

UCH-FC
Q. Ambiental
L 177
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DESARROLLO DE UN PROCESO DE CRISTALIZACIÓN SUSTENTABLE
DE MOLIBDATO DE SODIO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial
de los requisitos para optar al Título de

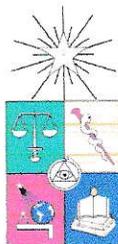
Químico Ambiental

Josué Aliro Lagos Caris



Director de Seminario de Título: Dr. Jesús Casas de Prada
Profesor Patrocinante: Dr. Paul Jara

Septiembre de 2009
Santiago - Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

JOSUÉ ALIRO LAGOS CARIS

“DESARROLLO DE UN PROCESO DE CRISTALIZACIÓN SUSTENTABLE DE MOLIBDATO DE SODIO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Sr. Jesús Casas de Prada
Director Seminario de Título

Dr. Paul Jara
Profesor Patrocinante

Dr. Nicolás Yutronic
Corrector

Dr. Víctor Manríquez
Corrector

Jesús Casas de Prada
Paul Jara
Nicolás Yutronic
Víctor Manríquez



Santiago de Chile, Septiembre de 2009



Reseña del autor.



Josué Aliro Lagos Caris, entró a la Universidad de Chile en el año 2003 a la carrera de Química Ambiental en la Facultad de Ciencias. Su gusto por la ciencia lo llevó a realizar monitorias sobre ciencia y medio ambiente bajo el programa Recréate Conciencias Explora-

Conicyt en el Centro Educacional La Pintana durante el año 2006

También se interesó por el servicio público y participo activamente en el Centro de Estudiantes de la facultad durante los años 2003 y 2004.

Para conocer más sobre la ciencia y sobre la biología, realizó su unidad de investigación en un área diferente a los dominios de la carrera, específicamente en la microbiología, en el laboratorio de bioorganica de la facultad. Su unidad tuvo por título “Actividad de *ent-*kaureno sintetasa en el hongo filamentoso *Sphaceloma manihoticola* “

Posteriormente se intereso en la minería y en la recuperación de metales en medio acuoso, llegando al departamento de ingeniería en minas de la facultad de ciencias físicas y matemáticas a realizar su memoria de titulo, trabajo que se expone en las páginas siguientes.



AGRADECIMIENTOS

En lo académico quisiera agradecer al profesor Jesús Casas por todo el apoyo brindado en la realización de la tesis. También agradecer a Gloria Crisóstomo y Loreto Bravo por los consejos y la ayuda prestada durante mi estadía en el laboratorio de electrometalurgia. A Raúl por su buena disposición y por las amenas conversaciones.

Al profesor Aurelio San Martín por la ayuda brindada en su laboratorio y su buena disposición conmigo.

En lo personal quiero agradecer a mi familia por el constante apoyo que me han dado, en especial a mi madre, pilar fundamental en todo lo que soy como persona. A mis amigos por ser las personas que siempre me han hecho mas grata mi vida. Y agradecerte a ti Angélica, por ser la estrella que ha iluminado mi cielo.



Índice de Contenidos

	Pag
AGRADECIMIENTOS	ii
Índice de tablas.....	v
Índice de Figuras.....	vi
Lista de abreviaturas.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	xi
I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos.....	10
1.2 Objetivos específicos.....	10
1.3 Motivación.....	10
II MATERIALES Y MÉTODOS	11
2.1 Plan de Trabajo.....	11
2.2 Producción molibdato de sodio mediante cristalización evaporativa...	12
2.3 Equilibrio de solubilidad.....	13
2.4 Cinética de Cristalización.....	14
2.5 Producción de molibdato de sodio mediante cristalización extractiva...	16
2.6 Destilación de la mezcla etanol-agua.....	16
2.7 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva.....	17
III RESULTADOS	18
3.1 Equilibrio de solubilidad.....	18
3.2 Cinética de Cristalización.....	20
3.2.1 Rendimiento.....	22
3.3 Destilación de la mezcla etanol-agua.	22
3.3.1 Rendimiento.....	23
3.4 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva.....	24
3.4.1 Difracción de rayos X.....	24
3.4.2 Imágenes extraídas con lupa.....	25
3.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	28
IV DISCUSIÓN	31



4.1 Equilibrio de solubilidad.....	31
4.2 Cinética de Cristalización.....	34
4.3 Destilación de la mezcla etanol-agua.....	35
4.4 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva.	36
4.5 Análisis de costos.....	38
4.5.1 Energía utilizada en la evaporación.	39
4.5.2 Energía utilizada en la destilación	40
4.5.3 Balance total.....	41
V CONCLUSIONES	42
VI REFERENCIAS	44
VII Anexos	46
6.1 Anexo 1	47
6.2 Anexo 2	49



Índice de Tablas

	Pag
Tabla 1. Propiedades físicas de los disolventes orgánicos.....	8
Tabla 2. Valores para el índice de polaridad P'_{W-E}	9
Tabla 3. Cantidad de reactivos ocupados en los experimentos de solubilidad.....	18
Tabla 4. Balance de masa del molibdeno para el equilibrio en los solventes orgánicos.....	19
Tabla 5. Valores de concentración para la etapa 1 y 2.....	21
Tabla 6. Curva de calibración de densidad versus porcentaje etanol/agua.....	22
Tabla 7. Datos del molibdato de sodio encontrados en la base de datos del equipo de difracción de rayos X.....	25
Tabla 8. Datos económicos de etanol y metanol.....	33



Índice de Figuras

	Pag
Figura 1 Esquema de la síntesis de compuestos de molibdeno a partir de la molibdenita. Extraído de (Casas & Morchio, 2006).....	2
Figura 2. Diagrama de especiación de los compuestos de molibdeno IV calculados de la literatura. Extraído de (Bala y col, 2002).....	3
Figura 3. Forma cristalina del molibdato de sodio extraída de (Matsumoto y col, 1975.....	4
Figura 4. Proceso de cristalización extractiva. Modificado De (Weingaertner y col, 91).....	7
Figura 5. Organigrama de trabajo	11
Figura 6 Curva de solubilidad del molibdeno en los solventes Orgánicos.....	20
Figura 7. Curva de solubilidad del molibdeno en etanol	20
Figura 8. Cinética de la etapa 1 y 2	21
Figura 9. Curva de calibración y ecuación final de densidad versus porcentaje etanol/agua	23
Figura 10. Difractograma del molibdato de sodio patrón.	24
Figura 11. Imagen cristal de molibdato de sodio patrón.....	25
Figura 12. Imagen cristal de molibdato de sodio cristalización evaporativa ...	26
Figura 13. Imagen cristal de molibdato de sodio cristalización extractiva.....	27
Figura 14. Cristales de molibdato de sodio patrón.....	28
Figura 15. Análisis elemental del molibdato de sodio patrón.....	28
Figura 16. Cristales de molibdato de sodio obtenidos por cristalización evaporativa.....	29



Figura 17. Análisis elemental del molibdato de sodio producido
por cristalización evaporativa.....29

Figura 18. Cristales de molibdato de sodio obtenidos
por cristalización extractiva.....30

Figura 19. Análisis elemental del molibdato de sodio producido
por cristalización extractiva.....30

Lista de Abreviaturas

P' = es el índice de polaridad,

ϕ = es la fracción en volumen de cada disolvente

w = agua

e = etanol

nV = moles en fase vapor

nL = moles en fase líquida

H_v = entalpía evaporación

H_L = entalpía líquido

n_X = moles de la componente x en estado líquido

C_{pX} = calor específico del componente x

t = temperatura final de la destilación

t_0 = temperatura inicial de la destilación

ΔH_m = entalpía de mezcla fase líquida

ΔH_x = entalpía de vaporización del componente x

RESUMEN

El molibdeno es un metal de alto punto de ebullición (2610°C), lo que le otorga propiedades de dureza (5,5 en escala Mohs) y resistencia a la corrosión.

