondientes a los oxhidrilos, el consumo de la base resulta menor.

No obstante, la disminución de volúmen observada demuestra que el cinc no está totalmente formando parte de la hidroxisal, si no que también precipita como hidróxido.

VI.5.1.2.- Producto de solubilidad del hidroxiclóruo II

Una vez obtenida la curva de valoración, se procedió a la identificación del compuesto que se forma con una adición del 20% de hidróxido sódico.

Por tanto, se precipitó a 25°C con un 20% de sosa de concentración equivalente al cinc de la lejía. Se dejó envejecer el precipitado en contacto con las aguas madres durante quince días; al cabo de los cuales se midió el pH de la suspensión y se filtro. En el filtrado y en el precipitado se analizó cinc y cloruro.

Para determinar el compuesto del segundo tramo, en el filtrado, de una muestra previamente precipitada con un 30% de hidróxido sódico, se precipitó el cinc restante y se dejó envejecer la suspensión durante quince días. Posteriormente se analizó el cinc y el cloruro del precipitado. La tabla VI.22 recoge los resultados analíticos obtenidos.

Tabla VI.22.- Resultados analíticos obtenidos para la identificación de los compuestos resultantes de los dos tramos horizontales de la curva de valoración.

	1 ^a precipitación	2 ^a precipitación
pH de la suspensión	6,20	8,00
Concentración de cinc en el filtrado	6,00	0,0001
Concentración de cloruro en el filtrado	8,66	5,10
% de cinc en el precipitado	61,25	64,15
% de cloruro en el precipitado	13,07	2,53

De los resultados anteriores, se deduce que con una adición del 20% de hidróxido sódico se obtiene el hidroxiclóruo II, ya que las cantidades de cinc y cloruro en el precipitado se ajustan con gran aproximación a las correspondientes de dicho compuesto.

Por tanto, de acuerdo con su fórmula, el producto de solubilidad resulta:

$$4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 = 5 \text{ Zn}^{++} + 8 \text{ OH}^- + 2 \text{ Cl}^-$$

$$K_{ps} = [\text{Zn}^{++}]^5 [\text{OH}^-]^{1,6} [\text{Cl}^-]^{0,4}$$

$$K_{ps} = (0,0918) (1,58 \cdot 10^{-8})^{1,6} (0,2443)^{0,4} = 1,74 \cdot 10^{-14}$$

Respecto al compuesto que se forma en el segundo tramo de la curva de valoración, no parece que sea el hidroxiclорuro III puesto que el contenido en cloruros de los sólidos es sensiblemente inferior al deducido de su fórmula, no obstante, cabe la posibilidad de que en dicho tramo hayan precipitado conjuntamente el hidroxiclорuro III y el hidróxido.

VI.5.2.- ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Para la identificación de las especies químicas presentes en los precipitados, como ya ha sido indicado, se ha utilizado, entre otros procedimientos, la técnica de difracción de rayos X, que, además, proporciona información acerca de la presencia de impurezas cristalinas en los mismos (87).

Sin embargo, para que la identificación mediante esta técnica resulte posible, es necesario que las especies se presenten en estado cristalino (88) (89).

En los análisis realizados se utilizó un generador marca PHILIPS, modelo PW 1310, empleando radiación de cobre $k\alpha$ y un filtro de níquel. Las condiciones de operación fueron:

Tensión 40 KV.
 Intensidad 32 mA.
 Velocidad del goniómetro 2°/min.
 Velocidad de registro 5 x 240.
 Sensibilidad $2 \cdot 10^{-2}$
 Constantes de tiempo 16 y 2.

La carencia de aparato propio unida al tiempo necesario para la realización de cada uno de los ensayos, obligó a una selección previa de las muestras más representativas; por otra parte, el análisis de dichas muestras suministra información más que suficiente en relación con los objetivos pretendidos. Los precipitados analizados han sido los siguientes:

$E_{1,1}, E_{1,4}, E_{1,6}, E_{1,7}, E_{1,10}, E_{1,11}, E_{1,13}, E_{1,16}$
 $E_{2,1}, E_{2,4}, E_{2,6}, E_{2,7}, E_{2,10}, E_{2,11}, E_{2,13}, E_{2,16}$
 $E_{3,1}, E_{3,4}, E_{3,6}, E_{3,7}, E_{3,10}, E_{3,11}, E_{3,13}, E_{3,16}$

Para las muestras precipitadas con hidróxido sódico e hidróxido cálcico, se realizó un barrido hasta cincuenta grados que equivale, según la ley de Bragg, a una distancia entre planos de 1,82 Å, ya que las líneas más características de los posibles compuestos existentes en los precipitados, corresponden a distancias entre planos superiores a dicho valor, de acuerdo con las correspondientes fichas ASTM.

Sin embargo, para las muestras resultantes de la precipitación con la mezcla de carbonato e hidróxido, el barrido comprende hasta sesenta grados, puesto que una de las líneas típicas del carbonato de cinc se encuentra a una distancia entre planos inferior a 1,82 Å.

VI.5.2.1.- Resultados experimentales

Los resultados experimentales correspondientes a la distancia entre planos $d(\text{Å})$ y a las intensidades relativas de los picos (I/I_0) , para cada una de las muestras ensayadas, así como para los patrones utilizados se muestran en las tablas VI.23.1.a4.

VI.5.2.2.- Interpretación y discusión de los resultados experimentales

La interpretación de los resultados se ha dividido de acuerdo con la procedencia de las muestras como a continuación se especifica

Tabla VI.23.1.1.- Resultados de los análisis por difracción de rayos X de las muestras precipitadas con hidróxido sódico.

F _{1,1}	E _{1,4}		E _{1,6}		E _{1,7}		E _{1,10}		E _{1,11}		E _{1,13}		E _{1,16}	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
9,76	11	7,89	3,25	12	3,53	21	4,46	7	2,80	77	2,82	72	7,86	100
2,81	98	3,50	3,15	11	2,97	20	3,53	14	2,60	63	2,61	66	3,91	11
2,59	64	3,19	2,97	14	2,81	75	3,27	18	2,47	100	2,48	100	3,56	11
2,46	100	2,82	2,79	66	2,68	46	2,79	70	1,99	12	1,91	28	3,14	10
1,90	38	2,73	2,67	48	2,60	63	2,71	31	1,90	30			2,91	9
		2,68	2,61	96	2,52	34	2,58	67					2,85	16
		2,57	2,45	100	2,47	100	2,47	100					2,79	54
		2,52	2,04	8			2,30	10					2,71	24
		2,47	1,83	9			2,16	6					2,65	28
		1,88	18										2,58	43
													2,46	72
													2,35	16
													2,00	12
													1,90	23

Tabla VI. 23.2.- Resultados de los análisis por difracción de rayos X de las muestras precipitadas con hidróxido cálcico.

E _{2,1}		E _{2,4}		E _{2,6}		E _{2,7}		E _{2,10}		E _{2,11}		E _{2,13}		E _{2,16}	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
7,78	13	7,82	18	6,17	63	6,21	25	3,11	26,7	7,87	83	4,89	25	6,31	47
4,90	7	6,24	51	3,65	85,7	5,16	49	3,02	45	4,10	26	3,11	27	5,02	58
3,68	22	5,00	41	3,10	94	4,11	50	2,87	28	3,16	44	3,03	25	4,14	53
3,02	37	4,11	44	3,02	23	3,92	47	2,80	88	3,03	100	2,80	96,5	3,95	47
2,80	85	3,91	32	2,87	34	3,57	32	2,72	28	2,93	50	2,68	27	3,58	31
2,71	22	3,55	31	2,80	88	3,12	100	2,60	77	2,86	44	2,61	66	3,13	98
2,68	13	3,11	100	2,71	31	3,03	31	2,47	100	2,72	64	2,47	100	3,05	20
2,65	20	3,02	51	2,59	73	2,96	98	1,92	40	2,66	77	1,91	66	3,03	22
2,58	74	2,87	79	2,47	98	2,81	53	1,90	40	2,59	50			2,89	100
2,46	100	2,81	51	2,46	100	2,72	41			2,36	46			2,82	47
1,91	33	2,79	36	1,92	26	2,71	36			2,02	46			2,71	40
		2,71	38			2,48	30							2,51	27
		2,67	31			2,45	32							2,50	27
		2,60	36			1,94	23							2,48	28
		2,47	46			1,87	25							2,46	31
						1,81	34							1,96	20
														1,88	22
														1,82	33

VI.5.2.2.1.- *Difractogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido sódico.*

Los resultados de las tablas VI.23.1 y 4 indican que en todas las muestras analizadas, se presentan los picos más característicos del óxido de cinc, por tanto, queda clara la presencia de dicho compuesto en los precipitados obtenidos con hidróxido sódico.

En algunos casos se observa que se trata de un óxido de cinc perfectamente cristalino y de elevada pureza (ejemplo $E_{1,1}$), ya que la intensidad I , correspondiente a la distancia entre planos de máxima intensidad, coincide con la relativa I/I_0 y es igual a 100.

En otros casos, no obstante, si bien solo se presentan los picos característicos del óxido de cinc, la intensidad absoluta es menor -aunque la relativa resulta igual a la del correspondiente patrón, circunstancia que se puede explicar por la presencia de compuestos amorfos.

Los tres picos característicos del hidroxiclورو II se observan en los difractogramas correspondientes a las muestras $E_{1,4}$ y $E_{1,16}$. Las condiciones de obtención en ambos casos son $\text{pH} = 7$ y 25°C , difiriendo en el método de mezcla y en la concentración de hidróxido sódico empleada, lo que confirma la estabilidad de la hidroxisal para valores bajos del pH y la temperatura.

En otras muestras, como por ejemplo $E_{1,6}$; $E_{1,7}$ y $E_{1,10}$ aparecen uno o dos picos característicos de la hidroxisal. La ausencia de las restantes líneas de máxima intensidad parece indicar que la red cristalina del hidroxiclورو II comienza a deformarse por la presencia de iones extraños (OH^- en las muestras $E_{1,6}$ y $E_{1,10}$). Cuando la temperatura es elevada cabe pensar que no se llega a formar el cristal por no encontrarse dentro del intervalo de estabilidad.

Respecto al tercer compuesto, que en principio cabe suponer presente en los precipitados, el hidróxido de cinc es importante destacar que en ninguno de los ocho difractogramas obtenidos aparecen los tres picos característicos. Aunque en ciertos casos se identifican algunas de las restantes líneas, la intensidad de las mismas es inferior a la tabulada en las fichas ASTM, lo que induce a pensar que de existir hidróxido de cinc en los precipitados, éste no correspondería al hidróxido e sino a alguna otra variedad imperfectamente cristalizada.

Los difractogramas obtenidos ponen de manifiesto, por tanto, la presencia de cristales de óxido de cinc, fundamentalmente, y en algunos casos -precipitados obtenidos a pH y temperaturas bajas- cristales del hidroxiclорuro de cinc de fórmula $4 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$.

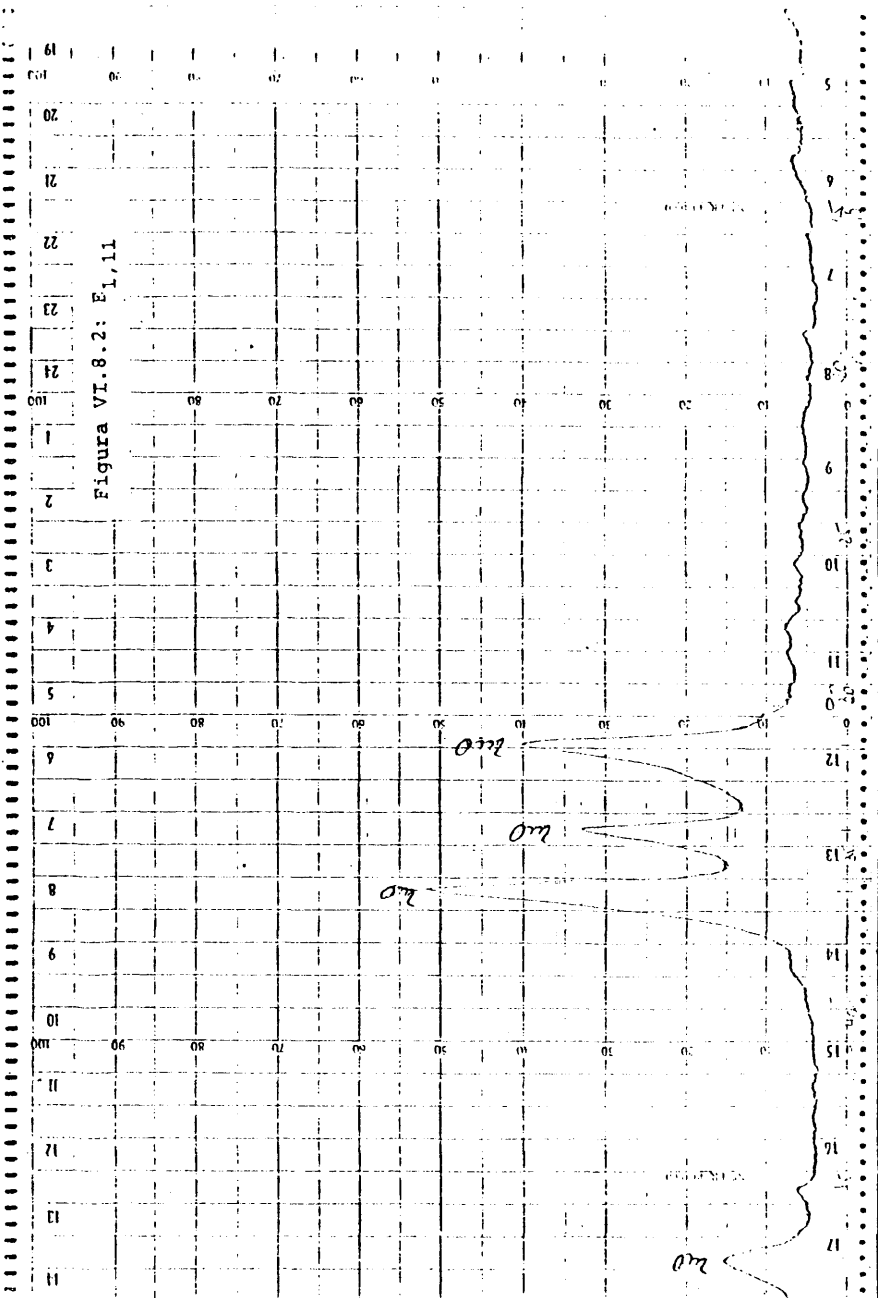
No se confirma la presencia de hidróxido de cinc perfectamente cristalino, pero puede existir en estado amorfo.

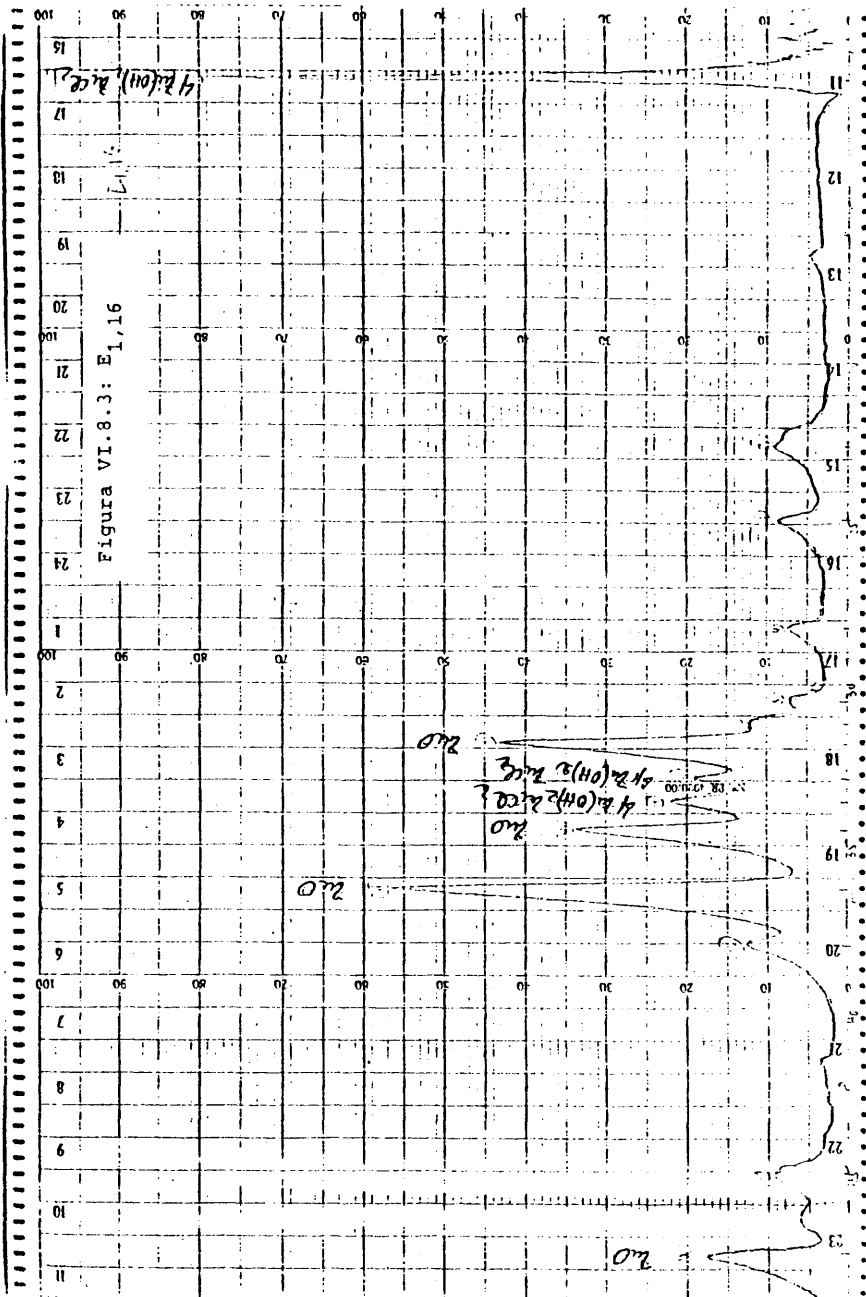
A título de ejemplo en las figuras VI.8 .1 a 3, muestran tres de los difractogramas obtenidos; en el primero aparece clara la presencia de óxido de cinc puro y perfectamente cristalizado, - en el segundo el óxido de cinc aparece mezclado con algún compuesto amorfo, y en el tercero se observa una mezcla de óxido de cinc e hidroxiclорuro II.

o

VI.5.2.2.2.- Difractogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico.

Los resultados de la tabla VI.23.2 indican que los difractogramas de las muestras obtenidas con hidróxido cálcico se pueden clasificar en dos grupos. Aquellos en que las líneas características del óxido de cinc se aprecian muy claramente ($E_{2,1}$; $E_{2,6}$; $E_{2,10}$ y $E_{2,13}$), y cuya intensidad relativa es máxima y, aquellos, en los que si bien dichos picos están presentes, su intensidad es, en general, pequeña ($E_{2,4}$; $E_{2,7}$; $E_{2,11}$ y $E_{2,16}$).





Los difractogramas del primer grupo corresponden a muestras obtenidas a 98°C, mientras que en los del segundo, la temperatura ha sido de 25°C. Por tanto, queda claro que la temperatura es una variable que aumenta el contenido de óxido de cinc de los sólidos.

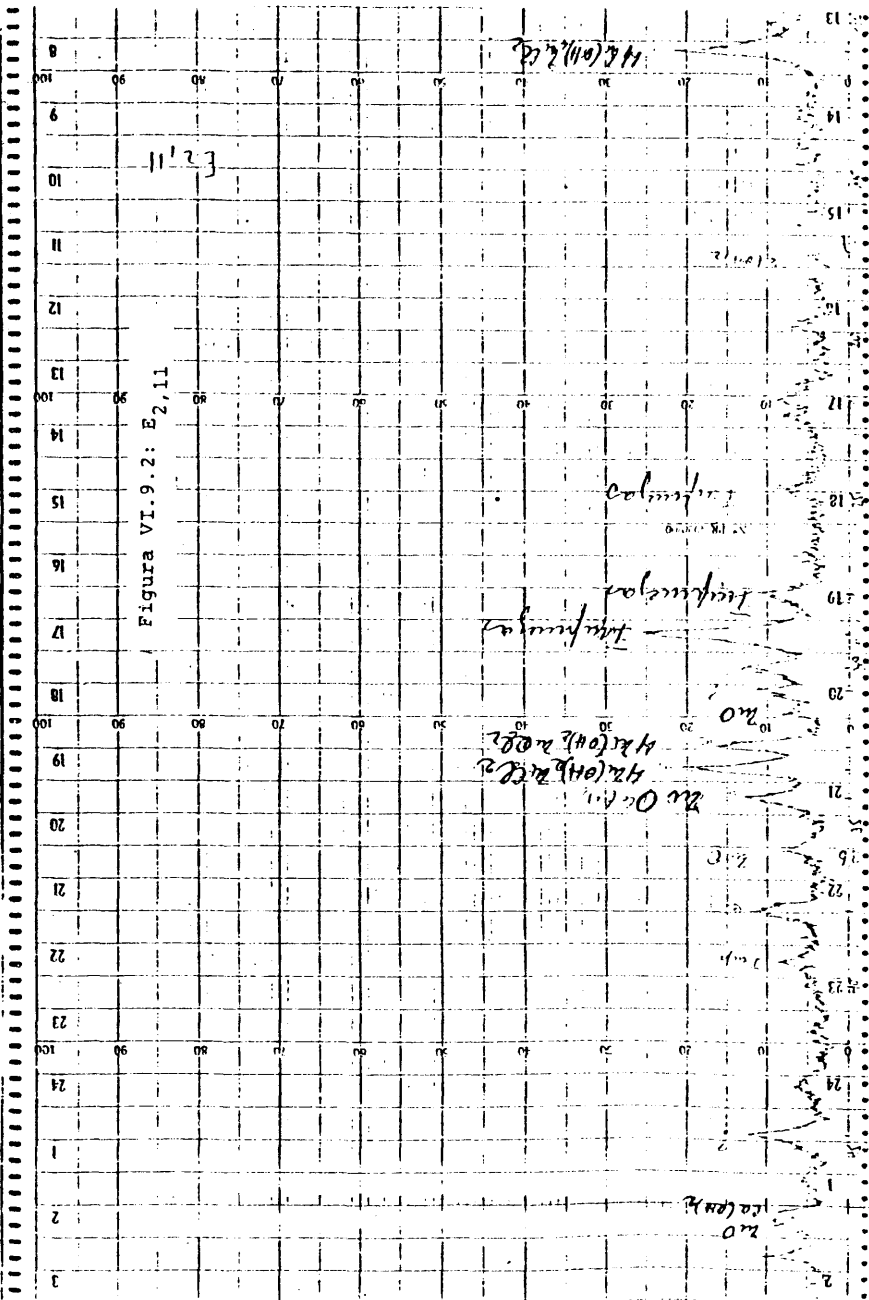
Estos resultados están de acuerdo con las observaciones indicadas en cuanto a la influencia de la temperatura de trabajo - en la composición de los precipitados resultantes.

Las líneas correspondientes al hidroxiclورو II aparecen con una intensidad muy elevada en la muestra E_{2,11}, que, como queda recogido en el apartado VI.4.3.3. es la que presenta mayor contenido de cloruros. En las restantes muestras aparecen con una intensidad muy pequeña, incluso en algunas no aparecen las tres líneas - sino solamente una o dos.

En los difractogramas de los precipitados obtenidos a 25°C y en alguno de los obtenidos a 98°C se observan unos picos con elevada intensidad sobre todo en el primer caso, que hicieron pensar en principio en la posible formación de un producto no identificado.