En Chile el molibdeno se obtiene principalmente como subproducto dentro de la producción de concentrados de cobre, específicamente del mineral molibdenita (MoS_2). A partir de este compuesto y mediante tostación, lixiviación y cristalización se obtiene el molibdato de sodio.

La producción limpia es una estrategia de gestión preventiva que involucra la eficiencia y el cuidado del medio ambiente. Una forma de aplicar este concepto en la extracción del molibdato de sodio en medio acuoso, es añadir a la solución un solvente orgánico que reduzca la solubilidad de soluto, para que luego cristalice como sal. A esta técnica se le llama cristalización extractiva.

En este trabajo se estudió la aplicación del método de cristalización extractiva para el molibdato de sodio acuoso. Se estudiaron 4 disolventes orgánicos: metano, etanol, acetona, isopropilamina. Se concluyó que etanol fue el más efectivo debido a su alta capacidad para precipitar la sal, siendo también mas barato y menos tóxico en ambientes laborales.

Con la curva de solubilidad del Na_2MoO_4 acuoso con etanol, se diseñó a nivel conceptual un esquema de extracción por adición de etanol en 2 etapas. Se determinó

que ambas etapas fueron rápidas, llegando al nivel esperado de cristalización en 30 minutos cada una.

Para verificar si es posible la reutilización del disolvente y el agua, se realizó una destilación simple de la mezcla azeotrópica etanol-agua. Se constató que el azeótropo en tales condiciones contenía un 80% de etanol y un 20% de agua, lo que significa que al enriquecer ese líquido con etanol, es posible llegar a una pureza similar a la inicial para ese compuesto, pudiéndolo recircular al proceso.

Se caracterizaron los materiales sólidos obtenidos, por cristalización evaporativa y extractiva, mediante una lupa con imágenes digitales, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se concluyó que los cristales formados correspondieron a molibdato de sodio dihidratado y que los productos obtenidos por cristalización extractiva eran más grandes (100 μm versus 50 μm) y de mejor forma que los extraídos por evaporación del solvente.

Al realizar una aproximación a los costos del sistema de evaporación versus la destilación, se ve que esta última ocupa menos energía (24% menos).

Se concluye que el proceso de cristalización extractiva produce mejores resultados que el proceso de cristalización evaporativa con costos de producción más bajos o similares, siendo la cristalización extractiva un proceso eficiente al recircular los insumos empleados, lo que minimiza la cantidad de residuos.

ABSTRACT

Molybdenum is a metal with a high boiling point (2610°C), which confer it anti-corrosive and hardness properties. (5,5 in Mohs scale).

In Chile, molybdenum is obtained from a copper concentrate, as molybdenite. This compound is the start of all molybdenum products. Sodium Molybdate is produced by roasting, leaching and crystallization from molybdenite.

The clean production is a concept that involve efficiency and protection for the environment. Is possible apply this concept in the sodium molybdate extraction from aqueous solution add a organic disolvent that decrease the solute solubility and finally precipitate as salt. This technique is called extractive crystallization. (EC)

In this work apply extractive crystallization for sodium molybdate in aqueous solution. It was tested 4 solvents: ethanol, methanol, isopropylamine and acetone. Ethanol was the most effective in crystallization, cheaper and less toxic, in comparison at the others solvents.

With a solubility curve make for sodium molybdate water and ethanol, it was designed an extraction scheme by add ethanol in 2 step. Empirically, both step was fast, coming to crystallization expected level in 30 minutes.

It was made a simple distillation at ethanol-water azeotropic mixture to know if was possible recirculate ethanol and water to the process. The distillation show that the mixture contained 80% ethanol, 20% water. This is important for the process, because is possible to have ethanol with a high purity.

For characterize the solid materials extracted by evaporative crystallization and extractive crystallization, were made X-ray diffraction (XDR) and scanning electronic microscopy (SEM) analisis. Also it was taked digital photographs with a magnifying glass. This analisis show that the salts produced by both systems were sodium molybdate dihidrated. Furthermore, the salts made by EC have a better quality in terms of crystal size (100 μm versus 50 μm) and morphology than made it by evaporative crystallization.

It made an approach for the energy cost for both process and extractive crystallization was most cheaply than evaporative crystallization. (24% less)

In conclusion, extractive crystallization make better products than the evaporative process, with a similar o lower cost. Furthermore, extractive crystallization is most efficient to recirculating consuptioms, minizimed wastes.

I. INTRODUCCION

El molibdeno es un metal de transición con un punto de fusión de 2610 °C. Tal propiedad le confiere utilidad como materia prima para aceros especiales y algunas otras aleaciones a las cuales aporta sus propiedades de resistencia a la temperatura y la corrosión, durabilidad y dureza. (5,5 en escala Mohs). (Codelco, 2009) Además, se usa en la industria petrolera para eliminar el azufre del petróleo, en la fabricación de pigmentos, como lubricante, y en algunas aplicaciones electrónicas (Intiminero, 2009)

En el mundo existen tres grandes países productores de molibdeno: Chile, China y EEUU. En nuestro país el molibdeno se extrae como un subproducto de los minerales sulfurados de cobre, específicamente como molibdenita (MoS_2).

A partir de este mineral, se desarrolla la química industrial del molibdeno, que tiene como punto de partida al trióxido de molibdeno grado técnico, obtenido mediante la tostación y/o lixiviación de la molibdenita (Casas & Morchio, 2006) En la Figura 1 se presentan la ruta de síntesis de los principales compuestos de molibdeno.

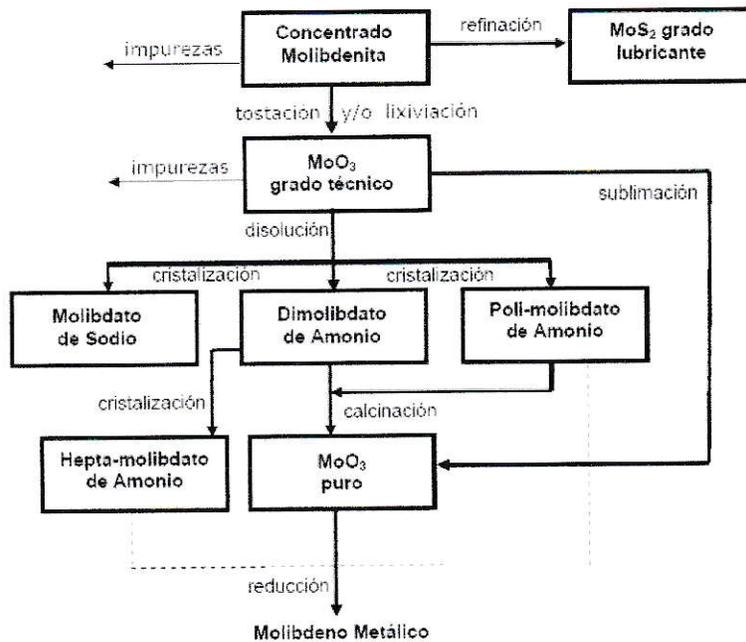
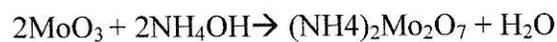
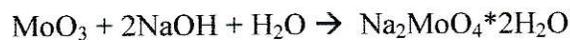


Figura 1 Esquema de la síntesis de compuestos de molibdeno a partir de la molibdenita. (Casas & Morchio, 2006)

Con el trióxido de molibdeno grado técnico, y luego de una lixiviación alcalina que deja altas cantidades de molibdeno disueltos, se produce una cristalización controlando pH y temperatura que finalmente produce molibdatos de sodio o de amonio, dependiendo de la base ocupada. La estequiometría para la formación de molibdato de sodio y de amonio es la siguiente:



A medida que se acidifica levemente la solución, se forman aniones poliméricos, pudiendo llegar a formar ácido molíbdico (H_2MoO_4) si se incrementa la acidez. (Cotton

El método de cristalización evaporativa implica la evaporación del solvente, incrementando la concentración del soluto, llegando a su solubilidad máxima, luego de la cual, comienza la precipitación. Este método presenta varias desventajas, entre ellas, la alta cantidad de energía requerida para su funcionamiento, no es posible recuperar el solvente, y debido a lo violento del proceso, el producto obtenido es de baja calidad en términos de pureza y tamaño cristalino (Cohen, 1987; Moldoveanu & Demopoulos, 2002).

La cristalización extractiva es muy usada en el campo farmacéutico y biológico, especialmente cuando la solubilidad del soluto varía muy poco con la temperatura. Esta técnica tiene la ventaja de reducir costos de energía en la recuperación de las sales y de separar selectivamente electrólitos en un sistema multi-componente (Moldoveanu & Demopoulos, 2003)

En su fundamento, la cristalización extractiva es inducida por la adición de un solvente orgánico miscible en agua, como es el caso de los alcoholes, cetonas y otros solventes polares, modificando la estructura y propiedades de la solución electrolítica, lo que se traduce en cambios en la solubilidad y movilidad de los iones. Al mezclar solventes, la constante dieléctrica (ϵ) de la solución varía. Así es como el agua tiene una constante de 80, mientras que un alcohol, como el metanol, 32.6. De acuerdo con la ecuación de Bjerrum, el decrecimiento de ϵ en la solución agua-solvente orgánica, significa mayor interacción electrostática en los iones de carga opuesta, favoreciendo la asociación iónica. Para cada valor de ϵ , hay una distancia crítica d_c , para la cual, la energía de

interacción electrostática se equipara a la energía cinética de los iones. Al haber un d_c bajo el crítico, se forman pares iónicos. Generalmente, a valores de ϵ más bajos de 40, se forman pares iónicos en la solución. Al agregarle cada vez más disolvente orgánico, se fomenta la adición iónica y la precipitación puede ocurrir. (Pina y col, 2001)

La producción limpia consiste en dar solución a un problema ambiental desde un enfoque preventivo aplicándose a los procesos y productos de una organización, haciendo mas eficiente el ciclo productivo, abaratando costos para la empresa, y minimizando los residuos, ya sean líquidos, sólidos o gaseosos, disminuyendo los impactos ambientales negativos de la producción.

Para reciclar las materias primas como es el caso del solvente y el agua, el proceso se puede disponer conceptualmente como se ve en la Figura 4. En el se puede apreciar que la sal de MoO_3 y NaOH entran a un reactor, donde se disuelven en agua, formando una solución concentrada de molibdato de sodio mediante lixiviación. Esta solución entra al cristalizador, donde se le añade el solvente. Del cristalizador, sale como producto la sal de molibdato. Luego el solvente húmedo va al regenerador, donde por medio de una destilación, se separa el solvente del agua. Ambos líquidos son devueltos al sistema: el solvente al cristalizador y el agua al reactor. El disolvente utilizado, que es tóxico, se puede recuperar mediante una operación de destilación, donde el solvente se separa como en fase gas debido a su mayor volatilidad respecto del agua.

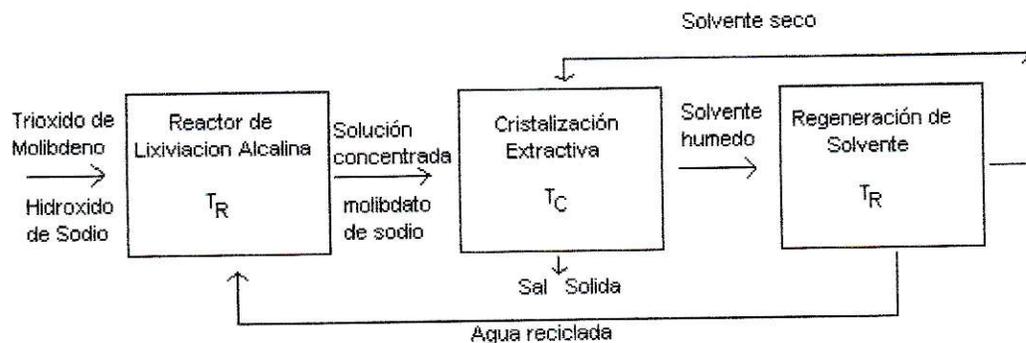


Figura 4. Proceso de cristalización extractiva (modificado de Weingaertner y col., 1991)

Para seleccionar el solvente, este debe cumplir los siguientes criterios

- Ser miscible con agua
- Punto de ebullición menor que 90° C.
- No reactivo con los constituyentes de la solución (inerte)
- Barato y disponible en el mercado de productos técnicos
- Tener un bajo calor específico de evaporación.
- No contaminante con el medio ambiente ni nocivo para la salud

Se han reportado en la literatura varios disolventes, tales como el metanol, etanol isopropanol, butanol, propanol, isopropil amina, propilamina, acetona.