Utilizando el índice de Hannawalt, que ordena los compuestos cuyos difractogramas están recogidos en fichas ASTM, de forma que las ocho líneas más intensas de cada compuesto están colocadas por orden decreciente de intensidad, y el índice de Fink, en el que las ocho líneas más intensas están ordenadas según espaciados interplanares decrecientes, se encontró un oxiclورو de calcio de fórmula $3 \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁹⁰⁾, que constituiría el producto no identificado.

No obstante, como quedaban picos sin identificar, cuyas intensidades resultaban elevadas sobre todo en aquellas muestras obtenidas a 25°C y por el método inverso, se pensó que su presencia podría derivarse de la existencia de impurezas en la cal química - utilizada como reactivo. Cabe señalar que una de las impurezas más comunes de la cal la constituye el carbonato cálcico.



Para confirmar esta hipótesis, se obtuvo el difractograma del hidróxido cálcico industrial empleado, el que arrojó los siguientes resultados.

dA	I/I ₀
4,97	66,3
3,88	11,6
3,53*	10,5
3,12*	31,6
3,04*	89,5
2,63	100
2,51*	13,7
2,29	21,1
2,10	16,8
1,93	47,4
1,87*	18,5

Los espaciados señalados con asteriscos, son los mismos que los de los productos en cuestión, aunque difieren en cuanto a los valores de las intensidades relativas. Esto permite confirmar que algunos de los picos no identificados corresponden a impurezas aportadas por el reactivo precipitante.

Por último, cabe destacar que en alguna de las muestras tomadas a tiempos de digestión de cero, aparecen muy débilmente picos correspondientes al hidróxido cálcico, hecho que indicaría la incompleta solubilización del mismo.

Resumiendo, puede decirse que los precipitados obtenidos con lechada de cal corresponden a mezclas de óxido de cinc, hidroxidocloruro de cinc y muy posiblemente hidroxidocloruro cálcico en proporciones relativas variables, compuestos a los que hay que añadir la presencia de impurezas presentes en el agente de precipitación empleado y, en algunos casos, hidróxido cálcico.

Al igual que en el caso de la precipitación con hidróxido sódico, no se observa la presencia de hidróxido de cinc cristalino

en los precipitados.

Las figuras VI. 9.1 a 3 recogen los difractogramas correspondientes a las muestras E_{2,13}; E_{2,11} y E_{2,16} en los que se observan respectivamente los picos correspondientes al óxido de cinc, a la mezcla de hidroxidocloruro y óxido y por último el óxido de cinc, hidroxidocloruro cálcico e impurezas procedentes de la cal utilizada.

VI.5.2.2.3.- *Difractogramas de los precipitados obtenidos con carbonato sódico + hidróxido sódico.*

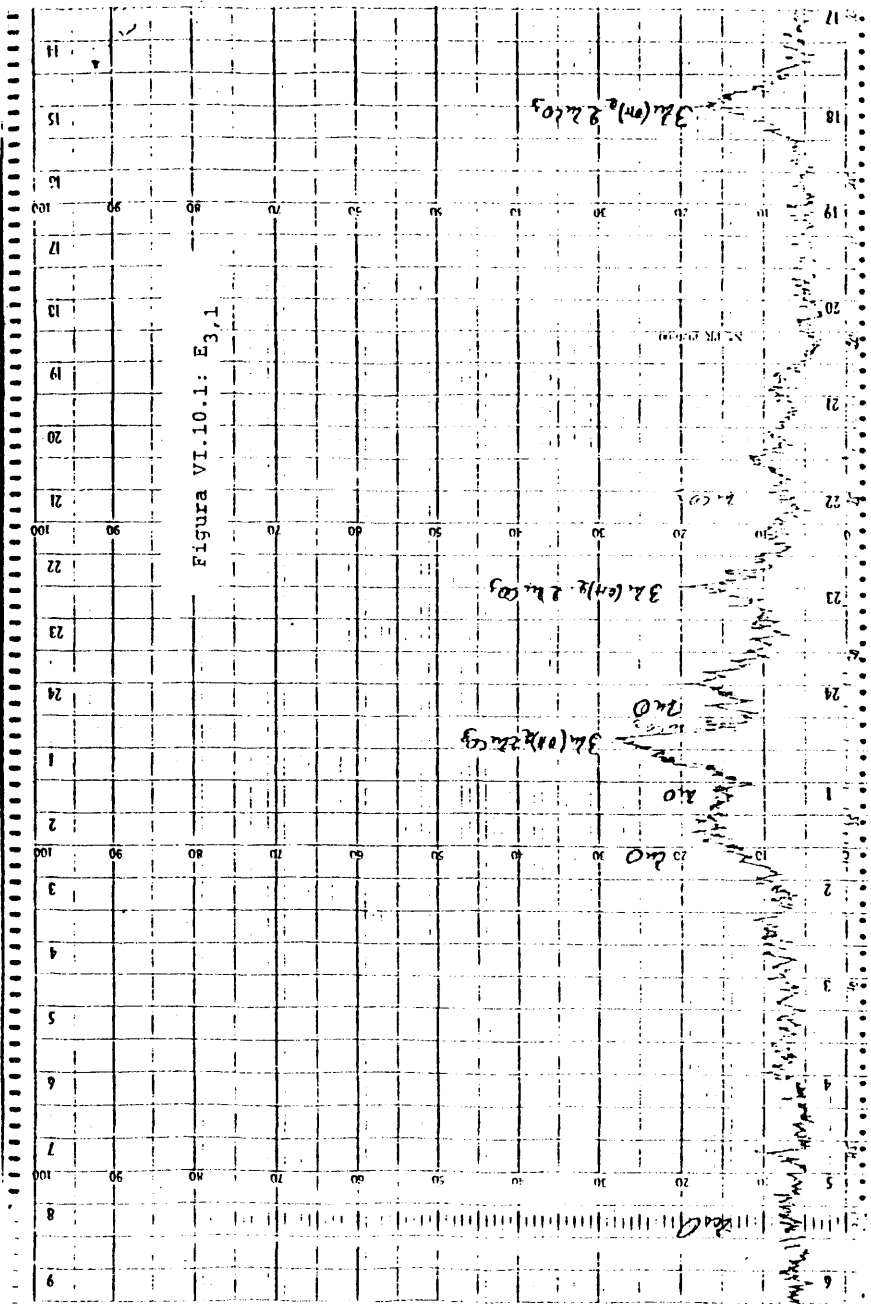
De acuerdo con los resultados recogidos en la tabla - VI.23.3. cabe destacar en las muestras precipitadas con mezcla de carbonato sódico e hidróxido sódico dos tipos de difractogramas. En este caso la variable diferencial no es la temperatura como en el caso de la precipitación con hidróxido cálcico, sino la relación carbonato sódico/hidróxido sódico.

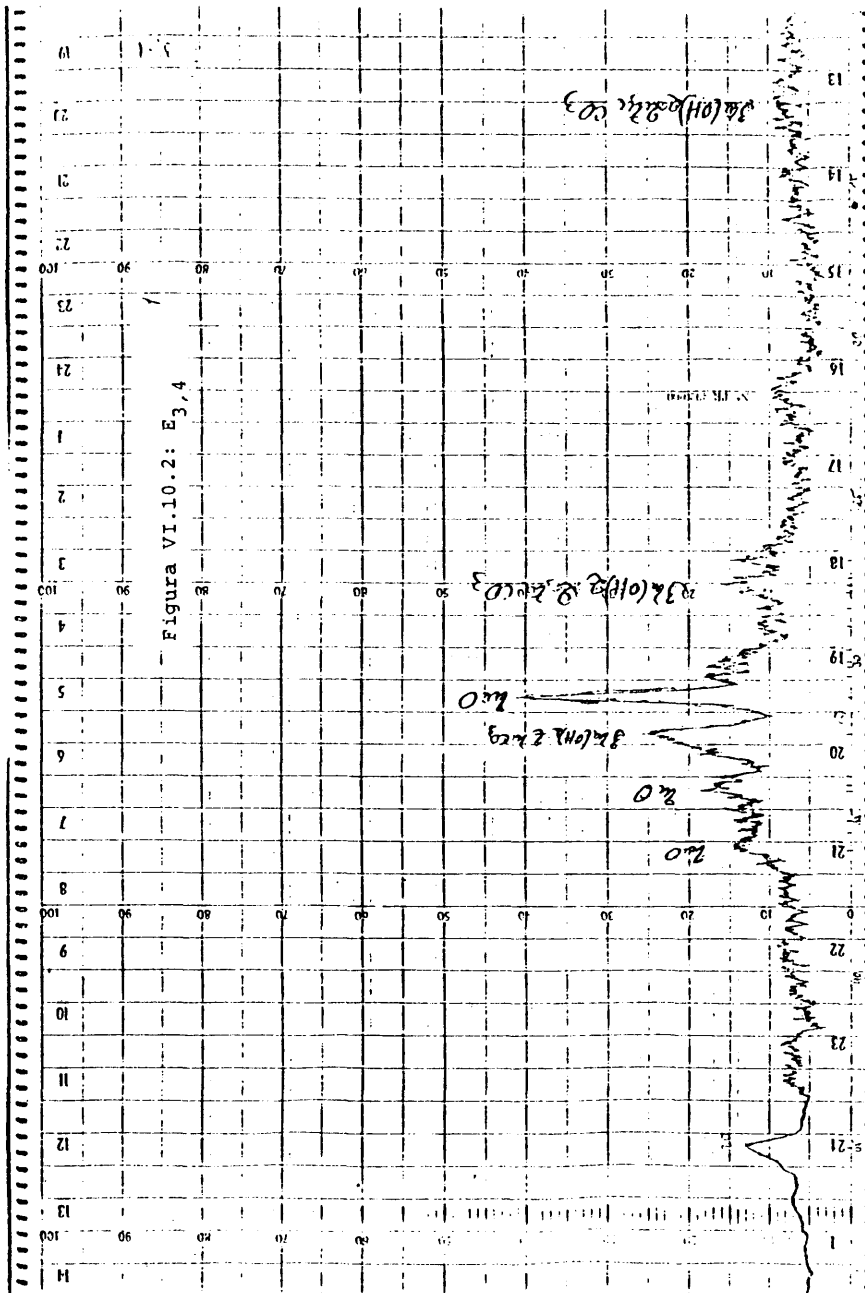
Cuando dicha relación es la máxima, se obtienen difractogramas que revelan la presencia de productos fundamentalmente amorfos (E_{3,1}; E_{3,4}; E_{3,6} y E_{3,7}), mientras que cuando dicha relación es mínima, son perfectamente cristalinos (E_{3,9}; E_{3,12}; E_{3,13} y E_{3,16}).

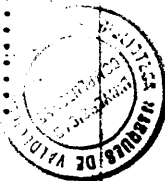
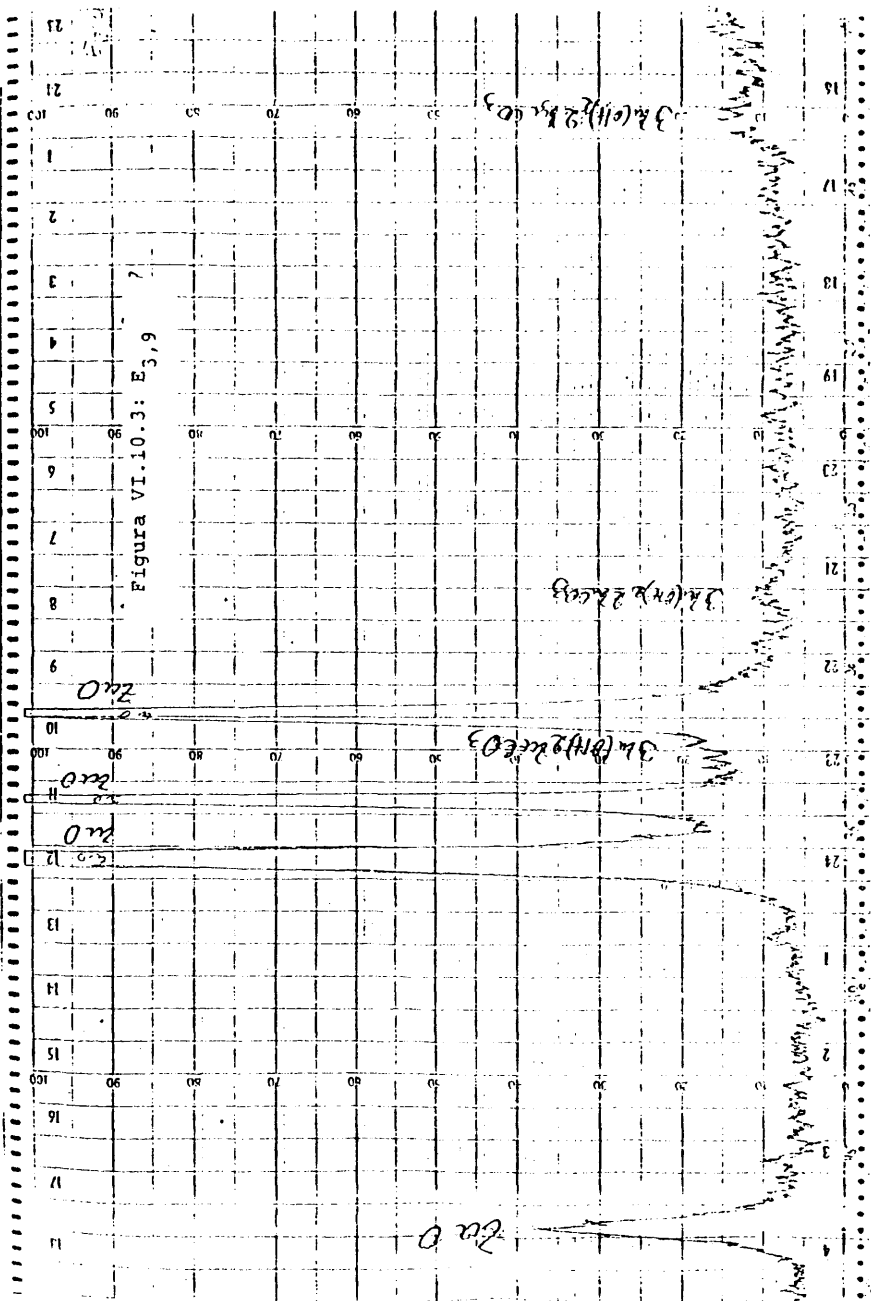
En el primer caso, los picos coinciden con el carbonato básico de fórmula $3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{Zn}(\text{OH})_2$, y el óxido, aunque su identificación resulta difícil dado el carácter amorfo de las muestras.

En el segundo caso, aparece perfectamente diferenciado el óxido de cinc, observándose una perfecta cristalización. Junto a él, aparecen con muy pequeña intensidad los picos de la sal básica.

No aparecen los tres picos de máxima intensidad del hidroxidocloruro de cinc II; el hecho es sumamente importante, ya que el análisis cuantitativo reveló un contenido de cloruros de cierta im







portancia que permitía pensar en la existencia de esta especie en los precipitados. Cabe pensar en este sentido que la presencia de iones carbonatos es decisiva en cuanto a que impide la formación de gérmenes de hidroxiclорuro.

La presencia de cloruros puede explicarse como producto de una retención del mismo por adsorción.

Aparece en algunos casos, una línea de escasa intensidad correspondiente al carbonato de cinc, hecho que aisladamente no permite concluir la existencia en forma cristalina en los precipitados.

En las muestras $E_{3,12}$ y $E_{3,16}$ aparecen unos picos que no han podido identificarse utilizando los índices Hannawalt y Fink.

En resumen, se destaca con claridad la presencia de óxido de cinc y carbonato básico en todas las muestras y la ausencia de hidroxiclорuro e hidróxido de cinc.

Las figuras VI.10.1 a 3 muestran los difractogramas de los precipitados $E_{3,1}$; $E_{3,4}$ y $E_{3,9}$, obtenidos los dos primeros con la máxima relación carbonato/hidróxido y el tercero con la mínima.

VI.5.3.- ANALISIS POR TERMOGRAVIMETRIA.

Con el fin de obtener la máxima información sobre los compuestos que componen los precipitados, se estudió su comportamiento térmico (91).

El aparato empleado fue un termoanalizador, marca Mettler nº 51, el cual, simultáneamente al análisis termogravimétrico (A.G.T.) y al termogravimétrico de escala expandida (T.G.exp), permite obtener el termogravimétrico diferencial (T.G.D.) y el término diferencial (A.T.D.).

El análisis termogravimétrico da la pérdida de peso experimentada por el sólido con la temperatura -pérdidas que son iguales al peso de producto volatilizado-. El termogravimétrico de escala expandida permite calcular la pérdida de peso con mayor precisión.

Con el termogravimétrico diferencial se determina la temperatura a la que la velocidad de descomposición resulta máxima.

Por último, el análisis térmico diferencial suministra información sobre el balance energético de la reacción de descomposición, y permite conocer si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

Para el estudio del comportamiento térmico de los precipitados se utilizaron la mitad de las muestras analizadas mediante rayos X.

Como más representativas de los precipitados obtenidos con hidróxido sódico, se seleccionaron las $E_{1,1}$; $E_{1,4}$; $E_{1,11}$ y $E_{1,16}$.

De las obtenidas con hidróxido cálcico se analizaron las $E_{2,1}$; $E_{2,4}$; $E_{2,11}$ y $E_{2,16}$, y por último, de las precipitadas con mezcla de carbonato sódico e hidróxido sódico se seleccionaron las $E_{3,1}$; $E_{3,4}$; $E_{3,11}$ y $E_{3,16}$.

Como se deduce del análisis cuantitativo y del estudio con Rayos X, los compuestos que constituyen los precipitados varían con las condiciones de obtención y con el agente precipitante utilizado. Dependiendo de dichas condiciones, se puede afirmar que los compuestos que integran los precipitados son, hidróxido de cinc, óxido de cinc, hidroxiclорuro de cinc, hidróxido cálcico, carbonato cálcico, hidroxiclорuro cálcico y carbonato básico de cinc. Conviene recordar nuevamente que el hidróxido de cinc en caso de hallarse presente se encontraría en estado amorfo.

De la bibliografía se han extraído las temperaturas de descomposición, los calores de formación y los calores específicos de las distintas especies químicas antes indicadas; así como los de los productos de su descomposición térmica.

Estos datos se resumen en la tabla VI.24.

Tabla VI.24.- Datos termodinámicos correspondientes a las distintas especies que componen los precipitados y a los productos resultantes de su descomposición térmica.

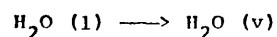
Compuesto	Temp.de descomp. (°C)	Calor de formación a 1 atm y 25°C (kcal/mol)	Calores específicos (kcal/mol.k)
Zn(OH) ₂	125	-153,66	$23,46+0,002958T-\frac{187700}{T^2}$ (*)
ZnO	- - -	-83,36	$11,40+0,00145T-\frac{182400}{T^2}$ continua -
4 Zn(OH) ₂ ·ZnCl ₂ ·H ₂ O	~ 200	-782,86 (**)	$117,96+000815T-\frac{750800}{T^2}$ (**)
Ca(OH) ₂	580	-235,58	21,4
CaO	2850	-151,7	$10,00+0,00484T-\frac{108000}{T^2}$
CaCO ₃ (aragonito)	825	-289,54	$19,68+0,01189T-\frac{307600}{T^2}$
3 Zn(OH) ₂ 2 ZnCO ₃	- - -	-846,78 (**)	$111,04+0,020282T-\frac{1360000}{T^2}$ (**)
ZnCO ₃	300	-192,9	$20,33+0,005704T-\frac{398450}{T^2}$
H ₂ O	100°C	-57,80 (g) -68,32 (l)	$8,22+0,00015T+\frac{0,00000134T^2}{T^2}$ (g) 18,45(l).
CO ₂	-78,5	-94,05	$10,34+0,00274T-\frac{195500}{T^2}$
HCl	-85	-22,06	$6,70+0,00084T$
ZnCl ₂	732	-99,9	$15,9+0,00800T$

(*) Calculado a partir de la regla de Kopp.

(**) Valores aproximados obtenidos sumando los valores de los compuestos que lo constituye.

Por tanto, de acuerdo con los productos existentes inicialmente en los precipitados y los datos de la tabla VI.24, las reacciones que tendrían lugar al aumentar la temperatura serían las siguientes:

Hasta 100°C, se perdería la humedad y el agua de hidratación, transformación que estaría representada por la ecuación:



cuyo requerimiento energético se calcula a partir de la ecuación de Kirchoff:

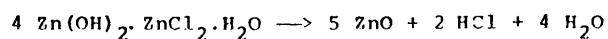
$$\Delta H_{100} = \Delta H_{25^\circ\text{C}} + \int_{25}^{100} \Delta c_{pdt}.$$

de la que resulta:

$$\Delta H_{100} = 9,72 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Por tratarse de una reacción endotérmica, la presencia en los sólidos de agua de hidratación se verá reflejada no solo en el análisis termogravimétrico, sino también en el térmico diferencial.

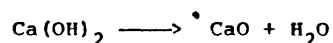
Alrededor de los 200°C comienza la descomposición del hidróxicloruro de cinc con pérdida de ácido clorhídrico, según la reacción:



Reacción endotérmica que para llevarse a cabo necesita un aporte energético de 76,4 kcal/mol.

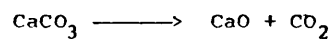
En los precipitados que contienen hidróxido cálcico y carbonato cálcico, que son los que se obtienen por precipitación -

con lechada de cal, a unos 580°C comienza la deshidratación del Ca(OH)_2 .



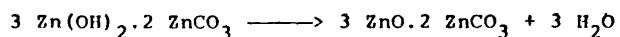
$$\Delta H_{580} = 25,36 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

En los mismos, a 825°C tiene lugar la descomposición del carbonato cálcico, impureza que acompaña al reactivo, con desprendimiento de anhídrido carbónico.



$$\Delta H_{825} = 42,86 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Por último, en los precipitados obtenidos con mezcla de carbonato de sodio e hidróxido sódico, en los que se comprueba mediante Rayos X la presencia del carbonato básico, $3 \text{Zn(OH)}_2 \cdot 2 \text{ZnCO}_3$, tiene lugar, de acuerdo con la bibliografía, una pérdida de agua a unos 370°C, de acuerdo con:



El producto resultante es estable hasta los 880°C. Su descomposición, con pérdida de anhídrido carbónico y obtención de un residuo de óxido de cinc, se produce a una temperatura próxima a 1000°C según:



VI.5.3.1.- Termograma de los precipitados obtenidos con hidróxido sódico.

Los termogramas efectuados con los cuatro precipitados seleccionados entre los obtenidos con hidróxido sódico, se muestran en las figuras VI.11.1 a 4. En el correspondiente a las primeras muestras, E_{1,1}, cuyas condiciones de obtención constituyen las más drásticas en orden a impedir la formación de hidroxocloruro de cinc, se observa una ligera pérdida de peso hasta los 150°C, pérdida que se atribuye a la volatilización del agua contenida en el precipitado, en tanto que no aparece la pérdida posterior correspondiente a la descomposición térmica de la sal básica.

El análisis termogravimétrico diferencial, que permite calcular la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima, muestra dos pérdidas de agua, a 80 y 110°C.

A partir de los 150°C, el análisis termogravimétrico registra un tramo perfectamente horizontal hasta los 900°C.

Sin embargo, a 650°C en el análisis térmico diferencial aparece una reacción exotérmica, sin pérdida de peso, lo que puede atribuirse a una transformación cristalográfica.

En el termograma correspondiente a la muestra E_{1,4}, se advierten tres pérdidas perfectamente claras.

La primera de cierta importancia y que llega hasta los 130-140°C, corresponde a la pérdida de agua.

La segunda, entre los 170-175°C, se identifica con la descomposición térmica del hidroxocloruro, según la reacción antes indicada, en la que tiene lugar un desprendimiento de agua y ácido clorhídrico y constituye la pérdida más significativa.