Los solventes elegidos en este trabajo fueron metanol, etanol, isopropilamina, acetona. Todos se han reportado como buenos solventes extractores para diferentes sales. En la

Tabla 1 se presentan los valores de punto de ebullición y constante dieléctrica para estos 4 solventes más el agua.

Tabla 1. Propiedades físicas de los disolventes orgánicos (Lide, 2005)

Solvente	Punto de ebullición (°C)	Constante Dieléctrica (ϵ)
Agua	100	80
Acetona	56,2	21,01
Etanol	78,3	25,3
Isopropilamina	32,4	5,62
Metanol	64,96	33

Se ve en principio que una mezcla de agua mas los solventes orgánicos contribuirán a un decrecimiento de la constante dieléctrica, incrementando la atracción electroestática entre los iones. Una forma mas simple de ver el fenómeno en mezclas, donde la constante dieléctrica compleja de calcular, es usando el índice de polaridad de Synder, que entrega un valor numérico de la polaridad relativa de de varios disolventes. Los valores para etanol, metanol y agua fueron extraídos de Skoog, (2001). Para mezclas se utiliza la siguiente ecuación

$$P_{w-e} = \phi_w P'_w + \phi_e P'_e$$

Tabla 2. Valores para el índice de polaridad P'_{W-E}

	Disolvente			
	H ₂ O/EtOH, %EtOH	Etanol	Metanol	Acetona
P'_{W-E}	25	8,73	8,93	8,93
P'_{W-E}	50	7,25	7,65	7,65

En la Tabla 2 se puede apreciar que a medida que la mezcla agua etanol se enriquece con este último, la polaridad de la mezcla decae, lo que se traduce en una mayor interacción electrostática, como se nombró anteriormente.

Para isopropilamina no se encontraron datos de índice de polaridad, pero al ver el comportamiento de los restantes solventes, se puede inferir que su adición a una solución acuosa de una sal tendrá el mismo efecto, incluso incrementado debido a su baja constante dieléctrica.

1.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo fue producir molibdato de sodio en su forma cristalina pura bajo el sistema de cristalización extractiva, aplicando el concepto de producción limpia.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Determinar la cinética del proceso de cristalización del molibdato de sodio con distintos solventes orgánicos e incorporar una aproximación a escala laboratorio sobre la operación de cristalización en etapas.

Establecer un protocolo de recirculación de agua y disolvente orgánico mediante destilación que permita el menor uso del agua y una menor cantidad de residuos líquidos industriales.

1.3 MOTIVACION

La baja ley del cobre y el ingreso del molibdeno a la bolsa de metales de Londres, hace que Chile deba ser más eficiente en recuperar metales de alto precio y darles un valor agregado en la producción de compuestos finos. En ese sentido, la producción limpia y la mejora continua de los procesos hará del país un buen competidor en el concierto internacional, consolidando su ingreso a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico. (OCDE)

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Plan de Trabajo

Para los 4 disolventes recién mencionados se realizaron curvas de equilibrio, para conocer cual se comportaba de mejor manera frente a la extracción del molibdeno acuoso. Con el disolvente elegido, se fijó un protocolo de extracción por etapas, lo que minimiza una extracción pobre del molibdato en términos de pureza y tamaño. Tal método consiste en aplicar directamente una cantidad definida de disolvente orgánico a una solución establecida de molibdato de sodio, llevando el sistema a un estado de sobresaturación. A las etapas definidas se les tomó el tiempo que tomaba pasar del estado de no equilibrio al de equilibrio, que viene dado por la curva de equilibrio establecida anteriormente. Finalmente, se caracterizaron los productos obtenidos mediante el procedimiento por cristalización evaporativa y por cristalización extractiva, mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica y análisis elemental, para compararlos.

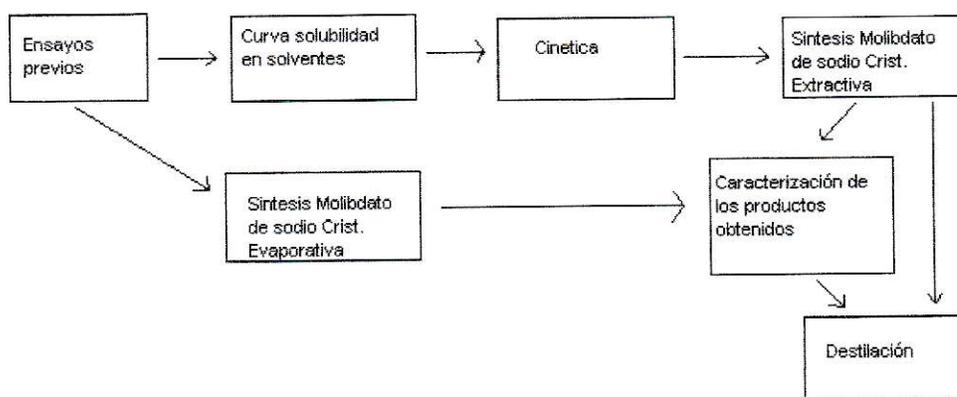


Figura 5. Organigrama de trabajo

2.2 Producción molibdato de sodio mediante Cristalización evaporativa.

Materiales

- NaOH 5 N y 2 N
- MoO₃ (grado técnico)
- Vaso precipitado de 1 L.
- Plancha calefactora y agitadora
- Medidor de pH
- Espátula
- Cronómetro

Método

A 200 cm³ de una solución acuosa de NaOH a 60°C se le añade lentamente 118 g de trióxido de molibdeno. Con esa cantidad de sal se espera obtener 178 g de molibdato de sodio, considerando que la reacción tiene un 90% de rendimiento. En estas condiciones el pH de la solución da 6. Se le añaden alícuotas de NaOH de normalidad 2 y 5 para que el pH quede finalmente sobre 10. Al llegar a este valor, se filtra la solución sacando las impurezas de color café en la solución, para luego dejarla agitando por 1 hora. Terminado ese proceso, se deja calentando la solución a aproximadamente 80°C, permitiendo que la solución acuosa evapore y que cristalice la sal. El volumen alcanzado que debe evaporarse en estas condiciones fue de 450 cm³.

2.3 Equilibrio de solubilidad

Materiales

- Molibdato de sodio (sintetizado en el laboratorio a partir de MoO₃ técnico)
- Agua destilada
- Tubos de ensayo
- Horno hibridizador Stuart Scientific
- Etanol p.a 96%, Merck
- Isopropilamina (99%, Aldrich)
- Metanol (100%, J.T Baker)
- Acetona (100% , Merck)

Método

Se utilizó tubos de ensayo, añadiendo los reactivos en las proporciones que se muestran en la Tabla 3. Tales tubos fueron dejados en agitación durante 1 hora en el horno, con la temperatura regulada a 27°C ±2°. Posteriormente, se filtraron las muestras, llevando la solución a análisis de molibdeno. Para ello se utilizó un método colorimétrico, de la firma HACH (método de análisis espectrofotómetro DR/2010 abridged, ver protocolo en Anexo 2). Finalmente, se realizó un balance de masa del molibdeno, considerando la cantidad de sal añadida, la que precipitó, la obtenida mediante el método colorimétrico y la que quedó en la fase orgánica.