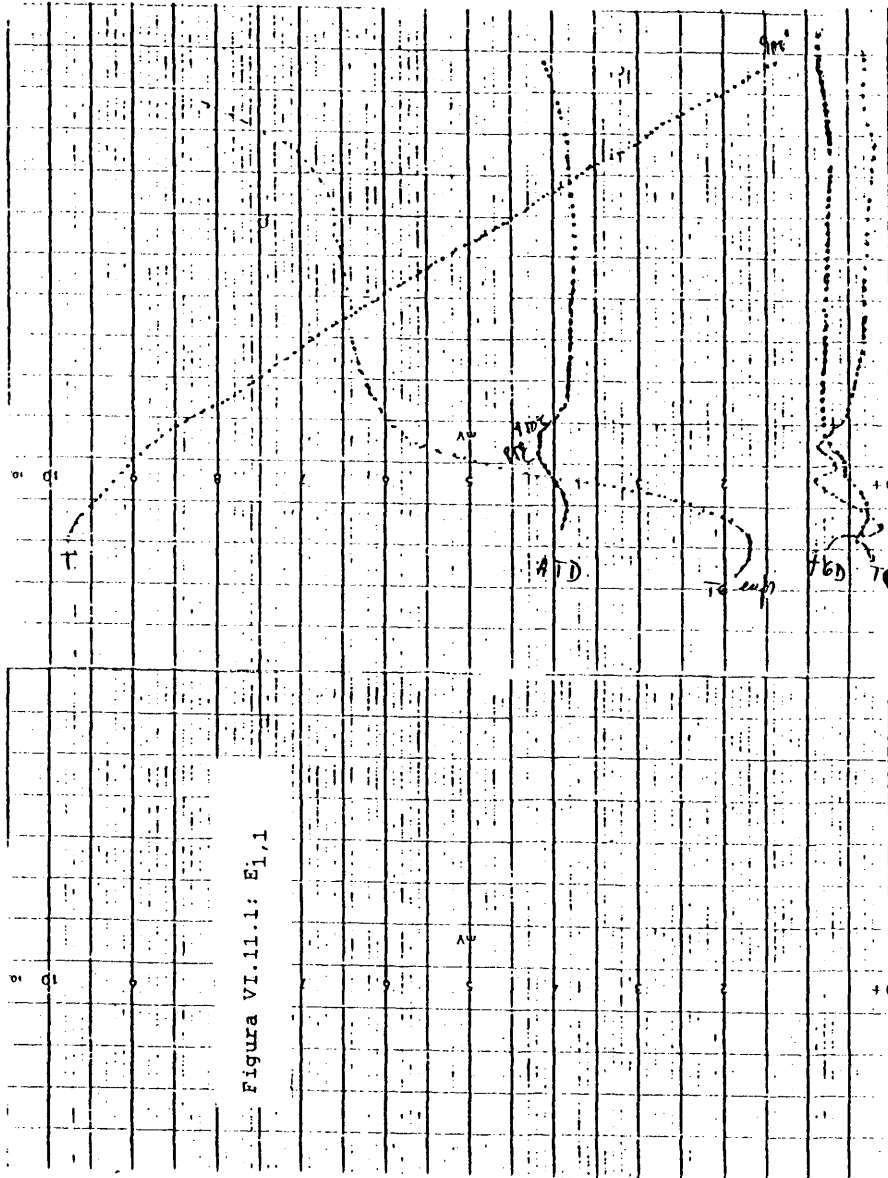


Figura VI.11.1: E1,1

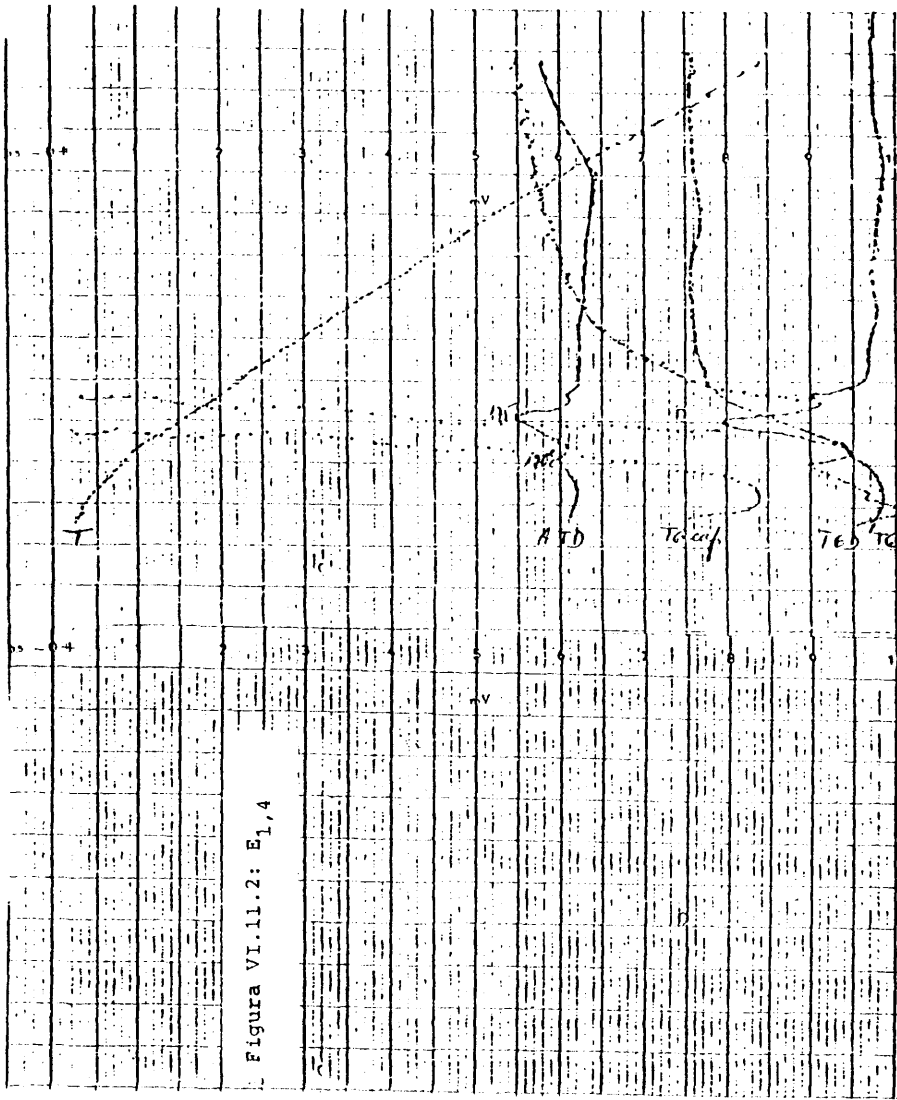


Figura VI.11.2: E_{1,4}

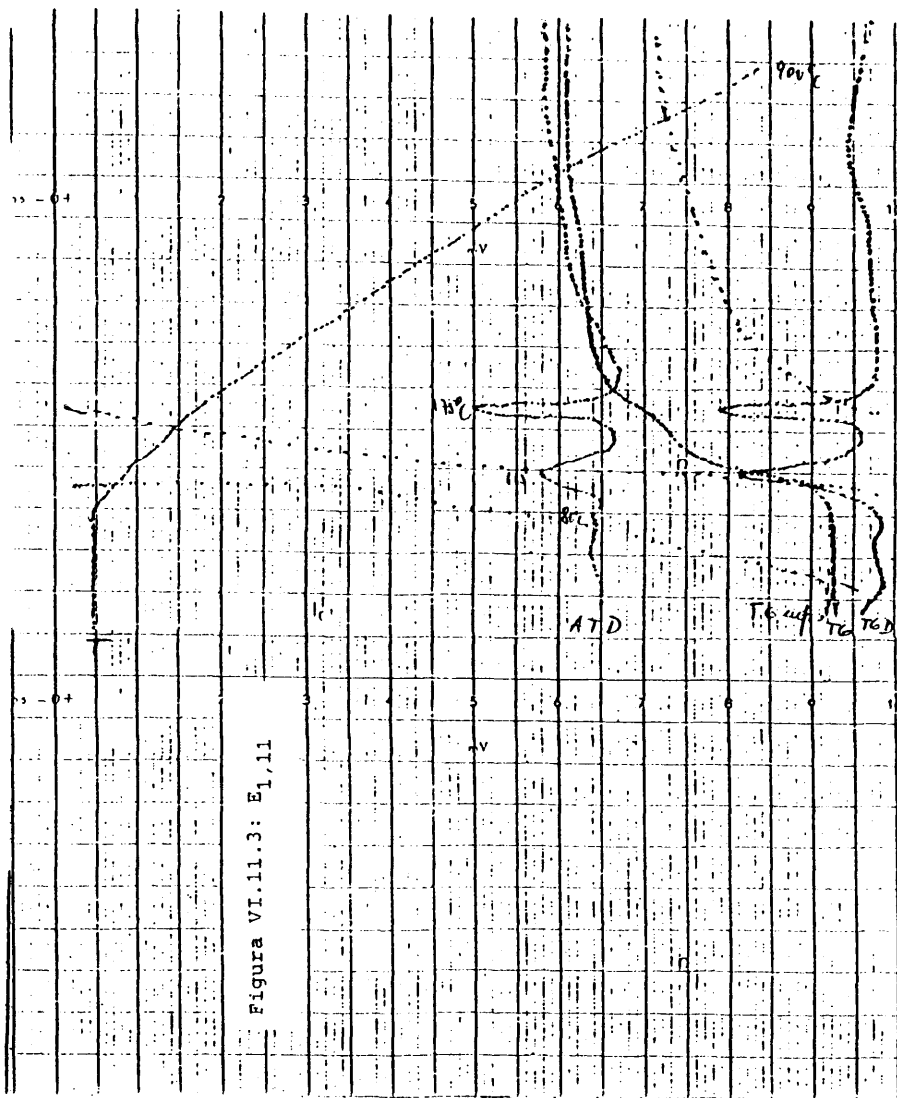


Figura VI.11.3: E₁,11

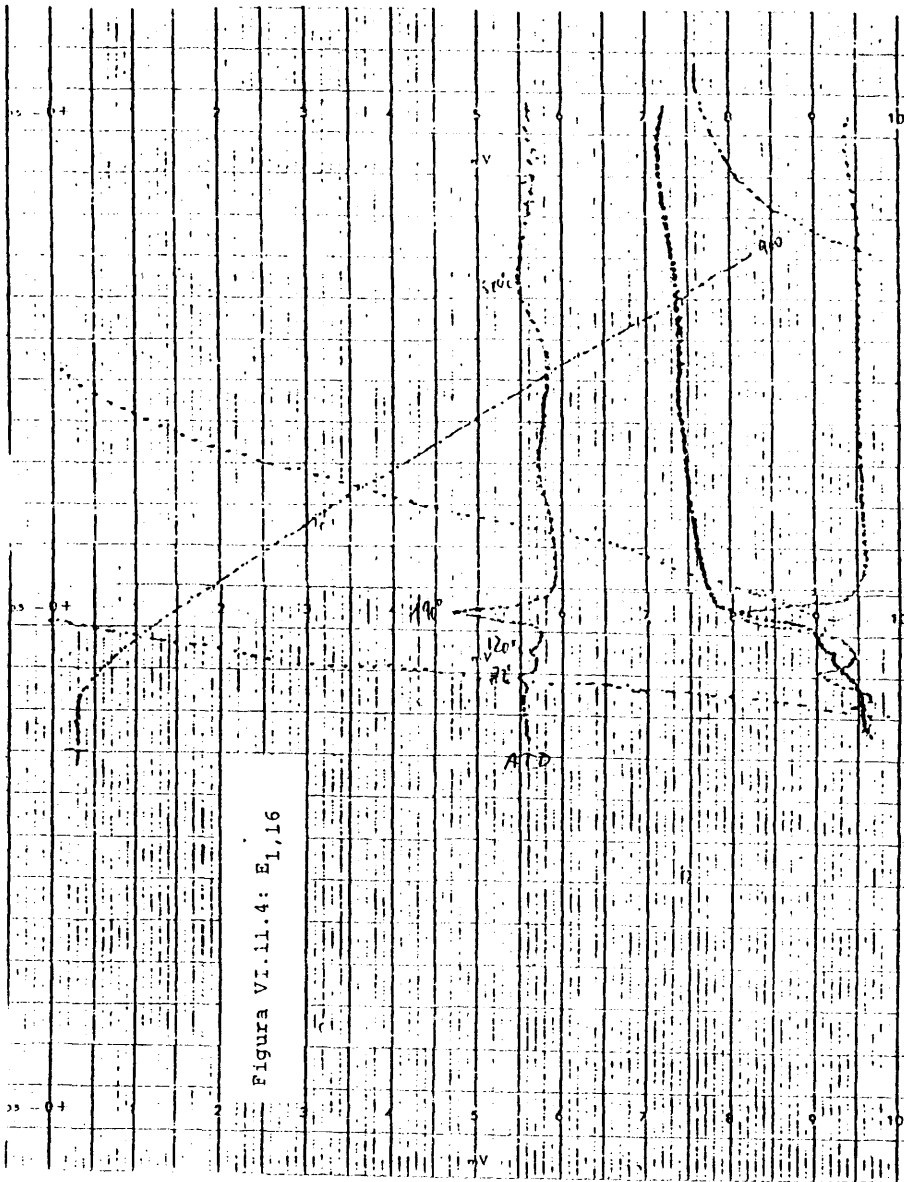


Figura VI.11.4: E_{1,16}

Por último, sobre los 900°C se advierte una ligerísima pérdida que se supone debida a dióxido de carbono, retenido por el precipitado bajo la forma de carbonato; la presencia del cual sería explicable por la carbonatación parcial del hidróxido sódico, y que permite pensar en la formación, durante la precipitación, de carbonato básico.

Las dos primeras pérdidas son endotérmicas, hecho que coincide con la predicción teórica realizada a partir de la ecuación de Kirchoff.

Las muestras E_{1,11} y E_{1,16'} presentan las tres mismas pérdidas que en el caso anterior. En realidad constituyen tres termogramas bastante similares cualitativamente, aunque con ciertas diferencias cuantitativas.

Se observan también, ligeras diferencias en las temperaturas características -del orden de 5-10°C- y en las velocidades máximas de descomposición que vienen dadas por el análisis termogravimétrico diferencial.

En la tabla VI.25 se resumen los resultados experimentales más significativos de los termogramas.

VI. 5.3.2.- Termogramas de los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico.

Los termogramas realizados con los precipitados obtenidos con hidróxido cálcico se muestran en las figuras VI.12.1 a 4. En todos ellos se observan tres pérdidas de peso importantes.

La primera hasta una temperatura de 110-150°C, endotérmica, corresponde a la humedad y al agua de hidratación y su valor oscila entre 1,2-11,5%.

Tabla VI. 25. Resumen de los resultados experimentales del análisis térmico de los precipitados obtenidos con hidróxido - sódico.

Muestra	T máx. (°C)	ΔT (°C)	ΔP (g)	P (g)	$\frac{\Delta P}{P} \cdot 100$
E _{1,1}	80	25-85	0,0012	0,1000	1,20
	110	85-150	0,0016		1,60
E _{1,4}	100	80-130	0,0054	0,1000	5,40
	175	130-450	0,0199		19,94
	900	>900	0,0015		1,50
E _{1,11}	72	25-80	0,0012	0,1000	1,20
	120	80-130	0,0077		7,70
	190	130-500	0,0039		3,90
	900	>900	0,0019		1,90
E _{1,16}	85	25-150	0,0074	0,1000	7,40
	190	150-500	0,0169		16,90
	900	>900	0,0010		1,00

La temperatura a la cual la velocidad de pérdida es máxima, es distinta de unas muestras a otras.

La segunda pérdida importante, cuyo valor respecto al peso inicial de muestra, oscila entre 8,5-16,2% presenta una velocidad máxima de pérdida de peso a una temperatura bien definida de 175°C y corresponde a una reacción endotérmica. La velocidad de pérdida de peso decrece con la temperatura, pero las muestras continúan perdiendo peso hasta los 400°C.

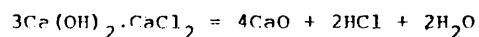
La reacción que tiene lugar en este intervalo de temperaturas, se ha identificado con la de descomposición del hidroxiclورو de cinc con formación de ácido clorhídrico que se desprende, y volatilización del agua de cristalización.

A veces dicha pérdida no es continua, sino que presenta ligeras inflexiones que hacen suponer que la reacción de descomposición pueda darse en más de un paso.

Cabe destacar que, dependiendo de la muestra, el análisis térmico diferencial indica una transformación exotérmica posterior a la descomposición del hidroxiclورو de cinc, la que se aprecia con mayor o menor intensidad, incluso a veces no se observa. Dicha transformación se debe a una reordenación cristalográfica.

La tercera pérdida de peso importante tiene una velocidad máxima localizada entre 720-800°C y corresponde a una reacción de descomposición endotérmica. Los valores porcentuales de dicha pérdida oscilan entre 8,0-13,8% del peso inicial:

Las reacciones que cabe pensar tienen lugar, son la descomposición del carbonato cálcico y la pirólisis del hidroxiclورو cálcico. La primera es bien conocida, y por lo que a la segunda se refiere, Rinka y Satava⁽⁹¹⁾ concluyen que a 125°C la composición es $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2$, a la que se llega después de la pérdida de moléculas de agua. A partir de los 600°C hasta los 1050°C dicho compuesto se descompone según:



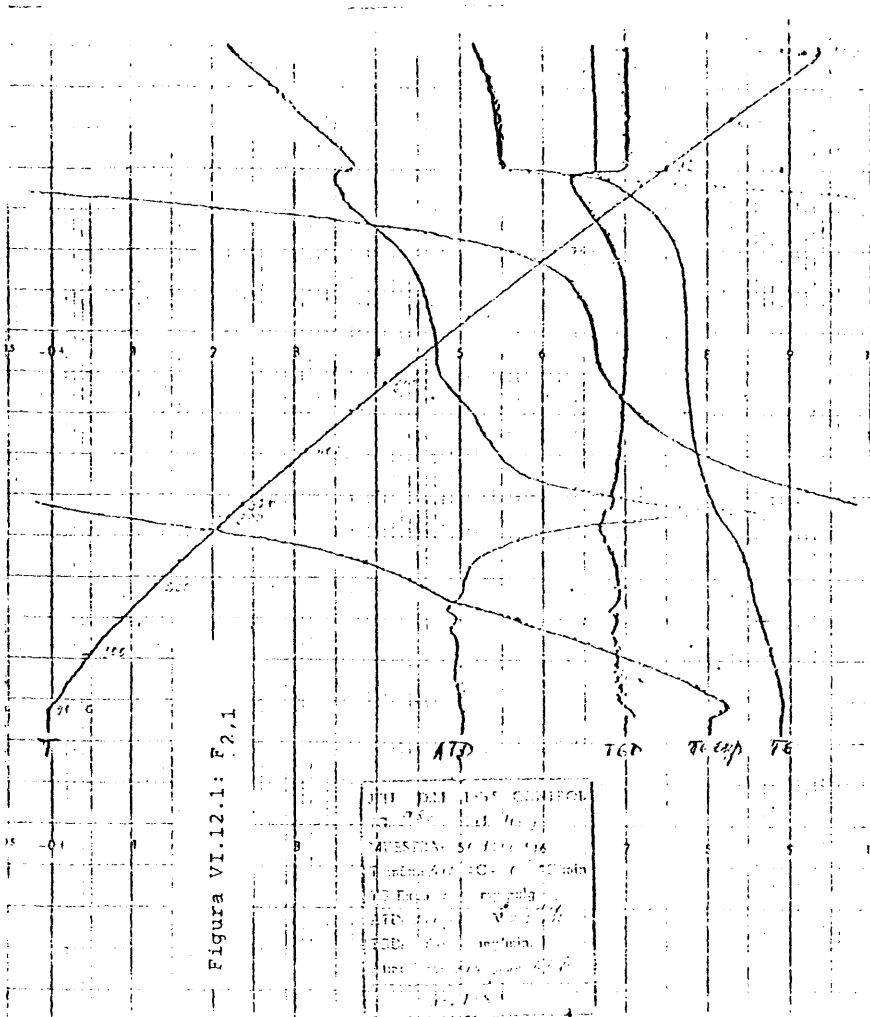


Figura VI.12.1: F2,1

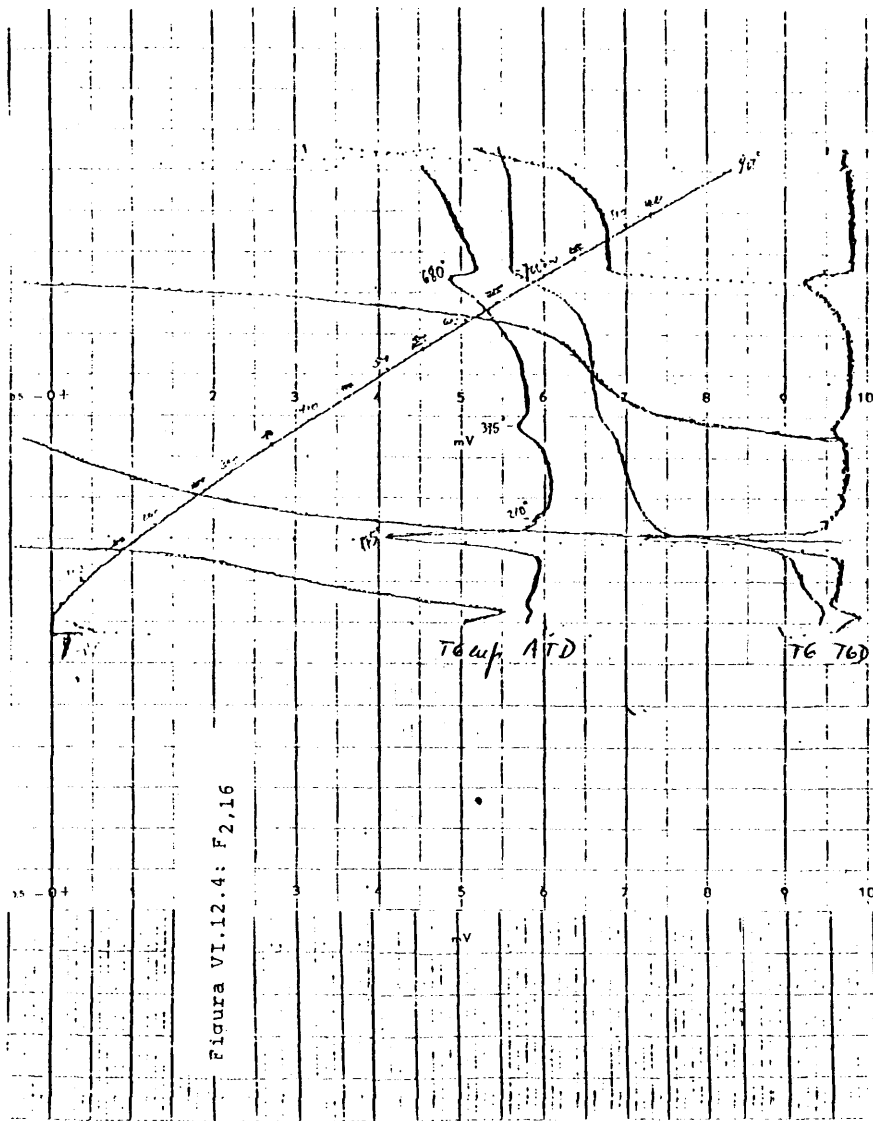
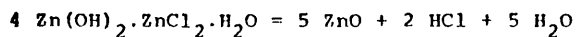


Figura VI.12.4: F2,16

El termograma de la muestra E_{2,11} presenta, entre los - 500 y 680°C, una pérdida con un valor porcentual del 2,3%, debida a la deshidratación del hidróxido cálcico, según los estudios realizados por Cabannes y Ott respecto al comportamiento térmico del mismo.

Es conveniente señalar que el tanto por ciento de cloruros calculado a partir de la segunda pérdida de peso y que correspondería a la reacción de descomposición:



resulta, con la única excepción de la muestra E_{2,11}, mayor que el obtenido del análisis cuantitativo.

Esto permite pensar que, en realidad, la hidroxisal resultante no tiene exactamente la fórmula anteriormente indicada, sino que el ión cloruro se encuentra parcialmente sustituido por oxhidrilos en la red, y por tanto, el compuesto en cuestión correspondería en realidad a la fórmula $4 \text{ Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_{2-x} (\text{OH})_x \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Respecto a la tercer pérdida, el tanto por ciento de calcio calculado a partir de ella, y considerando la reacción de descomposición del hidroxiclорuro cálcico, resulta inferior a los valores experimentales obtenidos del análisis cuantitativo; hecho que se puede interpretar como debido a que una pequeña parte del calcio no esté como hidroxiclорuro cálcico, sino como carbonato.

El residuo de las muestras, que estaría constituido por óxido de calcio y óxido de cinc, coincide con bastante aproximación con el que se obtendría de acuerdo con el porcentaje de cinc y calcio de los precipitados.

En la tabla VI. 26. se resumen los resultados más significativos de los termogramas comentados.

Tabla VI.26. Resumen de los resultados del análisis térmico de los precipitados obtenidos con lechada de cal.

Muestra	T máx. (°C)	ΔT (°C)	ΔP (g)	P (g)	$\frac{\Delta P}{P} \cdot 100$
E _{2,1}	130	25-140	0,0012	0,1000	1,20
	170	140-450	0,0084		8,50
	800	450-830	0,0185		12,72
E _{2,4}	80	25-110	0,0050	0,1000	5,00
	180	110-450	0,0145		10,00
	720	450-850	0,0185		13,79
E _{2,11}	110	25-150	0,0115	0,1000	11,50
	170	150-500	0,0095		16,17
	620	500-680	0,0020		2,33
	800	680-840	0,0110		13,10
E _{2,16}	80	25-110	0,0025	0,1000	1,67
	175	110-330	0,0190		14,91
	395	330-500	0,0040		3,11
	700	700-900	0,0100		8,03

VI.5.3.3.- Termogramas de los precipitados obtenidos con carbonato sódico + hidróxido sódico.

Los termogramas de los precipitados obtenidos con carbonato e hidróxido sódicos se muestran en las figuras VI.13.1 a 4 y en ellas se observan las tres pérdidas de peso descritas por la bibliografía para el carbonato básico de cinc.

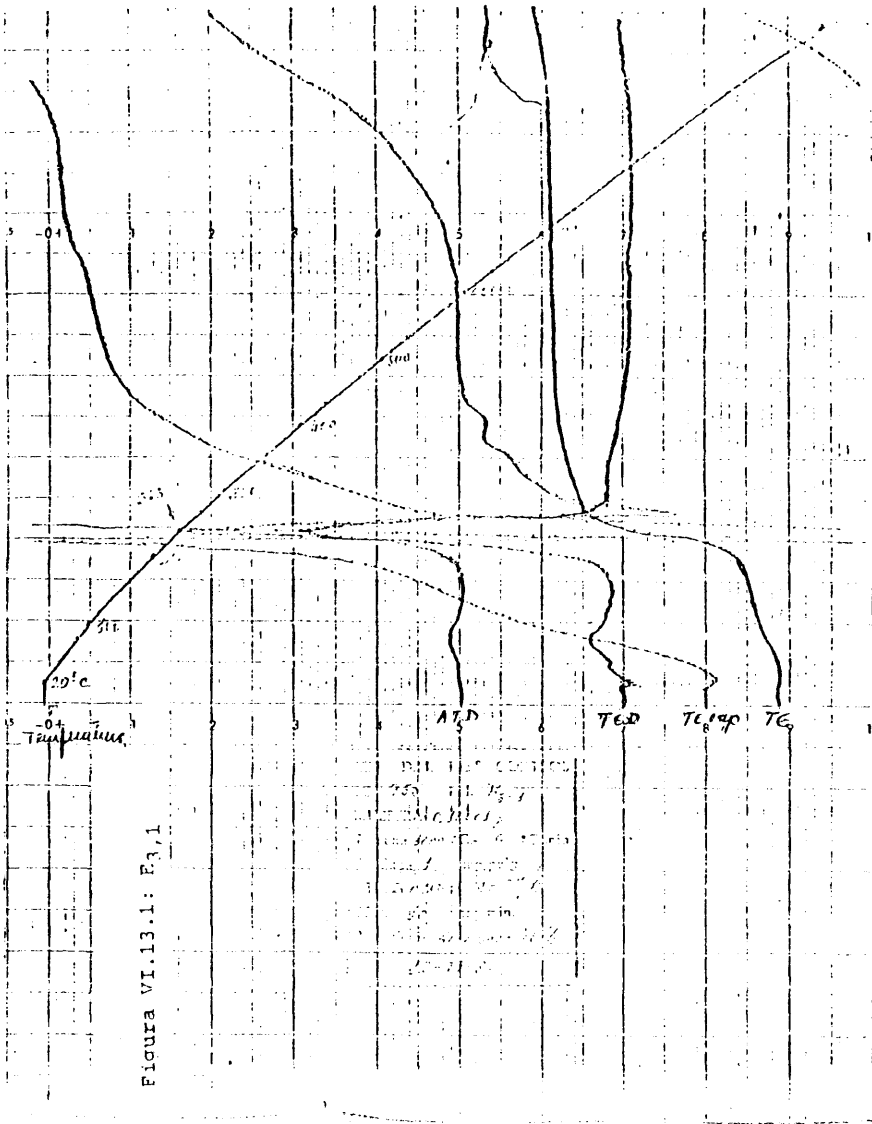
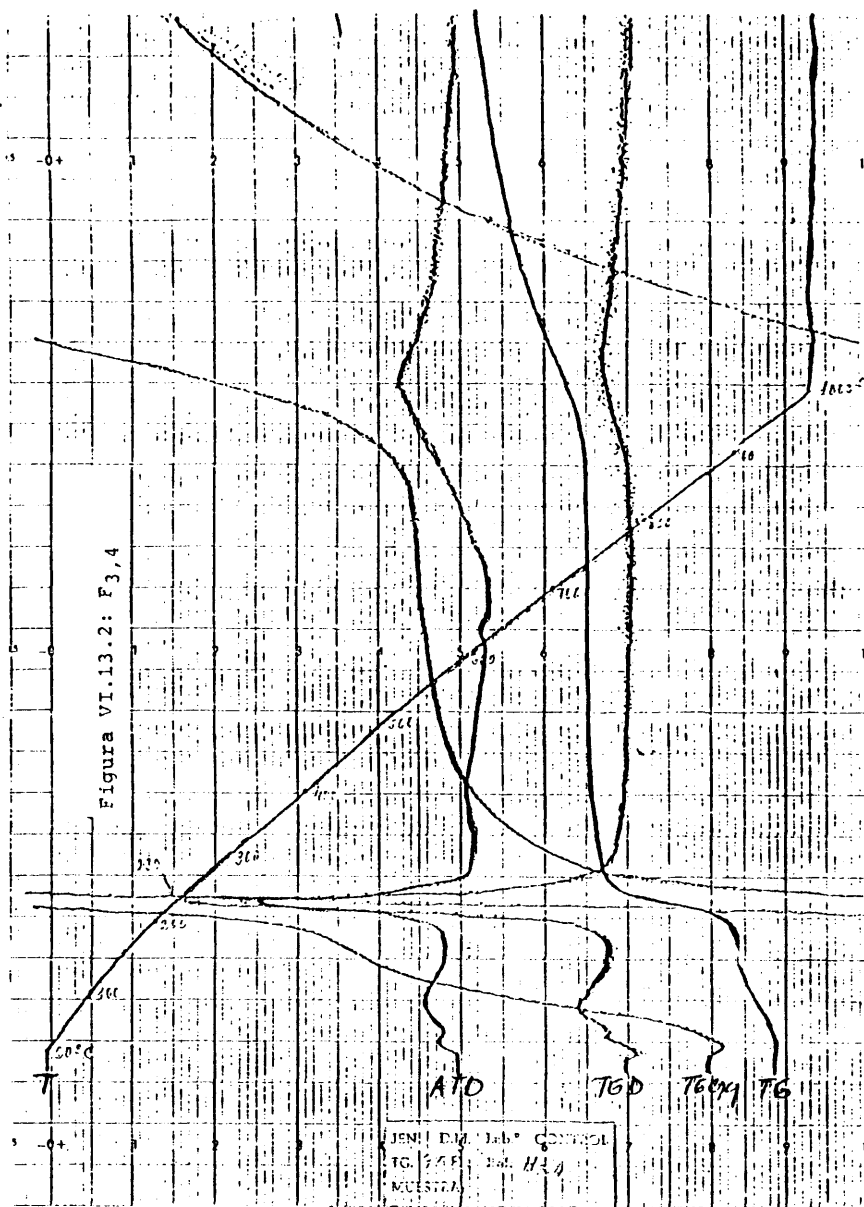
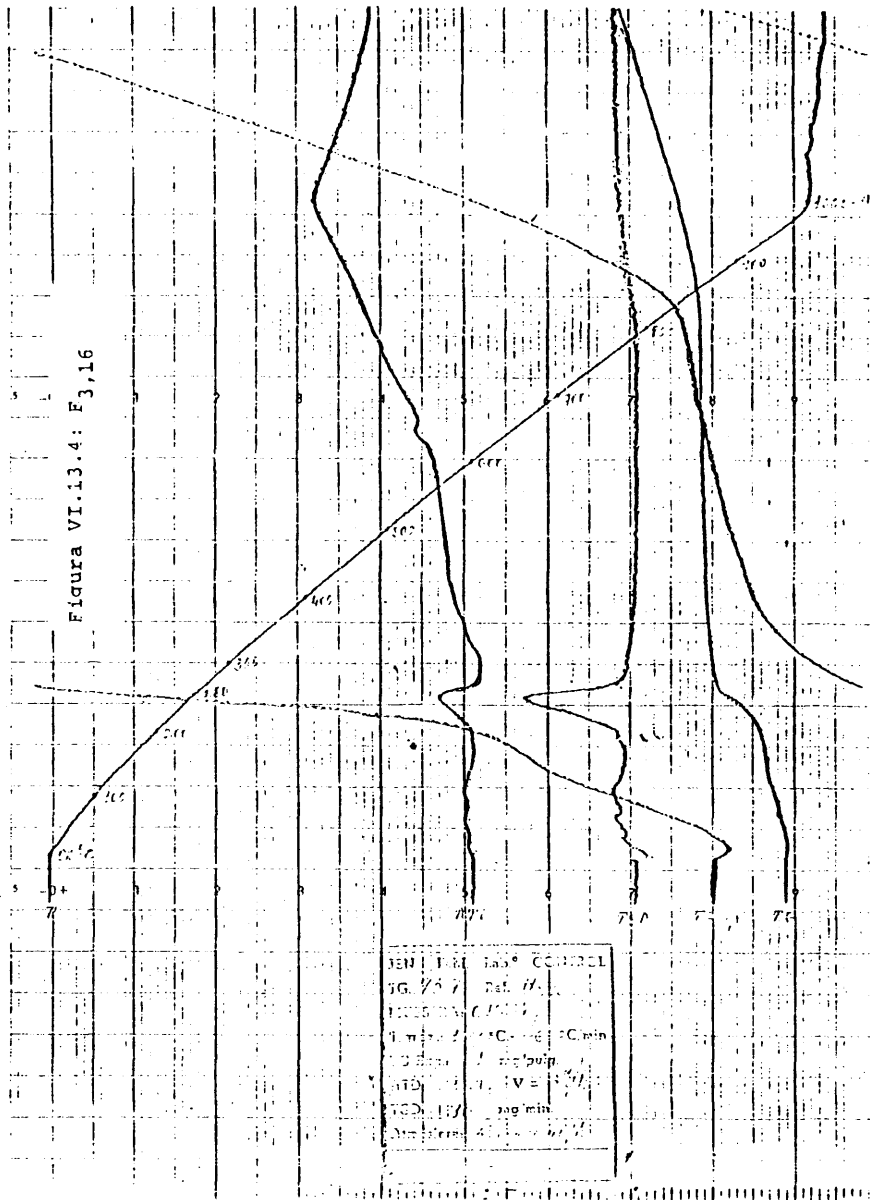


Figura VI.13.1: E_{3,1}





La primera corresponde al agua embebida y su valor oscila entre 1,50-5,00%; responde, al igual que en los casos anteriores, a una transformación endotérmica.

La segunda pérdida importante presenta la velocidad máxima de descomposición a una temperatura diferente según la muestra, pero localizada entre los 230° y 290°. La velocidad de descomposición decrece rápidamente con la temperatura y a partir de los 500°-600°C comienza un tramo recto, perfectamente horizontal hasta casi los 900°C.

El análisis térmico diferencial muestra que dicha pérdida corresponde a una reacción de descomposición endotérmica.

Del mismo modo que ocurría en los casos anteriores después de la descomposición térmica de la sal básica, en algunos termogramas se observa una reordenación cristalográfica, puesto que el ATD revela desprendimiento de calor sin pérdida de peso.

Esta segunda pérdida corresponde a la descomposición del carbonato básico de cinc, que da anhídrido carbónico, agua y óxido de cinc. No obstante, el anhídrido carbónico no se desprende totalmente hasta una temperatura aproximada de 1000°C, quedando adsorbido en el óxido de cinc. La cantidad de anhídrido carbónico que queda adsorbido depende del tamaño y porosidad de las partículas.

Algunos autores -como por ejemplo Schinn-, piensan que la adsorción es de tipo químico y que la pérdida de peso sería debida al desprendimiento del agua de cristalización, y de constitución, obteniéndose un compuesto cuya fórmula correspondería a $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2$.

Dicho compuesto sería estable hasta los 880°C, temperatura a la que comenzaría su descomposición con desprendimiento lento de anhídrido carbónico hasta los 1000°C.

En los termogramas realizados se ha llegado a los 1000°C y a esta temperatura aún no se alcanzó la constancia de peso.

La suma de la segunda y tercer pérdida determina contenidos de anhídrido carbónico superiores a los que se obtiene analíticamente, por lo que cabe pensar la existencia de algún otro fenómeno.

Esta circunstancia indujo a buscar en la bibliografía datos sobre el comportamiento del óxido de cinc a tan elevadas temperaturas, encontrándose investigaciones que hablan de la sublimación del óxido de cinc a temperaturas muy inferiores a su punto de fusión.

Como resultado conjunto de estos trabajos, se deduce que el óxido de cinc obtenido en ciertas condiciones comienza a volatilizarse sobre los 1000°C, resultando máxima la velocidad a 1700°C.

Loverenz sugiere que la sublimación a temperaturas tan por debajo de su punto de fusión, es debida a una destrucción parcial de la real con descomposición a cinc atómico y oxígeno molecular.

Para concluir, cabe destacar que no se observa ninguna descomposición térmica entre los 170°-180°C como en los termogramas de las muestras obtenidas con hidróxido sódico y lechada de cal, correspondiente en dichos casos a la descomposición del hidroxiduro de cinc.

Los resultados de los termogramas se resumen en la tabla VI. 27.

Tabla VI. 27. Resumen de los resultados del análisis térmico de los precipitados obtenidos con carbonato + hidróxido sódico.

Muestra	T. máx. (°C)	ΔT (°C)	ΔP	P (g)	$\frac{\Delta P}{P} \cdot 100$
E _{3,1}	100	25-150	0,0030	0,1000	3,00
	240	150-700	0,0250		25,77
	-	950-1000	0,0020		2,78
E _{3,4}	100	25-150	0,0050	0,1000	5,00
	230	150-600	0,0190		20,00
	-	900-100	0,0180		23,68
E _{3,11}	100	25-150	0,0015	0,1000	1,5
	290	150-600	0,0105		10,66
		900-1000	0,0010		1,14
E _{3,16}	130	25-150	0,0020	0,1000	2,00
	250	150-600	0,0080		8,16
	-	850-1000	0,0105		11,67

VI.6. - SEPARACION DE LA FASE SOLIDA

Los estudios de sedimentación y filtración han contribuido al conocimiento de los sólidos obtenidos por precipitación dado el comportamiento diferente de las partículas en función de su tamaño, forma, grado de cristalinidad, rigidez y de las propiedades superficiales de las mismas, entre ellas la interacción partícula-disolvente.

Para la separación de la fase sólida se realizaron los correspondientes ensayos de sedimentación y filtración de las suspensiones, cuya descripción se recoge a continuación, y que permiten, asimismo, determinar las dimensiones del equipo industrial continuo necesario para la separación.

VI.6.1. - LA ETÁPA DE SEDIMENTACION

VI.6.1.1. - Procedimiento experimental

Los ensayos fueron realizados en probetas graduadas recubiertas de una camisa, por cuyo interior circulaba en forma continua agua procedente del termostato, con lo que las suspensiones sedimentaban a la misma temperatura que habían sido obtenidas.

Las muestras, bien homogeneizadas, eran colocadas en las probetas, donde se las dejaba en reposo. Seguidamente, se contaba el tiempo, tomando simultáneamente y a intervalos el nivel de separación entre el líquido claro y la llamada zona de decantación colectiva y que se caracteriza por tener una velocidad descendente prácticamente constante.

Por último, para poder calcular el punto crítico -punto de entrada a la zona de compresión- de acuerdo con el método de Ro

berts (68), se anotaba la altura de separación límite, H_m . Dicha altura se obtiene al cabo de un tiempo muy largo, que puede ir desde algunas horas hasta algunos días, dependiendo de las características de la muestra.

Simultáneamente a la determinación de la velocidad de sedimentación se procedía a determinar la concentración inicial y final de la suspensión. Con este motivo, en un cristal tarado se colocaban 10 ml de las suspensiones respectivas, perfectamente homogéneas, y se secaban en estufa a 105°.

También se determinaron las densidades del sólido y del líquido mediante el empleo de picnómetro. La del sólido se realizó de acuerdo con la norma INTA 160264.

Por último, resulta conveniente señalar que las muestras para los ensayos de sedimentación se tomaron al mismo tiempo que para los ensayos analíticos, por lo que el diseño de experimentos coincide con aquél (pág. 78, 100 y 118).

VI.6.1.2.- Resultados experimentales

Los resultados correspondientes quedan recogidos en las tablas VI.28. 1 a 6.

VI.6.1.3.- Interpretación y discusión de resultados

Dejando de momento, a un lado la discusión sobre la influencia de variables tales como el pH y la temperatura, que determinan comportamientos similares en los distintos tipos de suspensiones y que se discutirán detalladamente más adelante, se observa una relación muy estrecha entre la velocidad de sedimentación y la constitución química de los sólidos.



Tabla VI.28.1.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico.

E _{1,1} (seg)	E _{1,2}		E _{1,3}		E _{1,4}		E _{1,5}		E _{1,6}		E _{1,7}		E _{1,8}	
	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0
10	247	5	299	5	289	10	298	10	260	10	256	10	297	10
30	138	30	295	30	258	30	289	30	180	30	164	20	293	20
50	68	50	291	50	227	50	277	50	108	50	84	40	287	40
70	43	70	288	70	199	70	269	70	71	70	57	60	282	60
90	30	90	283	90	172	90	260	90	52	90	42	80	278	80
110	24	110	278	110	147	110	252	110	40	110	36	100	273	100
130	22	160	266	160	126	130	234	130	35	130	34	150	265	150
150	22	210	255	210	297	150	216	150	33	150	33	200	257	200
170	21	260	246	-	-	170	202	170	31	170	32	250	250	250
210	20	310	241	-	-	190	188	190	30	190	31	300	243	300
230	19	360	239	-	-	210	176	210	29	210	30	350	238	350
290	18	410	238	-	-	230	169	230	28	230	29	400	228	400
350	17	460	237	-	-	290	163	290	26	290	25	450	227	450
3600	15	510	235	-	-	350	158	350	25	350	24	500	225	500
		1380	227	-	-	3600	105	3600	22	3600	21	1380	119	1380

Tabla VI.28.2.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico.

$E_{1,9}$	$E_{1,10}$	$E_{1,11}$	$E_{1,12}$	$E_{1,13}$	$E_{1,14}$	$E_{1,15}$	$E_{1,16}$
θ (min)	θ (seg)	θ (seg)	θ (min)	θ (seg)	θ (min)	θ (min)	θ (seg)
H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300
10	295	20	294	20	152	10	296
20	291	40	291	40	61	20	291
40	282	60	282	60	39	40	282
60	274	80	273	80	32	60	273
80	265	100	271	100	27	80	266
100	258	120	255	120	26	100	259
150	242	140	252	140	25	150	246
200	227	160	241	160	24	200	234
250	215	180	233	180	23	250	223
300	204	200	232	200	22	300	214
350	197	220	223	220	22	350	203
400	192	240	205	240	22	400	203
450	189	300	198	300	21	450	201
500	188	360	182	360	20	500	199
1440	165	3600	175	3600	18	1440	198

Tabla VI.28.3.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas al precipitar con hidróxido cálcico.

E2,1		E2,2		E2,3		E2,4		E2,5		E2,6		E2,7		E2,8	
Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)	Q (min)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300
1	195	1	220	1	288	1	285	1	200	1	197	1	280	1	282
2	105	3	103	2	261	3	235	2	141	3	99	2	253	3	226
4	75	5	73	4	237	5	197	4	80	5	70	4	205	5	189
6	60	7	58	6	210	7	168	6	57	7	51	6	169	7	154
8	49	9	47	8	192	9	145	8	46	9	38	8	135	9	127
10	43	11	39	10	171	11	126	10	37	11	30	10	115	11	107
15	35	16	28	15	144	16	90	15	28	16	24	15	75	16	71
20	30	21	26	20	118	21	67	20	25	21	22	20	54	21	54
25	27	26	25	25	101	26	53	25	23	26	21	25	42	26	44
30	26	31	24	30	87	31	44	30	22	31	20	30	36	31	39
35	25	36	23	35	78	36	37	35	22	36	20	35	33	36	35
40	24	41	22	40	69	41	32	40	21	41	19	40	31	41	33
45	23	46	22	45	55	46	29	45	20	46	19	45	30	46	32
50	22	51	21	50	63	51	28	50	20	51	18	50	29	51	32
1440	18	1440	18	1440	45	1440	25	1440	18	1440	17	1440	25	1440	27

Tabla VI.28.4.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas al precipitar con hidróxido cálcico.

E _{2,9}		E _{2,10}		E _{2,11}		E _{2,12}		E _{2,13}		E _{2,14}		E _{2,15}		E _{2,16}	
θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300
1	235	1	220	1	280	1	278	1	165	1	251	1	272	1	267
2	170	3	60	2	250	3	239	2	75	3	140	2	235	3	195
4	60	5	44	4	197	5	193	4	41	5	53	4	173	5	123
6	45	7	35	6	140	7	153	6	32	7	45	6	133	7	75
8	36	9	30	8	111	9	110	8	29	9	34	8	116	9	62
10	31	11	27	10	94	11	76	10	26	11	33	10	104	11	53
15	24	16	23	15	75	16	57	15	22	16	28	15	84	16	44
20	23	21	23	20	67	21	50	20	22	21	27	20	73	21	40
25	23	26	22	25	63	26	46	25	21	26	27	25	69	26	39
30	22	31	21	30	61	31	45	30	21	31	29	30	67	31	38
35	22	36	20	35	60	36	44	35	20	36	26	35	67	36	38
40	22	41	20	40	59	41	43	40	20	41	25	40	66	41	37
45	21	46	19	45	58	46	42	45	19	46	23	45	64	46	36
50	21	51	18	50	57	51	41	50	19	51	23	50	63	51	35
1440	17	1440	17	1440	42	1440	37	1440	15	1440	21	1440	44	1440	29

Tabla VI.28.5.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas al precipitar con carbonato e hidróxido sódicos.