2.4 Cinética de Cristalización

Materiales

- Molibdato de sodio (sintetizado en el laboratorio a partir de MoO_3 técnico)
- Etanol (96% y Merck)
- Agua destilada
- Reactor de 1 L con tapa
- Jeringa
- Matraz de aforo 5 cm^3
- Manguera de plástico
- Agitador magnético
- Cronómetro
- Filtro milipore de 0,22 mm

Método

Se tomaron 2 puntos: uno de partida a 25% de concentración de disolvente, llamado A (ver Figura 7), que corresponde a 235 g/L y el que sigue a 50%, llamado C, que es la proyección del punto B a 50%, que corresponde a aproximadamente 125 g/L.

Para el primer punto, con 0,2 L de agua destilada, se necesitan 47 g de molibdeno, o 118,5 g de molibdato de sodio. Para conseguir el volumen de 25% solvente agua, se

añadieron 67 cm^3 de etanol con una pipeta volumétrica. Para conseguir 50%, se añadió 133 cm^3 . Se deja agitando en el reactor, y las muestras se extraen cada 10 minutos un total de 5 veces, mediante una jeringa con manguera de plástico. Lo extraído se llevó al matraz de aforo para estandarizar a un volumen fijo lo extraído en la jeringa. La muestra en el matraz se filtró en vacío con un filtro milipore.

Se diluyen las muestras en 50 cm^3 de agua para detener la posible cristalización de las muestras en los tubos de ensayo. Finalmente, se le hizo el análisis de molibdeno acuoso por el método colorimétrico.

Para determinar el tiempo de duración de la transición del punto A al punto B (etapa 1), (ver Figura 7) se tomaron muestras en el tiempo antes mencionado. Lo mismo para la transición del punto C hasta el D (etapa 2).

Teóricamente el punto D de la curva debería estar a aproximadamente 50 g/L , lo que significa que la solubilidad en estas dos etapas decae en 185 g/L , equivalente a 37 g de molibdeno, o $93,3 \text{ g}$ de molibdato de sodio.

2.5 Producción de molibdato de sodio mediante cristalización extractiva

Se utilizó el mismo método empleado en la cristalización evaporativa para obtener el molibdato de sodio en solución, pero en vez de evaporar se le aplicó el método de cristalización extractiva mencionado en el punto anterior. Para ello se utilizaron 70,5 g de trióxido de molibdeno como punto de partida en la formación de molibdato de sodio. Con esa cantidad de reactivo se forman 118,5 g de molibdato de sodio, que es la misma cantidad requerida en el punto anterior para aplicar las 2 etapas de cristalización.

2.6 Destilación de la mezcla etanol-agua

Materiales

- Solución de 50 cm³ de etanol, 50 cm³ de agua y 4 gramos de molibdato de sodio
- Manto Calefactor
- Balón con perlas de porcelana
- Cabezal de destilación
- Tubo refrigerante
- Balón para recuperación del destilado.
- Termómetro

Método

Al balón con perlas de porcelana se le añade la solución etano/agua/molibdato de sodio. Se arma el equipo de destilación y se deja calentando el balón mediante el manto calefactor. La primera gota tarda en aparecer 17 minutos, a 78 °C. Se operó el equipo durante 53 minutos, logrando obtener 45 cm³ y alcanzando una temperatura de 86°C. La

pureza del destilado se mide mediante la densidad de la mezcla, medida con un picnómetro de 5 cm³ y estableciendo una curva de calibración.

2.7 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva.

A las sales obtenidas mediante ambos tipos de cristalización se les efectuó análisis cristalográficos de en laboratorio de cristalografía de rayos X en el departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Se obtuvo de dichas muestras una imagen digitalizada con una lupa Leica EC3 y con el software LAZ-EZ con el fin de obtener una primera aproximación a la forma de los cristales.

Por último, se les realizó un análisis en microscopía electrónica de barrido (SEM) en la Facultad de Física de la Universidad Católica para obtener una imagen detallada de los cristales y un análisis elemental de los cristales. Además, se realizó un análisis de composición elemental mediante un detector de energía dispersiva (EDS).

A todos los análisis se les agregó un patrón, correspondiente a molibdato de sodio puro Merk®.

III RESULTADOS

3.1 Equilibrio de solubilidad.

Las cantidades de reactivos en los tubos y sus resultados se detallan a continuación

Tabla 3. Cantidad de reactivos ocupados en los experimentos de solubilidad.

Tubo	Orgánico/solución total, %	Acetona	Etanol	Metanol	Isopropilamina
		Molibdato de Sodio (g)	Molibdato de Sodio (g)	Molibdato de Sodio (g)	Molibdato de Sodio (g)
A	0	8	7	5	-
B	5	8	7	5	-
C	10	8	7	5	-
D	17	2	1,75	1,25	3
E	29	2	1,75	1,25	3
F	38	2	1,75	1,25	3
G	44	2	1,75	1,25	3
H	50	2	1,75	1,25	3

Nota. La masa de molibdato para los tubos A, B y C son diferentes al resto, pero la concentración es la misma en cada solvente.

Tabla 4. Balance de masa del molibdeno para el equilibrio en los solventes orgánicos.

	Tubo	solvente/agua %	Precipitado Molibdeno (g)	Molibdeno en agua (g/L)	Molibdeno en la cetona (g)
Acetona	A	0	0,00	400	0,00
	B	5	0,08	286	1,92
	C	10	0,09	270	1,97
	D	17	0,49	132	0,71
	E	29	0,02	146	0,95
	F	38	0,03	172	0,59
	G	44	0,08	181	0,29
	H	50	0,04	199	-0,03
Etanol	A	0	0,00	350	0,00
	B	5	0,04	256	1,58
	C	10	0,08	244	1,55
	D	17	0,07	208	0,44
	E	29	0,06	97,5	1,01
	F	38	0,15	82	0,94
	G	44	0,37	64	0,80
	H	50	0,60	37,5	0,78
Metanol	A	0	0,00	250	0,00
	B	5	0,03	192	0,94
	C	10	0,03	184	0,92
	D	17	0,07	176	0,13
	E	29	0,03	79,25	0,67
	F	38	0,02	72,5	0,65
	G	44	0,03	64,5	0,64
	H	50	0,19	65,5	0,41