E3,1		E3,2		E3,3		E3,4		E3,5		E3,6		E3,7		E3,8	
θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300
1	290	10	294	1	285	5	296	1	290	10	295	1	297	5	295
2	274	20	288	3	254	30	277	2	279	20	290	3	261	30	280
4	255	40	276	5	225	50	263	4	256	40	281	5	235	50	267
6	232	60	266	7	194	70	250	6	235	60	269	7	210	70	255
8	210	80	255	9	164	90	235	8	213	80	258	9	184	90	244
10	188	100	244	11	135	110	223	10	191	100	247	11	158	110	233
15	131	150	221	16	74	160	199	15	135	150	226	16	95	160	210
20	82	200	203	21	57	210	179	20	86	200	208	21	58	210	190
25	60	250	188	26	49	260	165	25	59	250	194	26	46	260	175
30	50	300	178	31	43	310	154	30	48	300	182	31	42	310	163
35	47	350	172	36	42	360	146	35	45	350	174	36	40	360	152
40	45	400	167	41	40	410	140	40	43	400	166	41	38	410	144
45	44	450	164	46	39	460	133	45	42	450	160	46	37	460	137
50	42	500	161	51	39	510	128	50	40	500	157	51	35	510	131
1440	33	1440	139	1440	31	1440	102	1440	30	1440	140	1440	29	1440	105

Tabla VI.28.6.- Resultados experimentales de sedimentación de las suspensiones obtenidas al precipitar con carbonato e hidróxido sódicos.

E _{3,9}		E _{3,10}		E _{3,11}		E _{3,12}		E _{3,13}		E _{3,14}		E _{3,15}		E _{3,16}	
θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)	θ (min)	H (mm)
0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300	0	300
1	278	10	292	1	274	5	293	1	279	10	294	1	271	5	295
2	260	20	282	3	217	30	267	2	262	20	284	3	234	30	275
4	222	40	263	5	150	50	244	4	223	40	267	5	189	50	260
6	185	60	244	7	109	70	221	6	180	60	250	7	143	70	243
8	148	90	227	9	65	90	192	8	140	90	233	9	95	90	226
10	112	100	209	11	49	110	175	10	100	100	217	11	60	110	213
15	59	150	169	16	35	160	118	15	51	150	174	16	39	160	175
20	43	200	122	21	30	210	74	20	39	200	132	21	32	210	136
25	37	250	87	26	29	260	56	25	36	250	98	26	32	260	100
30	35	300	64	31	29	310	46	30	35	300	77	31	31	310	81
35	34	350	54	36	29	360	41	35	33	350	64	36	30	360	70
40	33	400	49	41	29	410	40	40	32	400	56	41	29	410	64
45	32	450	46	46	27	460	39	45	31	450	52	46	28	460	58
50	31	500	44	51	26	510	38	50	30	500	50	51	28	510	55
1440	27	1440	37	1440	23	1440	31	1440	26	1440	42	1440	25	1440	44

. 1956.

Tabla VI.28.7.- Concentración inicial y final de las suspensiones y densidad de los sólidos.

Experimento	C. inicial (g/l)	C. final (g/l)	Densidad (g/cm ³)	Experimento	C. inicial (g/l)	C. final (g/l)	Densidad (g/cm ³)
E _{1,1}	12,01	171,02	4,37	E _{1,9}	14,78	22,17	3,11
E _{1,2}	15,44	19,30	3,01	E _{1,10}	14,19	106,43	4,59
E _{1,3}	16,52	----	2,99	E _{1,11}	12,16	182,40	5,21
E _{1,4}	14,53	77,88	3,32	E _{1,12}	15,66	21,30	2,84
E _{1,5}	10,92	18,02	4,27	E _{1,13}	9,27	99,28	5,24
E _{1,6}	10,33	103,30	5,03	E _{1,14}	11,95	17,09	2,78
E _{1,7}	9,19	81,06	2,99	E _{1,15}	12,19	----	3,00
E _{1,8}	11,99	14,75	2,85	E _{1,16}	11,37	170,55	3,20
E _{2,1}	19,96	230,34	3,17	E _{2,9}	23,85	325,31	3,07
E _{2,2}	20,51	256,38	3,21	E _{2,10}	22,19	214,80	3,21
E _{2,3}	24,63	127,34	2,99	E _{2,11}	38,48	210,10	2,97
E _{2,4}	25,68	321,00	2,87	E _{2,12}	34,14	262,54	2,98
E _{2,5}	20,18	269,00	3,06	E _{2,13}	18,94	270,65	3,96
E _{2,6}	20,21	295,67	3,09	E _{2,14}	17,88	223,50	3,97
E _{2,7}	23,94	247,78	2,96	E _{2,15}	26,97	128,38	2,89
E _{2,8}	24,51	229,90	2,93	E _{2,16}	24,46	209,62	2,95
E _{3,1}	14,64	104,53	3,76	E _{3,9}	9,41	94,10	4,53
E _{3,2}	14,85	27,47	3,63	E _{3,10}	10,38	72,45	3,80
E _{3,3}	14,67	118,97	3,52	E _{3,11}	9,07	97,14	4,75
E _{3,4}	15,02	36,05	3,61	E _{3,12}	10,29	80,98	3,96
E _{3,5}	14,73	113,12	3,85	E _{3,13}	9,39	93,90	4,67
E _{3,6}	15,01	29,27	3,74	E _{3,14}	9,90	59,40	4,21
E _{3,7}	14,70	129,65	3,81	E _{3,15}	9,02	100,21	4,54
E _{3,8}	15,04	36,10	3,77	E _{3,16}	10,56	59,77	3,89

La composición de las partículas de las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico es una mezcla de hidroxiclорuro y óxido de cinc cristalinos, como se comprobó mediante difracción de rayos X, y presumiblemente hidróxido de cinc no cristalino.

En general, sea por su mayor densidad o por obtenerse en estado cristalino más perfecto, las partículas en cuya composición interviene casi exclusivamente el óxido sedimentan muy rápidamente. Más lentamente, pero aun de forma apreciable, lo hacen las que tienen una composición elevada en hidroxiclорuro, seguramente por su mayor cristalinidad. Mientras que las constituidas por hidróxido de cinc sedimentan tan lentamente que constituyen más bien una dispersión estable.

El comportamiento en la sedimentación de estas suspensiones, por tanto, sería difícil de comprender si no se consideran los fenómenos eléctricos y de superficie que tienen lugar en los sistemas coloidales y que son consecuencia de la capacidad de adsorción de iones o moléculas dipolares de las pequeñas partículas.

La formación de la doble capa eléctrica es responsable de la estabilidad cinética de las suspensiones cuyos sólidos están constituidos por hidróxido de cinc fundamentalmente. Las fuerzas repulsivas entre las dobles capas eléctricas impiden la floculación.

La solvatación contribuye también a la estabilidad, ya que las moléculas de agua adsorbidas actúan de barrera al contacto entre partículas, impidiendo la coalescencia de las mismas.

Un comportamiento como el descrito lo presentan muy claramente las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico a 25°C y resulta interesante destacar la influencia del pH en la velocidad de sedimentación. Las suspensiones obtenidas a pH 7 sedimentan muy lentamente necesitando varias horas para lograr, tan solo, una concentración doble de la inicial. Este hecho indica la presencia de partículas de diámetros inferiores a 0,1 μ , coloidales.

No obstante, a medida que aumenta el pH, en el método directo, hasta tomar el valor de 10 disminuye la velocidad de sedimentación hasta el punto de quedar las partículas y el agua inmovilizados, dando lugar a la formación de un gel. Las figuras VI.14.1 a 8, que representan los valores experimentales obtenidos según el diseño tradicional expuesto en la página 131, permiten observar claramente este fenómeno.

La disminución de la velocidad de sedimentación para aumentos del pH quedaría explicada, en principio, por el aumento paralelo que experimenta la viscosidad de la suspensión.

El comportamiento expuesto no estaría explicado por este único motivo. En efecto, de la interpretación conjunta de los resultados experimentales de sedimentación y analíticos se concluye que en las primeras etapas de la precipitación se forman partículas cristalinas que corresponden al hidroxocloruro de cinc, a medida que la precipitación progresa, comienza a desordenarse la red cristalina obteniéndose un producto amorfo que corresponde al hidróxido de cinc. Finalmente, tiene lugar la transformación espontánea del hidróxido en óxido cristalino, el cual al no presentar las propiedades superficiales de aquél sedimenta muy rápidamente.

Cabe pensar por tanto, que a pH 7, el precipitado aún con tiene ciertas cantidades de cristales mezclados con materia amorfa. A pH 10 todo el sólido es amorfo. A pHs mayores se alcanza el punto isoelectrico y se produce la coagulación.

Dicha transformación parecería influida por la concentración de electrolito. Concentraciones crecientes provocarían una compresión de la doble capa con disminución del potencial y de las interacciones repulsivas, así como del grado de hidratación.

En esta situación, las moléculas pueden aproximarse lo suficiente y dar lugar a que las fuerzas atractivas de Van der Waals actúen. El contacto partícula-partícula lleva a una progresiva aglomeración de las mismas provocando la floculación.

Otro aspecto interesante de destacar es el volúmen de sedimento. Las suspensiones que tienen un elevado contenido de partículas de óxido de cinc se empaquetan bien dando un sedimento denso y de escaso volúmen. En las restantes suspensiones el sedimento es más ligero y de mayor volúmen.

Respecto al efecto de la temperatura de precipitación en la sedimentación, se observa que aumentos de la misma determina incrementos en la velocidad de sedimentación debidos a que la agitación térmica provoca una distribución uniforme de los iones, que impide la formación de la doble capa y, por tanto, elimina una de las principales causas de la estabilidad de las dispersiones.

Otro motivo de variación de la velocidad de sedimentación con la temperatura viene dado por la variación que experimenta la viscosidad del fluido. Dublanc⁽⁹²⁾ experimentalmente ha comprobado que, en suspensiones en las que se aplica la ley de Stokes, las variaciones de la temperatura que no alteren la validez de dicha ley influyen linealmente en la velocidad de sedimentación:

$$V_T = (0,5 + 0,025 T) V_{20^{\circ}}$$

Por otra parte, cuando la temperatura es suficientemente elevada, se está frente a un régimen turbulento en el que la relación entre la velocidad y diámetro varía de $V \propto D^2$ dada por la ley de Stokes- a $V \propto \sqrt{D}$. Por tanto, para igualdad de diámetros de partícula resultan mayores velocidades de sedimentación en un régimen turbulento que en uno laminar.

En cuanto a la concentración de la suspensión, queda claro que sedimentan con mayor dificultad las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico de concentración 100 g/l. Burger⁽⁹³⁾ señala que el efecto del aumento de la concentración de una suspensión, es similar al provocado por el aumento de la viscosidad del fluido, aunque no tiene la misma magnitud.

La presencia de otras partículas, provoca un retardo en

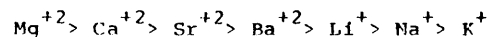
la velocidad de sedimentación de una partícula dada, debido a que los choques entre partículas cambian la dirección con que la partícula se mueve.

Destacan por la rapidez con que sedimentan incluso a 25°C las suspensiones obtenidas con hidróxido cálcico.

Dejando de lado la constitución de los sólidos que -como ya se discutió- influye notablemente en la velocidad de sedimentación, el electrolito que permanece disuelto en el líquido ejerce una acción decisiva en la sedimentación de las partículas.

Los iones del electrolito compiten con el coloide por su agua de hidratación y la eficacia de la acción floculante depende de la tendencia de los iones a hidratarse.

Según esto, los cationes se pueden ordenar en series liotrópicas decrecientes que determinan una capacidad de coagulación también decreciente.



En ella se ve al calcio con mayor poder de coagulación que al sodio. A su mayor avidéz por el agua se suma su mayor valencia, la que crea un aumento del efecto de apantallamiento que conduce a una doble capa más compacta en la que se da una rápida caída de potencial.

Básicamente los dos fenómenos motivarían la diferencia en el comportamiento de las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico y lechada de cal.

Respecto al comportamiento en la sedimentación de las suspensiones obtenidas con la mezcla de carbonato e hidróxido sódicos no parecen diferir de las obtenidas con hidróxido sódico solamente.

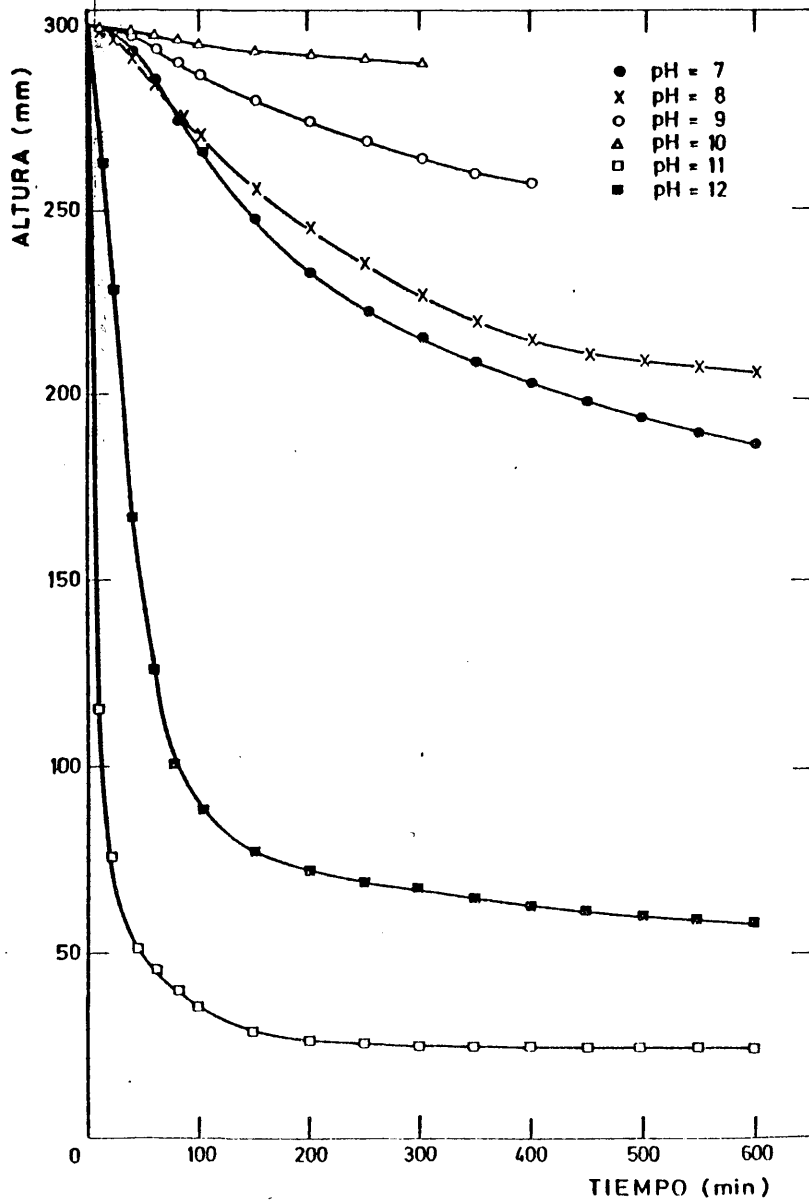


Figura VI.14.1. Curvas de sedimentación de suspensões obti-
das con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiem-
po de digestión = 30 min. Método directo. Tem-
peratura = 25°C.

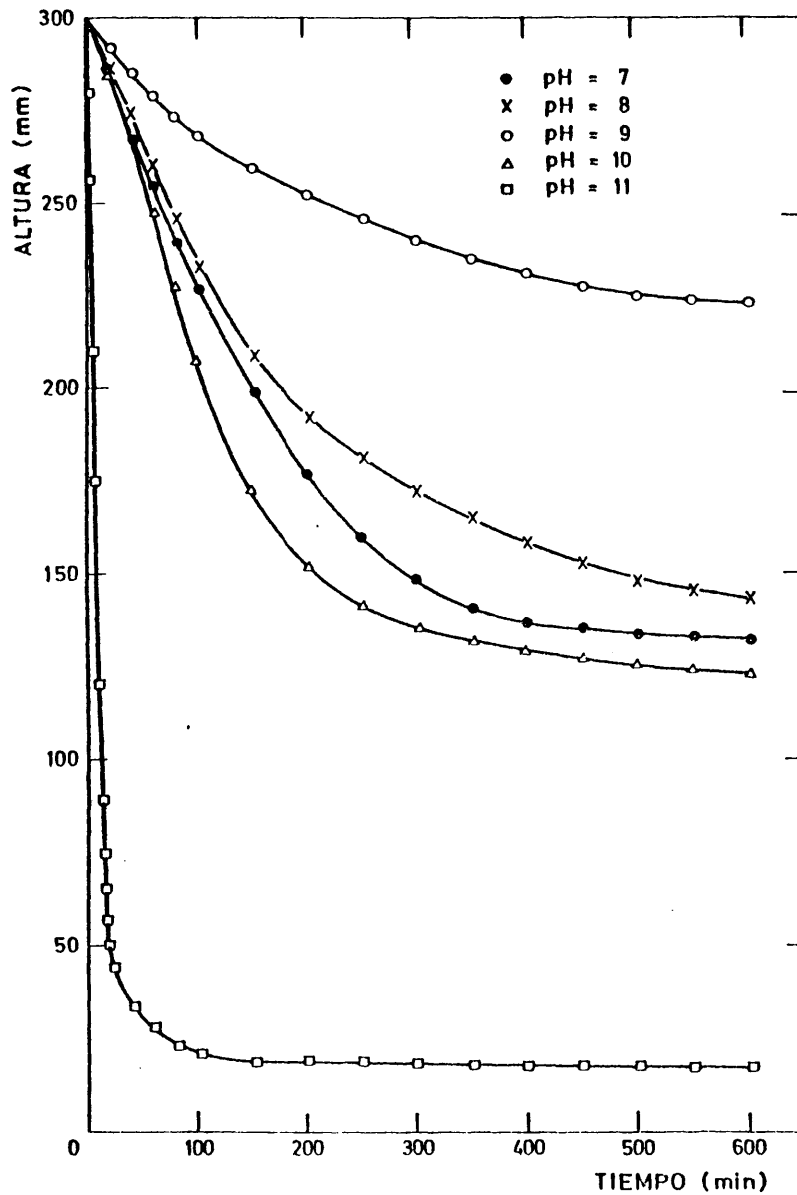


Figura VI.14.2. Curvas de sedimentación de suspensiones obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de di gestión = 30 min. Método directo. Temperatura = 45°C.

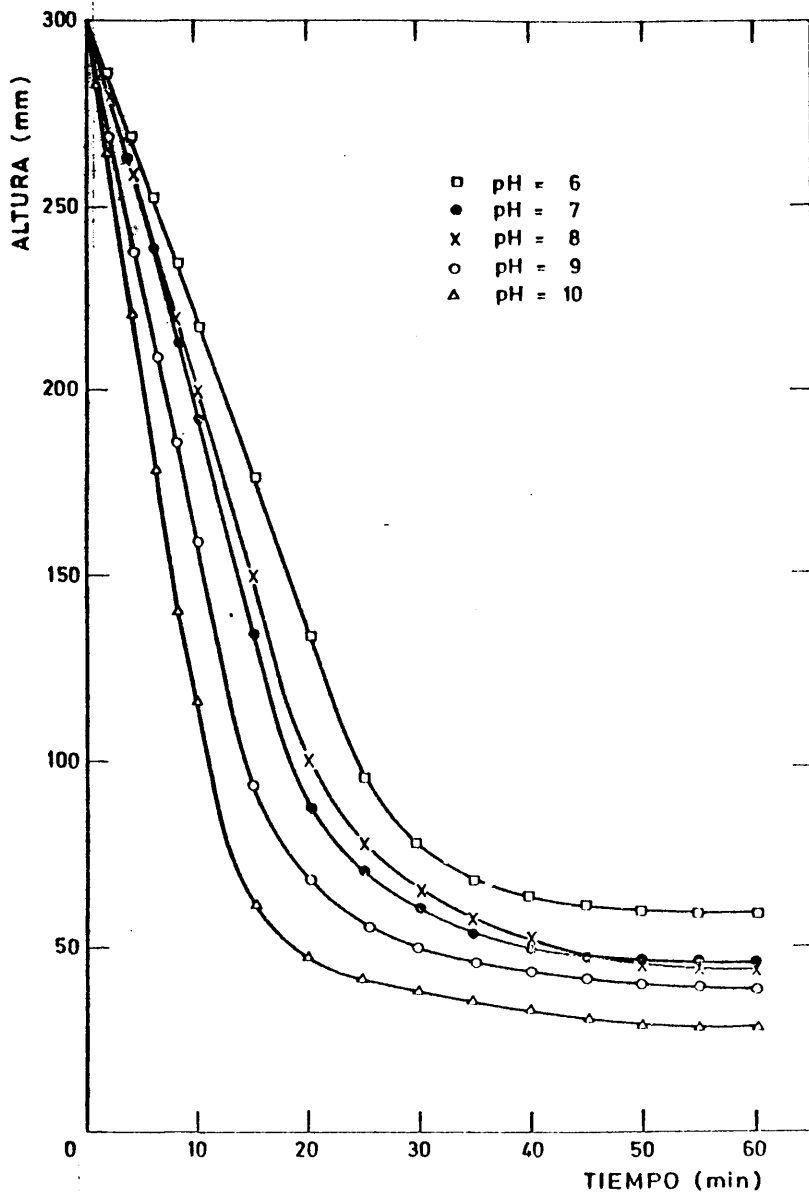


Figura VI.14.3. Curvas de sedimentación de suspensiones obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de digestión = 30 min. Método directo. Temperatura = 75°C.

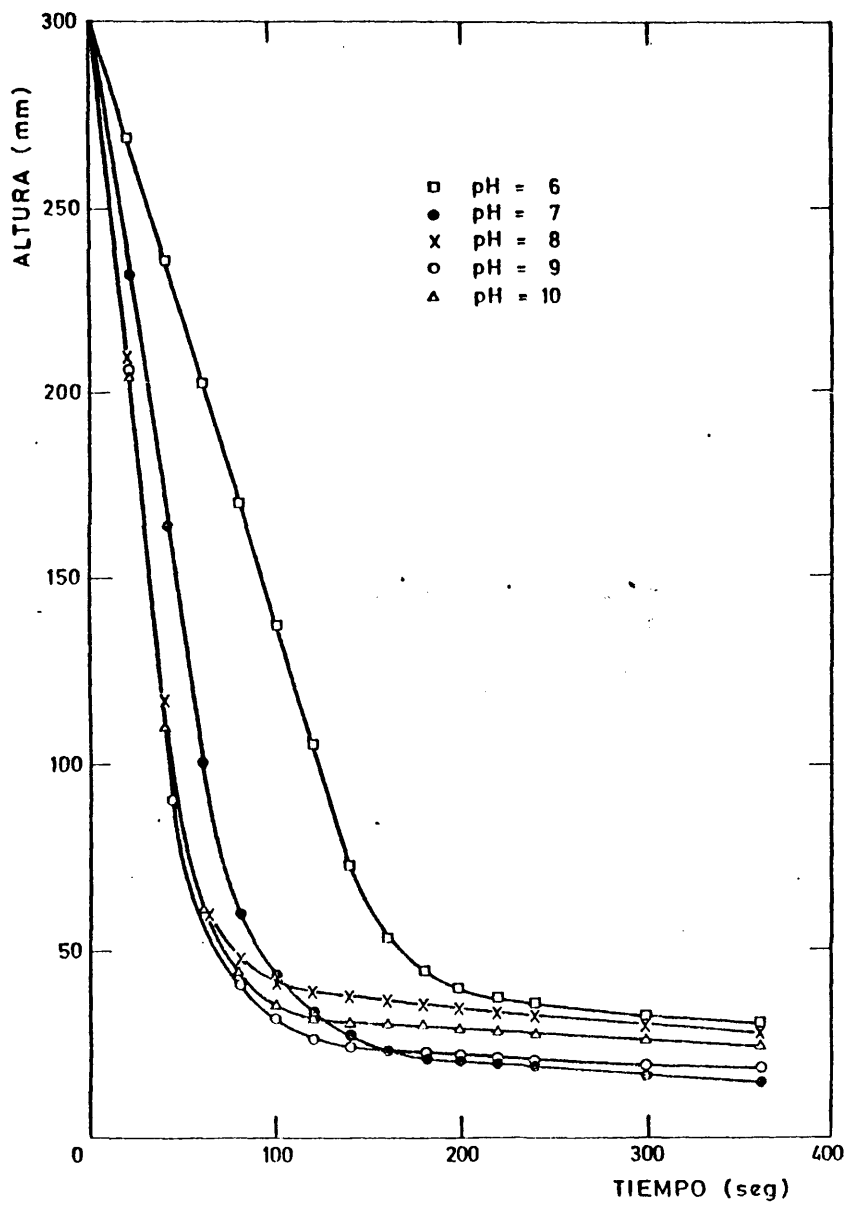


Figura VI.14.4- Curvas de sedimentación de suspensiones obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de digestión = 30 min. Método directo. Temperatura = 98°C.

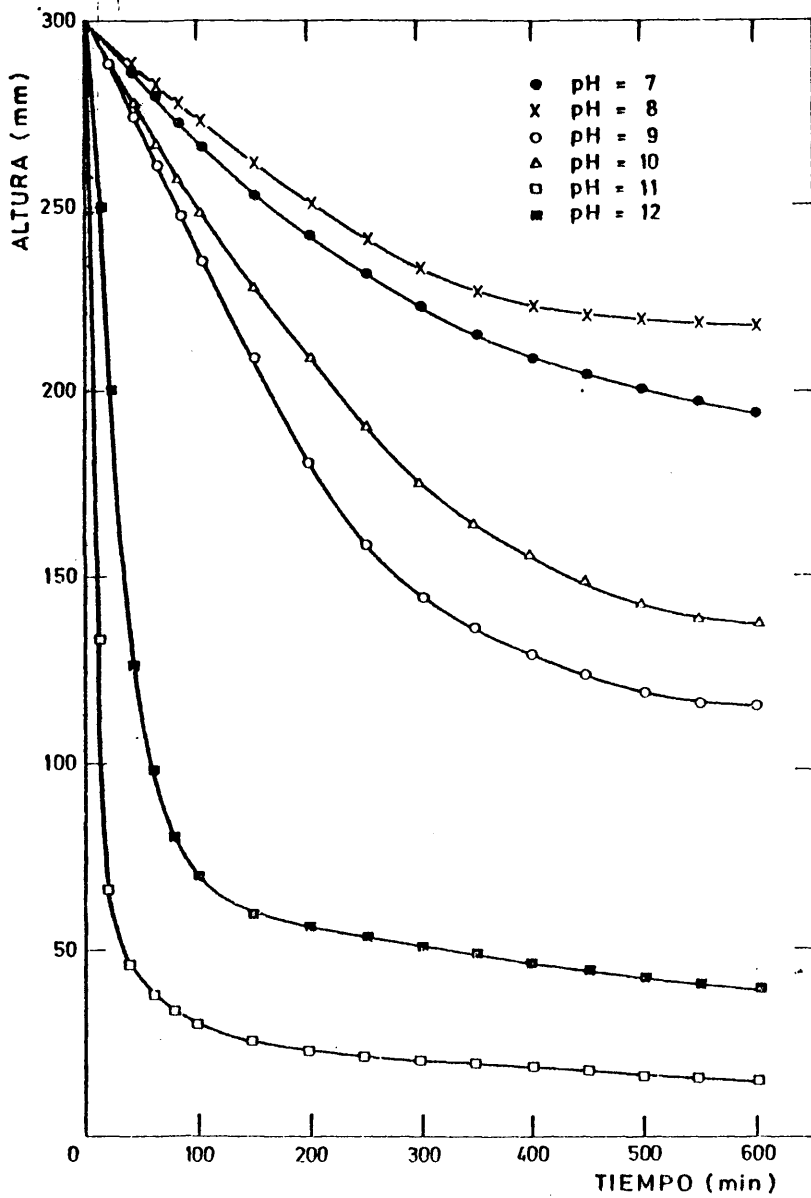


Figura VI.14.5.- Curvas de sedimentación de suspensiones obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de digestión = 30 min. Método inverso. Temperatura=25°C

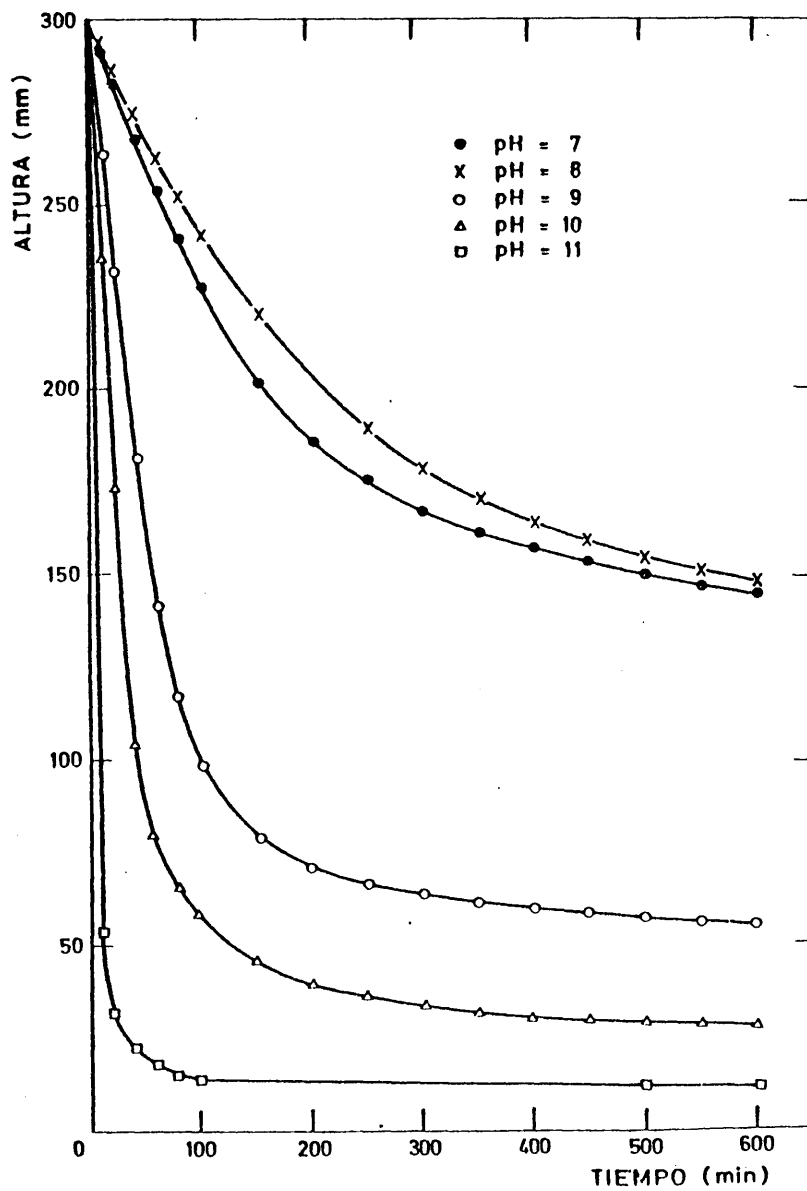


Figura VI.14.6.- Curvas de sedimentación de suspensões obtidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de di gestión = 30 min. Método inverso. Temperatura=45°C.

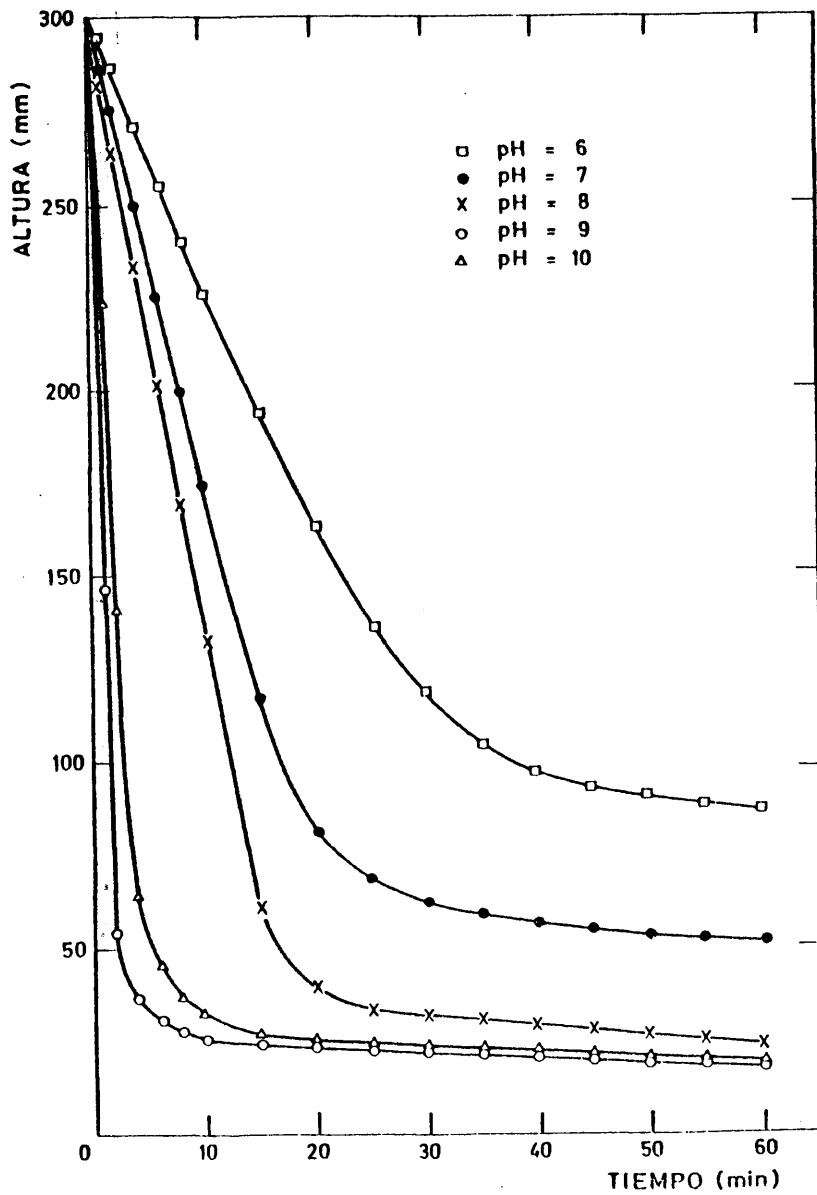


Figura VI.14.7. - Curvas de sedimentación de suspensiones obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de digestión = 30 min. Método inverso. Temperatura = 75°C.

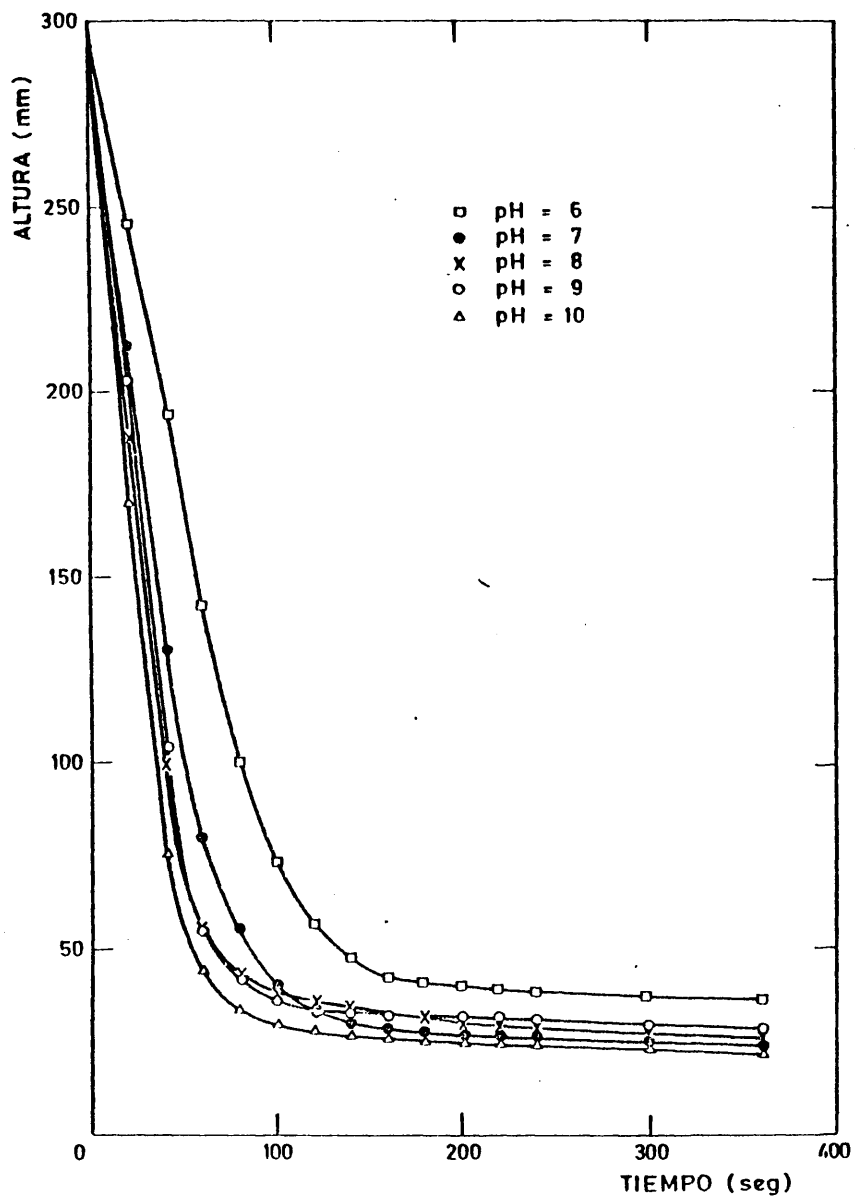


Figura VI. 14.8.- Curvas de sedimentación de suspensões obtenidas con hidróxido sódico. NaOH = 100 g/l. Tiempo de digestión = 30 min. Método inverso. Temperatura = 98°C.

La valencia del co-i3n, en este caso el $\text{CO}_3^{=}$, no demuestra una influencia tan acentuada como la demostrada por el calcio (contrai3n). En efecto, la valencia del co-i3n tiene un efecto relativamente peque1o en la formaci3n de la doble capa, especialmente en las regiones de potencial alto, de las que son expulsados la mayori3a de estos iones.

VI.6.1.4.- C3lculo de las 3reas y alturas de sedimentaci3n

El 3rea y altura de los sedimentadores requeridos para las distintas suspensiones han sido calculados de acuerdo con las ecuaciones (7) y (8) (p3g. 51 y 53) y los valores obtenidos figuran en las tablas VI.29.1 a 3. Las 3reas calculadas son las correspondientes al nivel de menor capacidad de sedimentaci3n. En cuanto a la altura, la correcci3n debida a la zona de clarificaci3n y a la inclinaci3n del fondo se ha tomado igual a 1,6 m.

Tabla VI.29.1.- Dimensiones del sedimentador requerido para las suspensiones obtenidas con hidr3xido s3dico.

Experimento	Concentraci3n alcanzada	3rea (m ²)	Altura (m)	Experimento	Concentraci3n alcanzada	3rea (m ²)	Altura (m)
E _{1,1}	14,24	0,93	1,98	E _{1,9}	1,50	115,39	1,91
E _{1,2}	1,25	110,00	1,90	E _{1,10}	7,50	1,37	1,94
E _{1,3}	---	---	---	E _{1,11}	15,00	0,99	1,92
E _{1,4}	5,36	2,00	1,91	E _{1,12}	1,36	108,33	1,91
E _{1,5}	1,65	171,43	1,91	E _{1,13}	10,71	1,03	1,89
E _{1,6}	10,00	1,41	1,94	E _{1,14}	1,43	150,00	1,91
E _{1,7}	8,82	1,24	1,92	E _{1,15}	---	---	---
E _{1,8}	1,23	133,33	1,91	E _{1,16}	15,00	1,10	1,94

Tabla VI.29.2. Dimensiones del sedimentador requerido para las suspensiones obtenidas con hidróxido de calcio.

Experimento	Concentración alcanzada	Area (m ²)	Altura (m)	Experimento	Concentración alcanzada	Area (m ²)	Altura (m)
E _{2,1}	11,54	5,07	2,08	E _{2,9}	13,64	4,45	2,07
E _{2,2}	12,50	4,23	2,10	E _{2,10}	9,68	1,90	2,09
E _{2,3}	5,17	10,10	1,92	E _{1,11}	5,46	3,89	2,05
E _{2,4}	12,50	9,28	1,92	E _{2,12}	7,69	4,83	2,06
E _{2,5}	13,33	4,80	2,20	E _{2,13}	14,29	5,38	2,01
E _{2,6}	14,63	5,06	2,14	E _{2,14}	12,50	6,53	2,17
E _{2,7}	10,35	9,00	1,91	E _{2,15}	4,76	5,53	2,07
E _{2,8}	9,38	9,47	1,91	E _{2,16}	8,57	4,30	2,20

Tabla VI.29.3. Dimensiones del sedimentador requerido para las suspensiones obtenidas con carbonato e hidróxido de sodio.

Experimento	Concentración alcanzada	Area (m ²)	Altura (m)	Experimento	Concentración alcanzada	Area (m ²)	Altura (m)
E _{3,1}	7,14	11,59	1,99	E _{3,9}	13,60	7,48	2,20
E _{3,2}	1,85	163,73	1,93	E _{3,10}	9,68	131,46	1,63
E _{3,3}	8,11	14,01	1,97	E _{3,11}	9,38	1,27	2,28
E _{3,4}	2,40	200,68	1,91	E _{3,12}	7,69	56,69	1,94
E _{3,5}	7,69	13,00	1,95	E _{3,13}	10,00	14,91	2,05
E _{3,6}	1,95	212,59	1,90	E _{3,14}	6,00	239,37	1,94
E _{3,7}	8,82	14,03	1,94	E _{3,15}	11,11	12,87	2,29
E _{3,8}	2,40	211,07	1,95	E _{3,16}	5,66	234,03	1,92

VI.6.2.- LA ETAPA DE FILTRACION

Entre los factores que determinan la facilidad con que se lleva a cabo la filtración de una suspensión destacan, como más importantes, la viscosidad del líquido y el tamaño, forma y rigidez de las partículas.

Transcurridos los primeros instantes de la operación, cuando la torta comienza a actuar como medio separador, la morfología de los sólidos adquiere elevada significación ya que de ella depende la porosidad y, en definitiva, la mayor ó menor dificultad con que el líquido atraviese el lecho.

El tamaño de poros será tanto mayor cuanto mayor sea el tamaño de partículas, aunque, también está condicionada por la resistencia mecánica de las mismas.

Si la resistencia mecánica es pequeña tiene lugar un apelmazamiento del sólido - como consecuencia de la presión que soporta - que provoca la disminución del volúmen de huecos.

Estos motivos han conducido a estudiar las condiciones de obtención de la suspensión en las que las propiedades de los sólidos resulten más favorables con vistas a llevar a cabo la separación de fases por filtración.

VI.6.2.1.- Procedimiento experimental

Los ensayos de filtración se realizaron a vacío, utilizando un embudo buchner de $2,89 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ de área, el que iba adaptado a un recipiente cilíndrico que recogía el filtrado. La diferencia de presión a través del medio filtrante se mantuvo constante median

te un regulador de vacío y su medida se efectuó con manómetro de mercurio. Los ensayos se efectuaron a $\Delta P = 7882 \text{ kg/m}^2$.

En cada ensayo se utilizaron 100 cm^3 de suspensión, la cual perfectamente homogénea era colocada en el embudo, una vez que se había alcanzado el vacío adecuado en el sistema. A partir del momento de la adición se comenzaba a medir el tiempo, anotando a intervalos su valor y el del volúmen de filtrado.

Desde la adición hasta que el sistema alcanzaba la diferencia de presión fijada transcurrían 30 segundos, que corresponden al valor θ' de la ecuación 15 (pág. 58) y es el primer valor de la tabla de resultados experimentales. El valor V' es el volúmen alcanzado al cabo de los 30 segundos.

Terminado el ensayo se pesaba la torta obtenida después de desecada a $100-110^\circ\text{C}$ en estufa, a fin de calcular el peso de sólidos que deja la unidad de volúmen de líquido filtrado (ω).

También se procedía, en cada ensayo, a la determinación de la viscosidad del filtrado mediante la utilización de un viscosímetro Cannon Fenske serie 75, de acuerdo con la norma A.S.T.M. D-445-65 y D-2515.

VI.6.2.2.- Resultados experimentales

Los resultados experimentales quedan recogidos en las tablas VI.30.1 a 6.

VI.6.2.3.- Interpretación y discusión de resultados

Los resultados experimentales de filtración guardan relación con las condiciones de obtención de las suspensiones.

Tabla VI.30.1.- Resultados experimentales de filtración de las suspensiones obtenidas al precipitar con hidróxido sódico.

E _{1,1}	E _{1,2}		E _{1,3}		E _{1,4}		E _{1,5}		E _{1,6}		E _{1,7}		E _{1,8}	
	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)
30	30	25	30	31	30	30	30	20	30	35	30	36	30	22
50	50	29	50	37	50	39	50	24	50	49	50	49	50	25
100	69	100	36	100	47	100	58	31	100	68	100	75	100	32
150	84	150	43	150	54	150	76	30	150	84	150	90	150	39
200	94	200	50	200	60	200	88	45	200	95	180	97	200	46
240	99	250	55	250	66	250	97	51	210	97	190	98	250	51
		300	61	300	71		300	57					300	56
		350	65	350	76		350	62					350	61
		400	70	400	80		400	66					400	66
		450	74				450	70					450	70
		500	77				500	74					500	74
		550	80				550	77					550	78
		600	82				600	81					600	81
		690	86				700	87					630	83
							800	91						

Tabla VI.30.3.- Resultados experimentales de filtración de la suspensión obtenida al precipitar con hidróxido de calcio.

E _{2,1}		E _{2,2}		E _{2,3}		E _{2,4}		E _{2,5}		E _{2,6}		E _{2,7}		E _{2,8}	
θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)
30	54	30	56	30	44	30	55	30	50	30	44	30	54	30	58
40	65	40	67	40	53	40	68	40	60	40	58	40	74	40	69
50	75	50	76	50	62	50	80	50	66	50	69	50	85	50	82
60	83	60	84	60	69	60	90	60	74	60	78	60	94	60	90
70	89	70	90	70	76	70	97	70	81	70	86	70	100	70	96
80	94	80	96	80	82			80	88	80	92				
90	98	84	98	90	87			90	94	90	96				
93	99			100	92			97	99	100	99				
				110	97										
				120	99										

Tabla VI.30.5.- Resultados experimentales de filtración de la suspensión obtenida al precipitar con carbonato e hidróxido sódicos.

E _{3,1}		E _{3,2}		E _{3,3}		E _{3,4}		E _{3,5}		E _{3,6}		E _{3,7}		E _{3,8}	
θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)	θ (seg)	V (ml)
30	38	30	25	30	35	30	30	30	33	30	29	30	36	30	31
50	47	50	32	50	40	50	33	50	48	50	35	50	47	50	34
100	64	100	43	100	56	100	42	100	70	100	48	100	64	100	45
150	77	150	52	150	67	150	49	150	87	150	58	150	79	150	53
200	90	200	60	200	77	200	56	200	94	200	67	200	90	200	62
250	99	250	67	250	86	250	63	210	95	250	74	250	97	250	69
		300	73	300	94	300	68			300	79	270	99	300	75
		350	78	310	95	350	73			350	82			350	80
		400	82			400	77			400	84			400	83
		450	85			450	81			410	85			450	86
		500	88			500	83							500	88
		540	89											550	89
														570	90

Tabla VI.30.7.- Peso de la torta seca y viscosidad del filtrado.