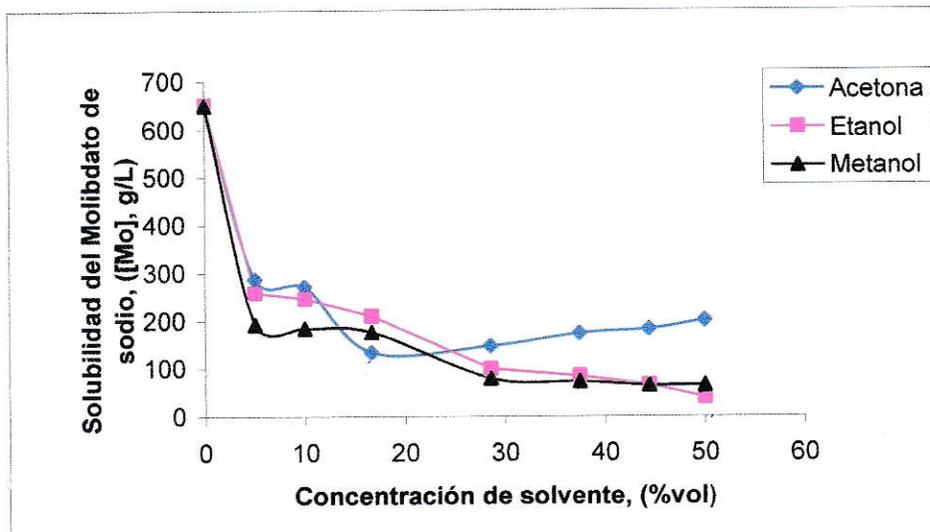


Figura 6. Curva de solubilidad del molibdeno en los solventes orgánicos.

3.2 Cinética de Cristalización

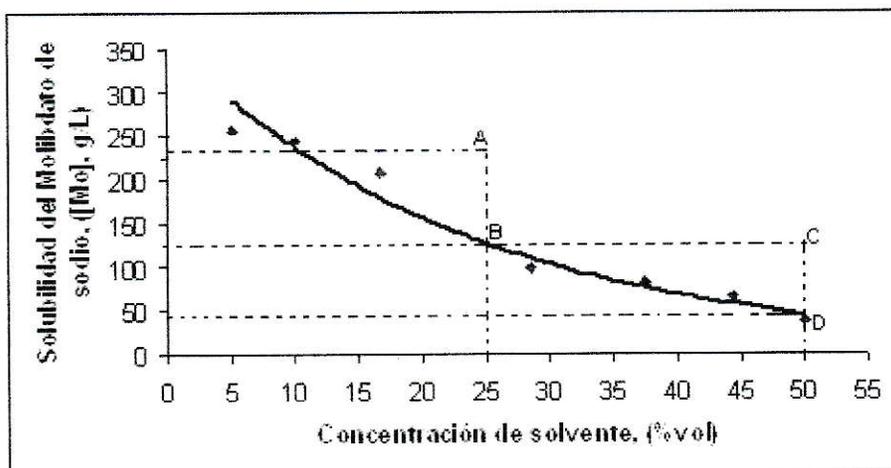


Figura 7. Curva de solubilidad del molibdeno en etanol.

Tabla 5. Valores de concentración y velocidad de cristalización para la etapa 1 y 2.

Etapa 1			Etapa 2		
Tiempo (min)	Molibdeno (g/L)	Velocidad cristalización (kg/m ³ /h)	Tiempo (min)	Molibdeno (g/L)	Velocidad cristalización (kg/m ³ /h)
0	225	0	0	102	0
10	99	594	10	39	234
20	121	297	20	44	132
30	110	198	30	39	78
40	115	148,5	40	50	75
50	105	118,8	50	39	46,8

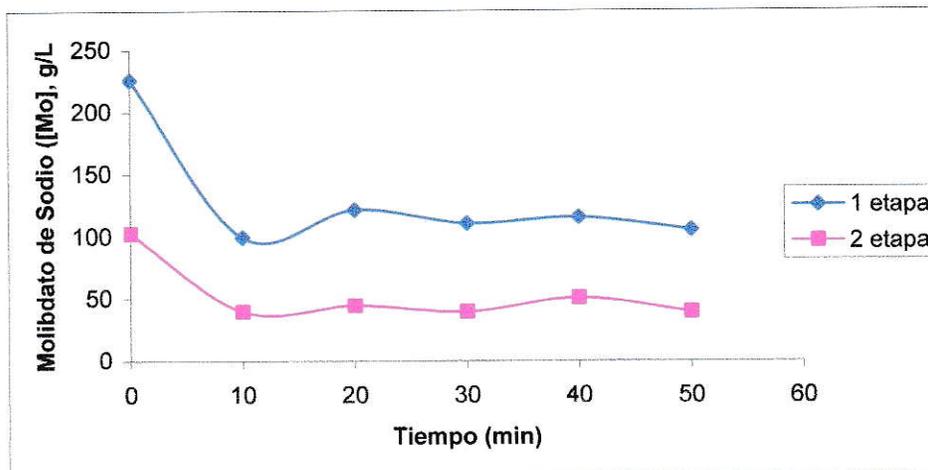


Figura 8. Cinética de las etapas 1 y 2.

3.2.1 Rendimiento

Considerando los valores obtenidos, se puede calcular el rendimiento del proceso. En la Tabla 5 se ve que el último punto de la etapa 2 corresponde a 46,8 g/L. Restándole este valor al obtenido en el punto 0 en la etapa 1 (225g/L) se obtiene un decaimiento de la solubilidad de 178,2 g/L, que en gramos de molibdeno es 35,64. Convirtiendo este dato a molibdato de sodio se obtiene 89,8 g de precipitado. Considerando que teóricamente se obtenía un precipitado de 93,3 g, el rendimiento del proceso es de un 96,2%.

3.3 Destilación de la mezcla etanol-agua.

Las mediciones de densidad se realizaron a 23°C. A esta temperatura, la densidad del agua es 0,99765 g/cm³.

Tabla 6. Curva de calibración de densidad versus porcentaje etanol/agua a 23°C

EtOH/H ₂ O (%)	Densidad (g/cm ³)
0	0,99765
25	0,98249
50	0,96258
75	0,93469
Destilado (80)	0,92574
100	0,90322

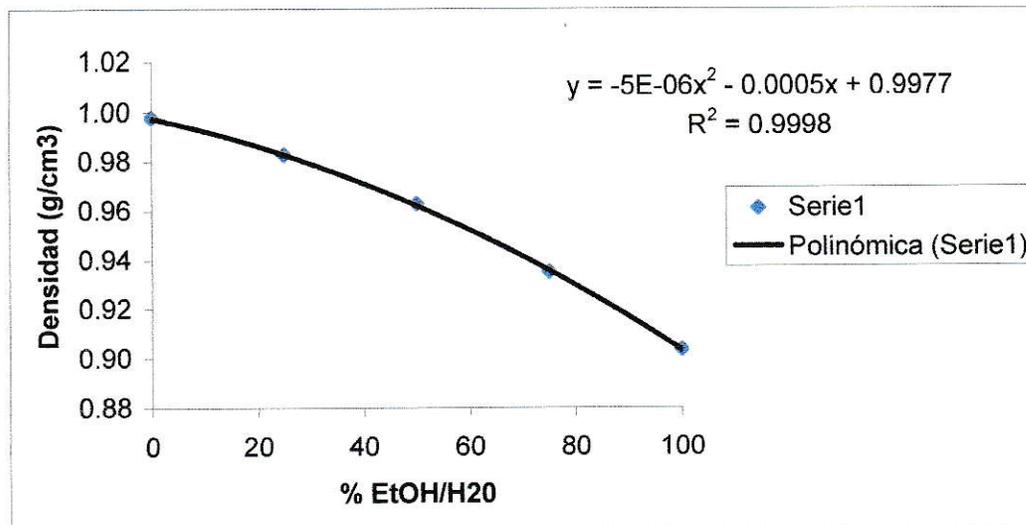


Figura 9. Curva de calibración y ecuación final de densidad versus porcentaje etanol/agua.