Experimento	Peso de la torta seca (kg/m ³)	Viscosidad (kg/m.h)	Experimento	Peso de la torta seca (kg/m ³)	Viscosidad (kg/m.h)
E _{1,1}	11,45	2,38	E _{1,9}	14,26	4,19
E _{1,2}	14,32	3,83	E _{1,10}	13,48	2,25
E _{1,3}	16,13	4,05	E _{1,11}	11,87	2,35
E _{1,4}	14,21	2,21	E _{1,12}	15,30	3,79
E _{1,5}	9,98	3,36	E _{1,13}	9,07	1,02
E _{1,6}	9,31	1,86	E _{1,14}	11,29	3,16
E _{1,7}	9,02	1,79	E _{1,15}	11,75	3,29
E _{1,8}	11,57	3,13	E _{1,16}	10,84	1,69
E _{2,1}	18,73	1,40	E _{2,9}	22,99	1,34
E _{2,2}	19,21	1,47	E _{2,10}	21,47	1,30
E _{2,3}	23,49	3,38	E _{2,11}	36,20	3,00
E _{2,4}	24,37	3,25	E _{2,12}	33,05	3,62
E _{2,5}	19,96	1,51	E _{2,13}	17,24	1,43
E _{2,6}	19,83	1,50	E _{2,14}	17,08	1,35
E _{2,7}	22,98	3,52	E _{2,15}	23,42	3,63
E _{2,8}	23,41	3,47	E _{2,16}	23,76	3,58
E _{3,1}	14,05	3,79	E _{3,9}	9,39	3,67
E _{3,2}	13,98	2,06	E _{3,10}	9,73	2,10
E _{3,3}	13,46	3,67	E _{3,11}	8,85	3,70
E _{3,4}	14,32	2,04	E _{3,12}	9,66	2,02
E _{3,5}	12,88	3,82	E _{3,13}	9,03	3,68
E _{3,6}	14,25	2,14	E _{3,14}	9,14	2,09
E _{3,7}	13,63	3,86	E _{3,15}	8,67	3,78
E _{3,8}	14,51	2,16	E _{3,16}	9,43	2,13

En efecto, las condiciones de obtención determinan las características de los precipitados, así como, su composición, y de ella depende la resistencia específica de la torta.

Del análisis de las tablas de resultados se desprende que la variable que presenta una mayor influencia en la velocidad de filtración es la temperatura. Dicha influencia tiene lugar a través de la disminución de la viscosidad del líquido, como se deduce de la ecuación de Carman.

No obstante, a este efecto se añade el que la temperatura provoca un envejecimiento de los sólidos, los cuales adquieren formas cristalinas más perfectas, las que favorecen la operación de filtración. También, cabe señalar, que favorece la deshidratación de la torta.

Las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico a 25°C dan volúmenes de filtrado menores y espesores de torta elevados, hecho que coincide con el mayor contenido de hidróxido de cinc de los sólidos y que corrobora las observaciones realizadas en el apartado correspondiente a la sedimentación, relativas a los fenómenos eléctricos y de superficie que se presentan cuando los sólidos contienen fundamentalmente hidróxido.

Un hecho similar se observa en las suspensiones obtenidas con mezcla de carbonato e hidróxido; sin embargo, no se presenta en las obtenidas con hidróxido cálcico, por lo que cabe pensar que también tiene influencia el electrolito que permanece disuelto en la suspensión: ClNa en un caso y Cl_2Ca en el otro.

Conviene señalar, ya que puede constituir motivo de resultados anómalos, que en las suspensiones más ricas en óxido de cinc, durante los primeros instantes de la filtración, tiene lugar la sedimentación de los sólidos.

La formación de la torta, en este caso, no se lleva a ca-

bo por el paso de la suspensión a través del medio filtrante, el que determina un espesor creciente con el tiempo; sino que tiene lugar rápidamente y al principio, y una vez formada, pasa a su través la mayor parte del líquido claro. En estas condiciones, los valores de la resistencia específica de la torta podrían resultar superior a los reales.

VI.6.2.4. Cálculo de la resistencia de la torta y de las áreas de filtrado.

La resistencia específica de la torta se calcula a partir del valor de la pendiente que resulta de representar los valores experimentales $\theta - \theta' / V - V'$ frente a $V + V'$ y la resistencia del medio filtrante a partir del valor de la ordenada en el origen (ecuación 15). La determinación de las mismas se llevó a cabo mediante el empleo de un programa de ajustes por mínimos cuadrados con una calculadora H PACKARD 55.

Calculados α y β , para conocer el área del filtro industrial se aplica nuevamente la ecuación de Carman para régimen estacionario:

$$\frac{\theta}{V} = \frac{\alpha \mu \omega}{\Delta P A^2} V + \frac{\beta \mu}{\Delta P \cdot A},$$

la cual, transponiendo términos, resulta igual a:

$$\frac{\theta}{V} \Delta P A^2 - \beta \mu A - \alpha \mu \omega V = 0 \quad (38)$$

El área del filtro industrial se calcula resolviendo la ecuación anterior, una vez sustituidos los valores de los distintos parámetros. Para el cálculo se ha supuesto una producción de 100Kg/h de sólidos por lo que el volumen resulta igual a $\frac{100 \text{ Kg/h}}{\omega \text{ kg/m}^3}$. Los resultados obtenidos quedan recogidos en las tablas VI.31. 1 a 3.

Tabla VI.31.1.- Resistencia de la torta y áreas del filtro necesario para las suspensiones obtenidas con hidróxido sódico.

Experimento	Ord. en el origen 2,78.10 ² (h/m ³)	Pendiente 2,78.10 ⁸ (h/m ⁶)	Resistencia del medio 104 (h ² /m ²)	Resistencia de la torta 104 (h ² /kg)	Area (m ²)
E 1,1	-4,332	0,054	-1,15	3,63	83,76
E 1,2	2,810	0,059	0,46	1,97	89,99
E 1,3	-1,867	0,077	-0,29	1,55	78,37
E 1,4	-1,000	0,027	-0,29	1,57	52,96
E 1,5	-2,579	0,123	-0,49	6,71	159,25
E 1,6	-1,015	0,029	-0,35	3,06	83,86
E 1,7	-1,446	0,029	-0,51	3,29	84,75
E 1,8	-1,367	0,071	-0,28	3,59	106,31
E 1,9	-0,662	0,094	-0,10	2,88	101,31
E 1,10	-0,898	0,033	-0,25	1,99	62,31
E 1,11	0,035	0,021	0,01	1,38	58,94
E 1,12	-4,050	0,123	-0,68	3,88	100,32
E 1,13	-5,507	0,057	-3,42	11,28	104,76
E 1,14	-0,599	0,084	-0,12	4,31	121,57
E 1,15	-0,814	0,065	-0,16	3,08	101,79
E 1,16	-1,586	0,032	-0,60	3,20	73,85

Tabla VI.31.2.- Resistencia de la torta y áreas del filtro necesario para las suspensiones obtenidas con hidróxido de calcio.

Experimento	Ord. en el origen 2,78.102 (h/m ³)	Pendiente 2,78.108 (h/m ⁶)	Resistencia del medio 10 ⁴ (h ² /m ²)	Resistencia de la torta 10 ⁴ (h ² /kg)	Area (m ²)
E _{2,1}	-0,925	0,015	-0,42	1,05	29,58
E _{2,2}	-0,607	0,012	-0,26	0,78	26,23
E _{2,3}	-0,031	0,011	-0,01	0,25	21,46
E _{2,4}	0,012	0,006	0,002	0,14	15,33
E _{2,5}	0,289	0,007	0,12	0,43	19,29
E _{2,6}	-0,613	0,013	-0,26	0,80	26,49
E _{2,7}	-1,270	0,014	-0,23	0,32	22,89
E _{2,8}	0,230	0,005	0,04	0,13	14,95
E _{2,9}	-1,432	0,019	-0,68	1,13	26,49
E _{2,10}	0,419	0,007	0,21	0,46	19,58
E _{2,11}	-0,582	0,011	-0,10	0,15	13,33
E _{2,12}	-0,676	0,010	-0,12	0,15	13,78
E _{2,13}	-0,244	0,011	-0,11	0,82	28,75
E _{2,14}	-0,900	0,008	-0,42	0,05	23,20
E _{2,15}	-0,503	0,010	-0,09	0,22	19,73
E _{2,16}	0,473	0,003	0,08	0,07	11,94

Tabla VI.31.3.- Resistencia de la torta y áreas del filtro necesario para las suspensiones obtenidas con carbonato e hidróxido sódico.

Experimento	Ord. en el origen 2,78.10 ² (h/m ³)	Pendiente 2,78.10 ⁸ (h/m ⁶)	Resistencia del medio 10 ⁴ (h ² /m ²)	Resistencia de la torta 10 ⁴ (h ² /kg)	Area (m ²)
E _{3,1}	0,056	0,026	0,01	0,89	55,45
E _{3,2}	- 1,787	0,080	-0,55	5,08	92,48
E _{3,3}	2,226	0,017	0,39	0,63	53,78
E _{3,4}	2,761	0,047	0,86	2,94	81,10
E _{3,5}	- 1,288	0,031	-0,21	1,15	61,97
E _{3,6}	- 1,448	0,067	-0,43	4,02	83,53
E _{3,7}	- 1,141	0,035	-0,19	1,22	62,85
E _{3,8}	1,358	0,054	0,40	3,15	81,01
E _{3,9}	- 4,965	0,064	-0,86	3,40	110,29
E _{3,10}	0,422	0,068	0,13	6,09	130,88
E _{3,11}	0,079	0,032	0,01	1,79	97,75
E _{3,12}	- 2,264	0,105	-0,71	9,85	152,47
E _{3,13}	- 1,097	0,030	-0,19	1,65	87,66
E _{3,14}	3,055	0,038	0,93	3,64	117,06
E _{3,15}	0,686	0,020	0,12	1,12	81,83
E _{3,16}	- 1,936	0,085	-0,58	7,75	140,94

VI.6.3.- OPTIMACION SECUENCIAL SEDIMENTADOR-FILTRO

De la ecuación (38), tomando un volumen $V = \frac{100 \text{ Kg sólidos/h}}{\omega \text{ Kg sólidos/m}^3}$ se deduce que el área del filtro necesaria por unidad de tiempo es igual a:

$$A_F = \frac{\beta\mu + \sqrt{(\beta\mu)^2 + 4\theta\Delta P\alpha\mu\omega}}{2\theta\Delta P} \frac{100}{\omega} \quad (39)$$

Si en esta ecuación se desprecia la resistencia del medio filtrante, resulta una expresión en la que el área es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de alimentación al filtro, ω .

$$A_F = 100 \sqrt{\frac{\alpha\mu}{\theta\Delta P}} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (40)$$

Por este motivo y dado el alto coste de los filtros como medio de separación sólido-líquido, es usual en la industria descargarle de parte de su trabajo espesando previamente la suspensión en un sedimentador continuo que, normalmente, es más barato, requiere menos mano de obra y se caracteriza por presentar un exponente de William aproximadamente igual a la mitad del que caracteriza a los filtros prensa ($b_S = 0,32$, y $b_F = 0,58$) (94).

Como, por otra parte, de la ecuación (7): $A_S = \frac{D_i - D_F}{C_o} \frac{1}{v_i}$ y sabiendo que: $D_i = \frac{C_o}{C_i}$ y $D_F = \frac{C_o}{C_F}$ se puede expresar el área del sedimentador en función de la concentración final, que para una producción de 100 Kg de sólidos/h, resulta:

$$A_S = \left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_F} \right) \frac{100}{v_i} \quad (41)$$

en la que se observa que el área de sedimentador es tanto mayor cuanto mayor es la concentración final, C_F .

Por la distinta influencia que C_F (que es igual a ω) ejerce sobre el área del filtro y del sedimentador, parece probable obte

ner un valor de C_F que haga mínimo el área total del sistema y por tanto el coste derivado del inmovilizado.

El área del sistema sedimentador-filtro, si se desprecia la resistencia del medio filtrante, se considera $C_F = \omega$ y para cualquier caudal de sólidos, es:

$$A_{S-F} = \left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_F} \right) \frac{L_O C_O}{v_i} + L_O C_O \sqrt{\frac{\alpha \mu}{\theta \Delta P}} \frac{1}{\sqrt{C_F}} \quad (42)$$

Como la velocidad de sedimentación, v_i , calculada a partir de las curvas experimentales de sedimentación, es:

$$v_i = \frac{H_i - H_F}{\theta}$$

y se cumple que $H_O C_O = H_i C_i = H_F C_F$, se puede sustituir C_i en función de C_F obteniéndose:

$$A_{S-F} = \frac{\theta L_O}{H_O} C_F + L_O C_O \sqrt{\frac{\alpha \mu}{\theta \Delta P}} \frac{1}{\sqrt{C_F}} \quad (43)$$

Si se deriva la expresión anterior respecto a C_F y se iguala a cero, se obtiene el valor de C_F que hace mínima el área.

No obstante, como θ — que es el tiempo de residencia en el sedimentador — depende de la concentración final deseada, es necesario conocer la función $\theta(C_F)$; para lo cual, se han tomado como ejemplo los resultados experimentales de la suspensión $E_{1,1}$.

Se han ajustado dichos resultados a una recta y se ha obtenido un coeficiente de correlación igual a 0,81 valor satisfactorio teniendo en cuenta el número de resultados experimentales ajustados.

La recta resultante es:

$$\theta(h) = 4,69 \cdot 10^{-5} C_F - 2,22 \cdot 10^{-3} \quad (44)$$

Sustituyendo la ecuación (44) en la (43) se obtiene la función que relaciona el área sedimentador-filtro y la concentración final del sedimentador que es la de entrada al filtro:

$$A_{S-F} = \frac{4,69 \cdot 10^{-5} L_o}{H_o} C_F^2 - \frac{2,22 \cdot 10^{-3} L_o}{H_o} C_F + L_o C_o \sqrt{\frac{\sigma \mu}{\theta \Delta P}} \frac{1}{\sqrt{C_F}}$$

sustituyendo los restantes datos experimentales queda:

$$A_{S-F} = 1,31 \cdot 10^{-3} C_F^2 - 6,16 \cdot 10^{-2} C_F + 331,10 \frac{1}{\sqrt{C_F}} \quad (45)$$

Si se deriva se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{dA_{S-F}}{dC_F} = 0,003 C_F - 0,062 - 165,55 \frac{1}{\sqrt{C_F}} = 0$$

La igualdad anterior se resuelve por tanteo, obteniéndose un valor de $C_F = 87,77 \text{ Kg/m}^3$ que equivale a concentrar la suspensión inicial en el sedimentador 7,31 veces. No obstante, la concentración que hace mínima el área de sedimentador-filtro, puede ser distinta a la concentración que hace mínimo el coste derivado del inmovilizado, por ser distinto el precio de los aparatos —a igualdad de precios ambas coincidirían.

Se ha calculado por el procedimiento ponderal el coste de un sedimentador para la suspensión que se ha tomado como ejemplo ($E_{1,1}$) y en el que la misma se concentra hasta el punto crítico —14,24 veces— si su construcción se realiza en acero al carbono y con un revestimiento de pintura epoxi, su precio es de 423.000 pesetas y el área de $0,93 \text{ m}^2$. Por otra parte, el precio del filtro que deshidrate la suspensión a la salida del sedimentador es de 1.600.000 pesetas con una superficie de 25 m^2 (95).

Aplicando, por tanto, la regla de William a ambos aparatos, se obtiene la función que relaciona el inmovilizado con el área total y en consecuencia con la concentración.

$$I_S = 423.000 \left(\frac{A_S}{0,93} \right)^{0,32} = 432.938 A_S^{0,32}$$

$$I_F = 1.600.000 \left(\frac{A_F}{25} \right)^{0,58} = 247.352 A_F^{0,58}$$

y sustituyendo los valores de las áreas en función de la concentración a la salida del sedimentador.

$$I_S = 432.938 (1,31 \cdot 10^{-3} C_F^2 - 6,16 \cdot 10^{-2} C_F)^{0,32}$$

$$I_F = 247.352 \left(\frac{331,10}{\sqrt{C_F}} \right)^{0,58} = 7.158.000 \frac{1}{C_F^{0,29}}$$

El inmovilizado del sistema sedimentador-filtro resulta igual a:

$$I_{S-F} = 432.938 (1,31 \cdot 10^{-3} C_F^2 - 6,16 \cdot 10^{-2} C_F)^{0,32} + 7.158.000 \frac{1}{C_F^{0,29}}$$

Derivando respecto a C_F e igualando a cero, tendremos:

$$\frac{dI}{dC_F} = 138.540 (1,31 \cdot 10^{-3} C_F^2 - 6,16 \cdot 10^{-2} C_F)^{0,68} \cdot (2,26 \cdot 10^{-3} C_F - 6,16 \cdot 10^{-2}) - 2.075.820 \frac{1}{C_F^{1,29}} = 0$$

Se determina así la concentración a la salida del sedimentador que hace mínimo el coste derivado del inmovilizado.

La ecuación anterior se resuelve por tanteo, obteniéndose un valor de $C_F = 197,96 \text{ Kg/m}^3$, que supone dejar la suspensión en el sedimentador un tiempo de residencia muy superior al tiempo necesario para alcanzar el punto crítico.

VII. ESTUDIO ECONÓMICO DEL MÉTODO PROPUESTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL CINCO. ANTEPROYECTO.

VII. DATOS DE PARTIDA

Para el estudio económico de la planta de recuperación se ha tomado como base de cálculo la cantidad de cinc contenido en la pirita que se tuesta para la obtención de 500 Tm/día de ácido sulfúrico. Se supone que la materia prima tiene un contenido medio del 3% en cinc y del 48% en azufre.

El tratamiento llevado a cabo con las cenizas de piritas hasta la obtención de las lejías ácidas de cloruro de cinc es el recogido en la figura II.1 (pág. 15) y la composición de la lejía es la señalada en la misma.

Con estos datos de partida se obtiene un caudal de lejía de 38,70 m³/h la cual está a pH =2 y a una temperatura de 25°C. Los caudales máxicos resultantes de acuerdo con la concentración de la lejía son:

Zn	425,70 kg/h
Fe(II).....	12,80 Kg/h
Cd.....	0,03 kg/h

Estos valores son los que se ha utilizado para el diseño de los aparatos y constituyen la corriente de alimentación.

VII.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA PLANTA

El tratamiento a realizar a la lejía consta básicamente de una separación del hierro y posterior precipitación del cinc. La separación del hierro se lleva a cabo por oxiprecipitación a pH=4 con hidróxido sódico de concentración 100 g/l; la oxidación del Fe(II) a Fe (III) se realiza pasando aire con un turboagitador a 100 - 200 r.p.m.. El tiempo de residencia necesario para operación es de 60

min y la temperatura de 70°C (28). El precipitado se sedimenta, filtra y lava con hidróxido de sodio a fin de recuperar bajo la forma de cincato sódico soluble el 5% de cinc que coprecipita con el óxido férrico a pH=4.

El líquido claro, junto con las aguas de lavado se pasa a un segundo reactor donde se precipita el cinc a 98°C y pH entre 8 y 9. Se utiliza hidróxido sódico 10% como agente alcalino y el tiempo de residencia se puede fijar en 30 minutos.

En estas condiciones, el precipitado formado es de óxido de cinc fundamentalmente y se separa de las aguas madres por sedimentación. La suspensión preconcentrada se filtra y lava a presión.

Se recogen en la tabla VII.1 los valores de los caudales máxicos y volumétricos de las distintas corrientes, así como los valores del pH y la temperatura. Los cálculos justificativos no se incluyen en la presente memoria por razones de espacio, no obstante, serán motivo de publicación. Por otra parte, en la figura VIII y 2 se incluyen diagrama de bloque del proceso y el correspondiente diagrama de flujo.

VII.3. ESTIMACION DEL INMOVILIZADO

En el presente apartado se recogerán los precios y las características más importantes de los distintos elementos que componen la partida de Maquinaria y Aparatos, partida que ha servido de base para la estimación del Inmovilizado. El precio del equipo que no se encuentra en el mercado -depósito, reactores, etc.- ha sido calculado en todos los casos, por el procedimiento ponderal; en tanto que bombas, filtros-prensa intercambiadores, etc. una vez calculadas las características funcionales se ha consultado su precio en los catálogos recogidos en el Manuel d'évaluation économique de Procédés (95).

En la tabla VII.2 aparecen detallados los elementos de la partida Maquinaria y Aparatos. En la primera columna de la misma, queda reflejada su posición en el diagrama de flujo.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	R1	R2	R3
pH													
temperatura (°C)	2	4	3	8,5	8,5	---	---	---	---				
Caudal volumétrico de lejía (m ³ /h)	25	70	70	98	98	---	---	---	---				
Caudal másico de cinc (Kg/h)	38,70	37,37	1,97	2,90	41,70		2,24		2,24				
Caudal másico de hierro (Kg/h)	425,7	404,42	21,28			21,30							
Caudal másico de ZnO (Kg/h)	12,8		12,8										
Caudal másico de Fe ₂ O ₃ (Kg/h)	---	---	---	529,75				529,80					
Caudal másico de Zn(OH) ₂ ·2nCl ₂ (Kg/h.)						18,3							
Caudal máximo de Zn(OH) ₂ (Kg/h)							58,39						
Caudal máximo de Na(OH) (Kg/h)											63,60	495,00	31,30
Caudal volumétrico de Na(OH) (m ³ /h)											0,64	4,95	0,31
Caudal másico de vapor de agua (Kg/h)										1,402			

Tabla VII.1. Valores de los caudales másicos y volumétricos de las distintas corrientes