A partir de la ecuación descrita, y despejando x para la muestra de destilado, se obtiene que el % etanol/agua para el destilado fue 80/20.

3.3.1 Rendimiento

Se recuperó 49 cm^3 de destilado, y sabiendo que el destilado contiene un 80% de etanol, se afirma que del volumen total, $39,2 \text{ cm}^3$ son de etanol en la mezcla azeotrópica. Como se añadieron inicialmente 50 cm^3 del alcohol, se obtiene un 78,4% de rendimiento.

3.4 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva

3.4.1 Difracción de rayos X

Las líneas en rosado corresponden a los obtenidos de la base de datos PDF-2. Las líneas rojas al cristal obtenido por cristalización evaporativa (MoNacrist.evap), las negras a los cristales extraídos por cristalización extractiva (JLMoNaCrist.ext) y las azules al patrón (JLMoNapatron)

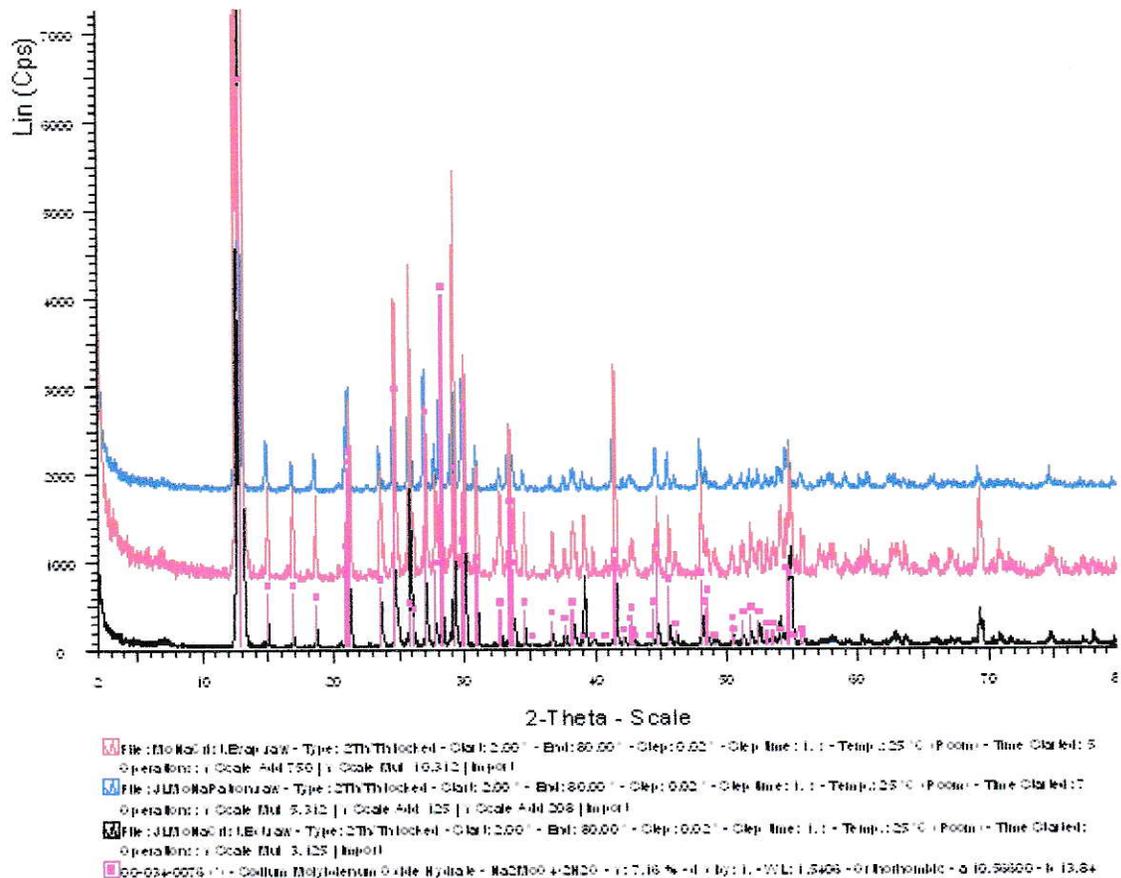


Figura 10. Difractograma de los cristales sintetizados de molibdato de sodio.

Tabla 7. Datos del molibdato de sodio encontrados en la base de datos del equipo de difracción de rayos X.

Código Base de datos	Nombre Compuesto	Fórmula
00-034-0076	Molibdato de sodio dihidratado.	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.4.2 Imágenes extraídas con lupa.