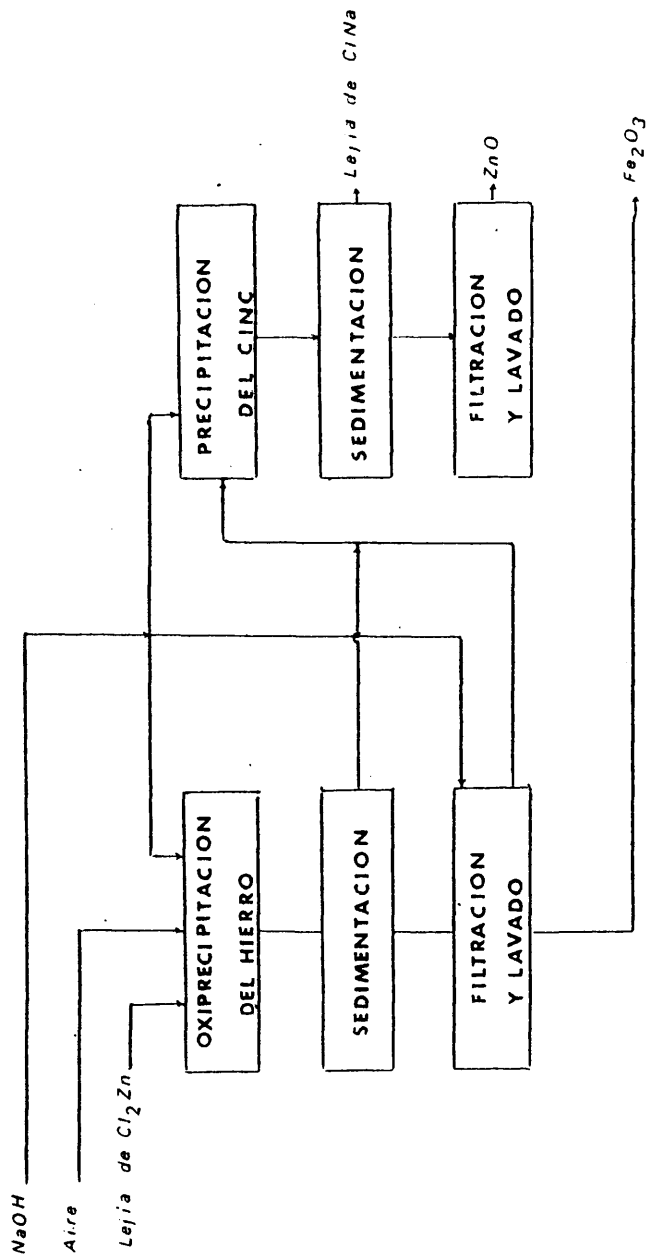


Figura VII.1. Diagrama de bloques del proceso

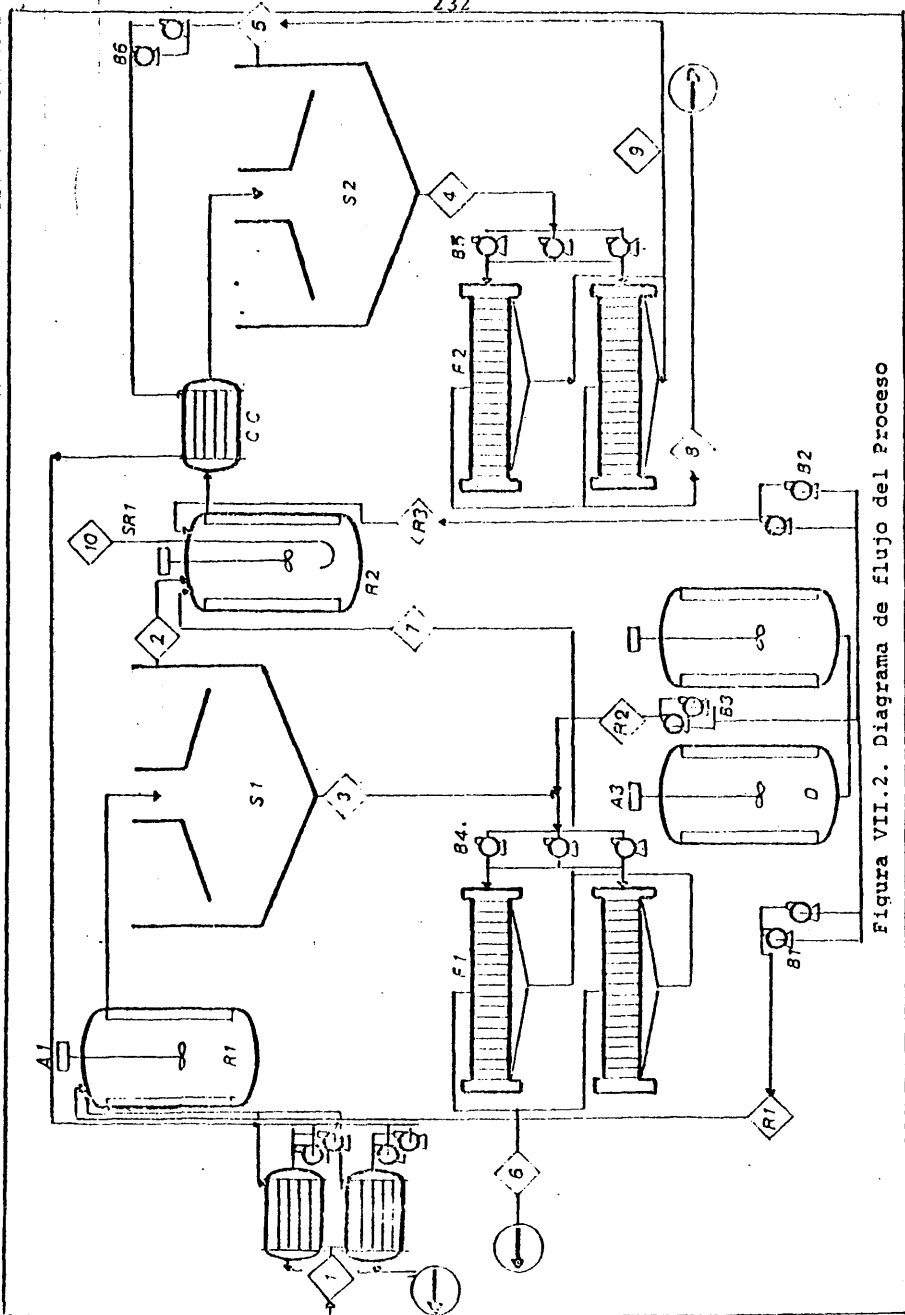


Figura VII.2. Diagrama de flujo del Proceso

Tabla VII.2.- Partida de Maquinaria y Aparatos

POSICION	C O N C E P T O	Nº DE UNIDADES.	PRECIO UNITARIO (PTAS.)
A1	Turboagitador de 6 palas planas n = 200 r.p.m. D _i = 1,13 m P agitación = 365 C.V. P motor = 450 C.V.	1	56.454
A2	Agitador de 2 paletas n = 100 r.p.m. D _i = 0,93 m. P agitación = 8 C.V. P motor = 15 C.V.	1	36.272
A3	Agitador de 2 paletas n = 100 r.p.m. D _i = 1,3 m P agitación = 50 C.V. P motor = 60 C.V.	2	35.870
B1	Bomba dosificadora Q = 0,64 m ³ /h P teórica = 0,07 C.V. P al eje = 0,15 C.V.	2	176.813
B2	Bomba dosificadora Q = 4,95 m ³ /h P teórica = 0,45 P al eje = 1 C.V.	2	197.925
B.3	Bomba dosificadora Q = 0,31 m ³ /h P teórica = 0,03 C.V. P al eje = 007 C.V.	2	158.340

(Continuación)

POSICION	C O N C E P T O	Nº DE UNIDADES.	PRECIO UNITARIO (PTAS)
B4	Bomba centrífuga Q = 1,97 m ³ /h P teórica 0,08 C.V. P al eje = 0,18 C.V.	3	311.402
B5	Bomba centrífuga Q = 2,90 m ³ /h P teórica 0,12 C.V. P al eje = 0,26 C.V.	3	311.402
B6	Bomba centrífuga Q = 41,70 m ³ /h P teórica = 18,5 C.V. P al eje = 40 C.V.	6	342.550
C.C.	Cambiador de calor Cámara con capa desmontable 2 pasos de cámara 2 pasos de tubo $\varnothing = 3/4$ de in A intercambio = 770 m ²	3	8.959.000
D	Depósito de sosa En acero al carbono D = 3,9 m h = 4 m	2	1.153.522
F1	Filtro prensa A = 19 m ² Q = 1,97 m ³ /h C _o = 27 kg/m ³	2	1.794.520
F2	Filtro prensa A = 112 m ² Q = 2,90 m ³ /h C _o = 183 kg/m ³	2	5.278.000

(Continuación)

POSICION	C O N C E P T O	Nº DE UNIDADES.	PRECIO UNITARIO (PTAS)
R1	Reactor de oxiprecipitación en acero al carbono recubierto de pintura epoxi. Con 4 pantallas reflectoras D = 3,40 m H = 4,60 m Espesor = 6 mm	1	1.162.151
R2	Reactor de precipitación en acero al carbono recubierto con pintura epoxi. Con 4 pantallas reflectoras D = 2,80 m H = 4,00 m Espesor = 6 mm	1	836.623
S1	Sedimentador A = 18 m ² H = 2,52 m H fondo = 1,37 m	1	1.093.220
S2	Sedimentador A = 17 m ² H = 2,69 m H fondo = 1,33 m	1	1.147.764
SR-1	Serpentín en acero Ø = 1,5 in A = 30 m ²	1	288.069
	MAQUINARIA Y APARATOS		53.011.245

El valor de la partida de Maquinaria y Aparatos (X) asciende a 53.01 MM pesetas; a partir de este valor se han estimado algunas de las restantes partidas que integran el Inmovilizado.

- Tuberías y válvulas (30% de X)	15,90 MM de ptas
- Instrumentación y control (10% de X)	5,30 " "
- Aislamientos (5% de X)	2,65 " "
- Instalación eléctrica (10% de X)	5,30 " "
- Edificios (20% de X)	10,60 " "
- Servicios Auxiliares (10% de X)	5,30 " "

- La instalación de maquinaria y aparatos se ha estimado en un 45% de X..... 23,85 MM de ptas.

El capital físico o primario (Y) resulta igual de 121,91 MM de pesetas; a las que hay que añadir las restantes partidas.

- Proyecto y dirección de obras (0,25% de Y)..	30,48 MM ptas
- Contratistas (9% de Y)	10,97 " "
- Imprevistos (10% de Y)	12,19 " "

Por tratarse de una instalación cuya construcción se supone aneja a una fábrica de ácido sulfúrico se piensa que ésta disponga del terreno suficiente para levantar la planta de recuperación de cinc; en caso contrario, se estima en 2000 m² la superficie necesaria y en 1000 pesetas/m² su valor, por lo que será necesario inmovilizar 2,00 MM de pesetas para terrenos.

El valor del capital inmovilizado alcanza 177,55 MM de pesetas.

VII.4. ESTIMACION DE LOS COSTES

MATERIAS PRIMAS

- Hidróxido sódico: 4.488.720 Kg/año a 13 ptas/Kg....	58,35 MM pts./año
- Lejía de cinc: 294.429 m ³ /año a 19 pts/m ³	5,65 MMptas/año
- Total.	64,00 MMptas/año

MANO DE OBRA

Serán necesarios tres turnos diarios con un especialista y dos obreros por turno a 1.000.000 ptas/año por especialista y 700.000 ptas/año por obrero, resulta para esta parte un valor de 7,20 MMpts/año

SERVICIOS GENERALES

- Agua: 63.375 m ³ /año a 25 ptas/m ³	1,59 MMpts/año
- Electricidad 3.616.459 Kwh/año a 5 pts/Kwh	18,08 MMpts/año
- Vapor 10.666 Tm/año a 2.000 ptas/Tm	21,33 MMpts/año
- Total	41,00 MMpts/año

AMORTIZACION

Esta partida junto con otras, tales como: conservación, imprevistos y seguros se valoran conjuntamente como un tanto por ciento del inmovilizado. Se ha tomado como valor más frecuente el 25% de I y se cifra en 44,39 MMpts/año

MANO DE OBRA INDIRECTA

Junto con los gastos de laboratorio y los debidos a Directivos y Técnicos, se valoran en función de la mano de obra directa; en un 58%. Su importe es 4,18 MMptas/año

La suma de las partidas indicadas arroja la cifra de: 160,77 MM ptas/año como valor de los costes anuales de la planta de recuperación de cinc de las lèjías procedentes de la lixiviación de las cenizas de piritas.

VII. 5. PRECIO DEL OXIDO DE CINC OBTENIDO

Suponiendo una rentabilidad del 15% al procedimiento propuesto, el precio del kilogramo de óxido de cinc apto para electrolisis resulta igual a 46,5 pesetas.

VIII.-CONCLUSIONES.

El estudio realizado permite establecer las conclusiones siguientes:

1) Es posible recuperar el cinc contenido en las lejías ácidas de lixiviación de piritas por precipitación alcalina; se obtienen rendimientos muy próximos al 100%, superiores, por tanto, a los que se alcanzan mediante los procedimientos extractivos industriales. La pureza del producto es también prácticamente un 100%, operando con hidróxido sódico y en condiciones adecuadas.

2) La difracción de rayos X pone de manifiesto que los precipitados obtenidos con hidróxido de sodio están constituidos por óxido de cinc e hidroxiclورو de cinc, en proporciones que varían con las condiciones de precipitación. Al precipitar con hidróxido de calcio, además de los constituyentes ya citados, aparecen hidroxiclورو de calcio y las impurezas insolubles del propio agente precipitante.

Las disoluciones mixtas de carbonato e hidróxido de sodio dan lugar a precipitados constituidos por óxido de cinc y carbonato básico de cinc. La difracción de rayos X no detecta en ellos la existencia de hidroxicloruros, lo que permite atribuir a fenómenos de oclusión y adsorción la presencia de cloruros determinada analíticamente.

Por otra parte, los difractogramas no confirman la existencia de hidróxido de cinc cristalino; no obstante, cabe pensar -de acuerdo con el comportamiento de las suspensiones en la sedimentación- que exista en estado amorfo.

3) Por razones de pureza, el hidróxido de sodio es el agente precipitante más adecuado cuando el precipitado se destina a la producción de cinc electrolítico. En las condiciones óptimas de

precipitación se obtienen productos constituidos por óxido de cinc muy puro, destacando, como es natural, su bajo contenido en cloruros.

4) Los ensayos confirman la correspondencia existente entre la composición y cristalinidad de los precipitados y sus buenas características de sedimentación y filtración. Por eso, desde el punto de vista de la separación sólido-líquido, la precipitación ha de llevarse de modo que predomine en el precipitado el óxido de cinc perfectamente cristalino.

5) El comportamiento térmico de los precipitados permite deducir las temperaturas de calcinación a las que se han de someter las muestras, de acuerdo con su composición, según la pureza final deseada.

6) La precipitación en caliente, con hidróxido de sodio, provoca una evolución de los precipitados hacia mezclas más ricas en óxido de cinc, ya que favorecen la lixiviación del hidroxicluro y la deshidratación espontánea del hidróxido. El pH tiene una influencia similar debido, en este caso, a que se favorece la hidrólisis de la hidroxisal, lo que nos lleva a proponer, como mecánica de la precipitación, que sea la solución alcalina la que reciba a la ácida, para que el precipitado se forme bajo un pH elevado.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Presidencia del Gobierno; "Industrias Metálicas Básicas", Subsecretaría de Planificación, Madrid 1977.
- 2.- GARCIA ALVAREZ, J.M.; Tesis doctoral, Facultad de C. Químicas, Madrid 1976.
- 3.- RUIZ, M^a.; Tesis doctoral, Facultad de C. Químicas, Madrid - 1974.
- 4.- VIAN ORTUÑO, A.; "Curso de Introducción a la Química Industrial", Alhambra, Madrid 1976.
- 5.- ROMERO, A.; *Revista IN*, nº 13, 72 (1963).
- 6.- Piritas Españolas; "Perspectiva del mercado del cinc en los próximos 15 años", circular interna, Madrid 1977.
- 7.- VIAN, A. y JIMENEZ, S.; Patente Española nº 382630 (1970).
- 8.- JIMENEZ, S. y QUINCOCES, J.M.; Patente Española nº 341841 (1977).
- 9.- JIMENEZ, S.; Patente Española nº 270868 (1961).
- 10.- MATHEWSON, C.H.; "Zinc, the science and technology of the metal, its alloys and compounds", Reinhold Publish Corporation, New York, 1959.
- 11.- ABELLA, M.; Tesis doctoral, Facultad de C. Químicas, Madrid - 1979.
- 12.- VIAN, A.; JIMENEZ, S. y LOPEZ MATEOS, F.; *Anales*, 62 B, nº 11, 1223 (1966).

- 13.- FEITKNECHT, W. y HABERLI, H.; *Helv. Chim. Acta*, 33, 922 (1950).
- 14.- VIAN, A.; JIMENEZ, S. y LOPEZ MATEOS, F.; Patente Española nº 381422 (1970).
- 15.- PINEDO, I.; *Industria Minera*, 14, nº 125, 11 (1971).
- 16.- VIAN, A.; *Ion*, 28, nº 323, 414 (1968).
- 17.- *El economista*, nº 4670, 41 (1979).
- 18.- PARKINSON, G.; *Chem. Eng.*, 87, nº 7, 46 (1980).
- 19.- VIAN, A.; IRIARTE, C.; Patente Española nº 212897 (1954).
- 20.- VIAN, A.; IRIARTE, C. y ROMERO, A.; *Ind. Eng. Chem.*, 2, nº 3, 214, (1963).
- 21.- VIAN, A.; IRIARTE, C. y ROMERO, A.; Patente Española nº 373049 (1969).
- 22.- VIAN, A.; MARTIN MUNICIO, V.; IRIARTE, C. y ROMERO, A.; *Chím. et Ind.*, 103, nº 6, 717 (1970).
- 23.- BISWAS, A.K. y DAVENPOR, W.G.; "Extractive Metallurgy of - Copper", Pergamon International Library, 1976.
- 24.- VIAN, A. y JIMENEZ, S.; Patente Española nº 382630 (1970).
- 25.- VIAN, A. y JIMENEZ, S.; Patente Española nº 326551 (1966).
- 26.- REGIFE, J.M.; DIAZ, E. y MARTIN, D.; *Ing. Quím.*, nº 80, 27 - (1975).
- 27.- DIAZ, E. y REGIFE, J.M.; *Quím. e Ind.*, 23, nº 10, 694 (1977).

- 28.- SOLER, A. y LOPEZ MATEOS, F.; *Ion*, 27, nº 306, 1 (1967).
- 29.- VIAN, A.; JIMENEZ, S. y DIEZ, A.; Patente Española nº 393559 (1971).
- 30.- JIMENEZ, S.; DIEZ, A. y MARTIN MUNICIO, V.; Patente Española nº 432943 (1974).
- 31.- VIAN, A.; JIMENEZ, S.; QUINCOCES, J.M. y LOPEZ MATEOS, F.; Patente Española nº 365800 (1969).
- 32.- BURRIEL, F.; LUCENA, F. y ARRIBAS, S.; "Química Analítica Cualitativa", Paraninfo, Madrid 1967.
- 33.- AYRES, G.; "Análisis Químico Cuantitativo", Ediciones del Castillo, Madrid 1970.
- 34.- ALEXEV, V.; "Analyse Qualitative", Editions de la Paix, Moscou 1971.
- 35.- MANTELL, C.; "Electrochemical Engineering", Mc Graw Hill, New York, 1960.
- 36.- ELLSWORTH, J. *Trans. Electrochem. Soc.*, 42, 63 (1922).
- 37.- VAN ARSDALE, G.D.; "Hidrometallurgy of base metals". Ed. Mc Graw Hill, 1953.
- 38.- HAYWARD, G.R.; "Metallurgical Practice", Van Nostrand Company, 1952.
- 39.- KIRK-OTHMER.; "Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 346/382. The Interscience Encyclopedia, New York, 1952, vol. 8, pág 346.
- 40.- CRUZ, M^a.; CANO, J. y GUTIERREZ RIOS, E.; *Anales*, 60 B, 839 - (1964).

- 41.- MAC EWAN, D.; CRUZ, M^a y CANO, J.; *Anales*, 62 B, 37 (1966).
- 42.- ESCOBAR, M.; RAMIREZ, A.; GUERRERO, A. y GARCIA, O.; *Anales*, 70 n^a 9, 681 (1974).
- 43.- PASCAL, P.; "Nouveau traité de chimie minerale", Masson et Cie, Paris, 1962, vol. V.
- 44.- FEITKNECHT, W.; *Helv. Chim. Acta*, 13, 314 (1930).
- 45.- FEITKNECHT, W.; *Helv. Chim. Acta*, 32, 2294 (149).
- 46.- WINNACKER, K.; WEINGAERTNER, E.; "Tecnología Química", Gustavo Gili, Barcelona, 1957, vol. VI, pág. 308.
- 47.- WELLS, A.; "Structural Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 1962.
- 48.- FEITKNECHT, W.; CANO, J. y OSWALD, H.; *Anales*, 54 B, 175 - (1958).
- 49.- GARCIA, O.; CANO, J. y GUTIERREZ RIOS, E.; *Anales*, 54 B, 615 (1962).
- 50.- GARCIA, O.; CANO, J. y GUTIERREZ RIOS, E.; *Anales*, 62 B, 51 (1966).
- 51.- CANO, J.; ARAGON, F. y GARCIA, O.; *Anales*, 56 B, 31 (1960).
- 52.- AYCART, J.; GARCIA, O. y CANO, J.; *Anales*, 62 B, 81 (1966).
- 53.- "Gmelins Handbuch", Zn, 32, 175/176.
- 54.- FEITKNECHT, W.; *Helv. Chim. Acta*, 13, 22 (1929).
- 55.- FEITKNECHT, W. y WIDMANN, H.; *Helv. Chim. Acta*, 26, 1911 - (1943).

- 56.- NOWACKI, W. y SILVERMAN, J.; *Acta Cryst.*, 10, 787 (1957).
- 57.- GARCIA, O. y CANO, J.; *Anales*, 63 B, 325 (1967).
- 58.- MIKUSH, H.; *Anorg. Chem.*, 56, 365 (1908).
- 59.- FEITKNECHT, W.; *Helv. Chim. Acta*, 16, 427 (1933).
- 60.- DENNIS, W.H.; "Metallurgy of the non ferreous metals", Sil - Isaac Petmann & Sous Hder, 1954.
- 61.- VIAN, A. y OCON, J.; "Elementos de Ingeniería Química", Agui - lar, Madrid 1961.
- 62.- SHAW, D.; "Introducción a la Química de Superficies y Coloides", Alhambra, Madrid, 1970.
- 63.- ENTAT, M. y TESTON, M.; "Techniques de l'Ingénieur", J 1530 - (1965).
- 64.- ROBINSON, C.; *Ind. Eng. Chem.*, 18, nº 8, 869 (1926).
- 65.- COE, H. y CLEVINGER, G.; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 55, 356 (1916).
- 66.- KYNCH, G.; *Trans. Faraday Soc.*, 48, 166 (1952).
- 67.- BADGER, W. y BANCHERO, J.; "Introducción a la Ingeniería Quí - mica", Ediciones del Castillo, S.A., Madrid 1964.
- 68.- ROBERT, E.; *Mín. Eng.*, 1, nº 3, 61 (1949).
- 69.- BROWN, G.; "Operaciones básicas de la Ingeniería Química", Ma - nuel Marín & Cía, 1956.
- 70.- COSTA NOVELLA, E.; Prácticas de laboratorio, departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense (1980).

- 71.- PERRY, J.; "Manual del Ingeniero Químico", U.T.E. Hispano Americana, 1958.
- 72.- BERLINE, R.; "Techniques de l'Ingénieur", J 1540 (1965).
- 73.- CARMAN, P.; *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1163 (1938).
- 74.- SOLER, A.; BODALO, A. y SAEZ, J.; *Ing. Quím.*, 98, 209 (1977).
- 75.- VOGEL, A.; "Química Analítica Cuantitativa", Ed. Rapelusz, - Buenos Aires, 1960, vol. I.
- 76.- BOX, G. y WILSON, K.; *J. Roy. Stat. Soc.*, 13, 1 (1951).
- 77.- STORCH DE GRACIA, J.; *Quím Ind.*, 7, (8), 399 (1974).
- 78.- KOLTHOFF, I. y SANDELL, E.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", Nigar, 1952.
- 79.- Normas UNE 22126, 22127 y 22128.
- 80.- LEVENSPIEL, O.; "Ingeniería de las reacciones químicas", Reverté 1975.
- 81.- CALLAGHAN, R.; *Ion*, 24, (275), 307 (1964).
- 82.- MURPHY, T.; *Chem. Eng.*, 84, (12), 168 (1977).
- 83.- VIAN, A.; "El pronóstico económico en Química Industrial", Alhambra, Madrid 1975.
- 84.- DAVIES, O.; "The Design and Analysis of Industrial Experiments" I.C.I., (1978).
- 85.- BROWN, G.; SALLEE, E.; "Química Cuantitativa", Reverté 1975.
- 86.- Norma ASTM C25-47.

- 87.- AZAROFF, L.; "Elements of X-Ray Crystallography", Mc Graw Hill, 1968.
- 88.- BRIANSO, J. y PINIELLA, J.; *Afinidad*, 37, 83 (1980).
- 89.- BERMUDEZ, J.; "Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos X", Alhambra, (1967).
- 90.- PASCAL, P.; "Nouveau traité de chimie minérale", Masson et Cie, 1962, vol. IV.
- 91.- DUVAL, C.; "Inorganic thermogravimetric analysis", Elsevier Publishing Company, 1963.
- 92.- DUBLANC, E.; *Chem. Eng.*, 12, 135 (1979).
- 93.- BURGERS, J.M.; *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, 45, 126 (1942).
- 94.- BERTHOUEX, P.M.; *Journal W.P.C.F.*, 44,11 (1972).
- 95.- CAHUVEL, A.; "Manuel d'évaluation économique des procédés", Editions Technip, 1975.-