Todas las imágenes fueron extraídas a un aumento de 40x

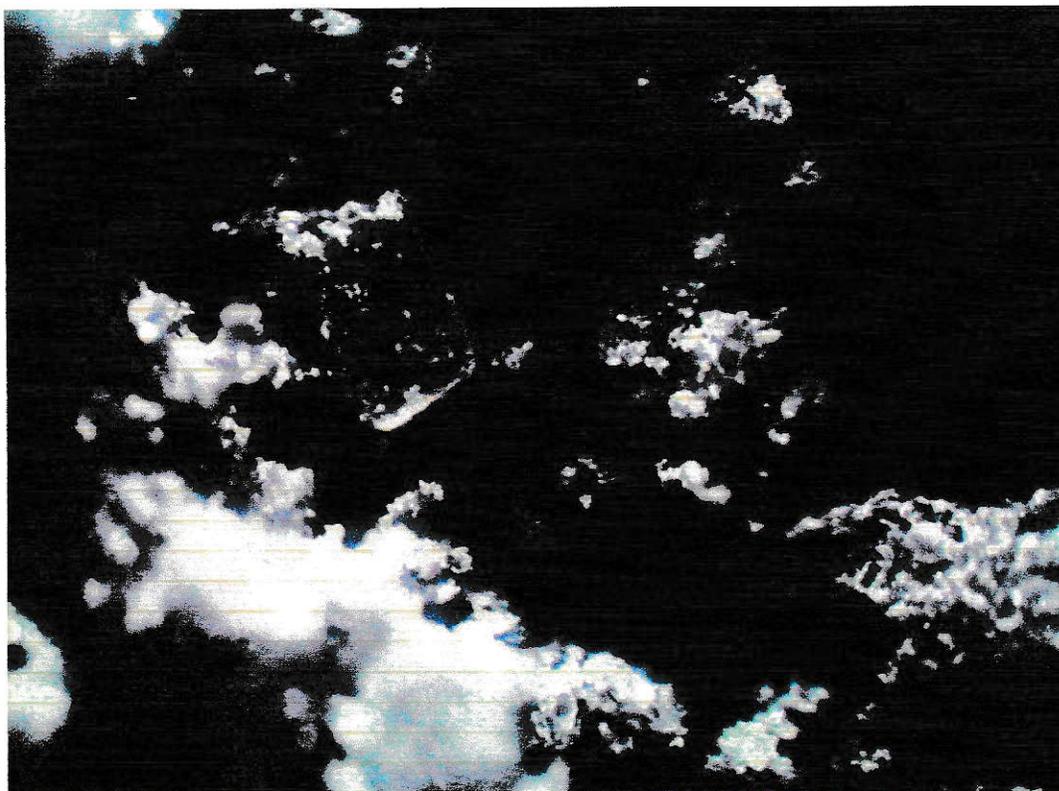


Figura 11. Imagen cristal de molibdato de sodio patrón.

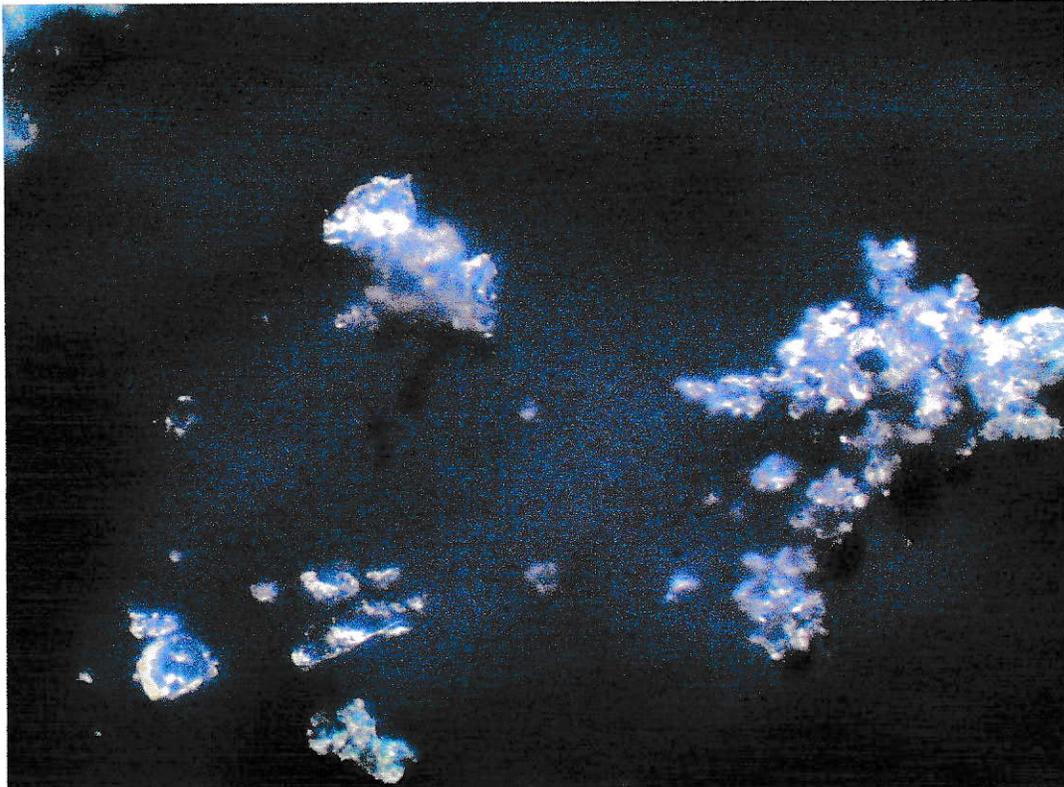


Figura 12. Imagen cristal de molibdato de sodio cristalización evaporativa

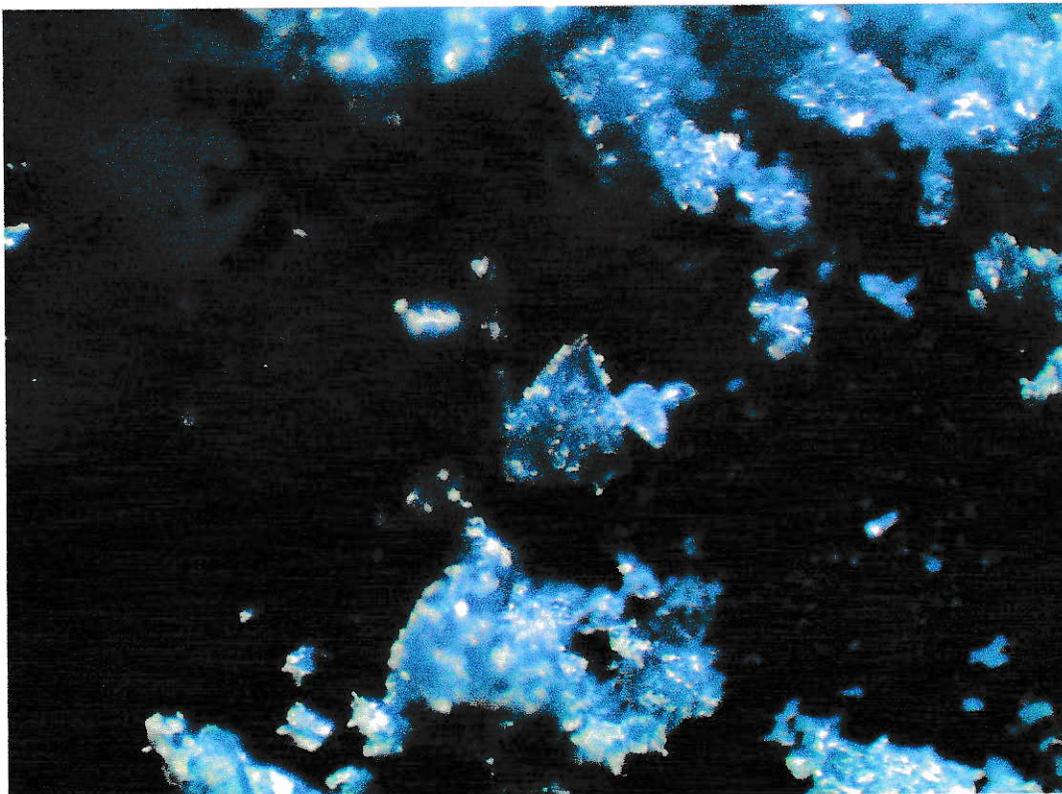


Figura 13. Imagen cristal de molibdato de sodio cristalización extractiva

3.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se muestran las imágenes obtenidas en el microscopio y la composición elemental

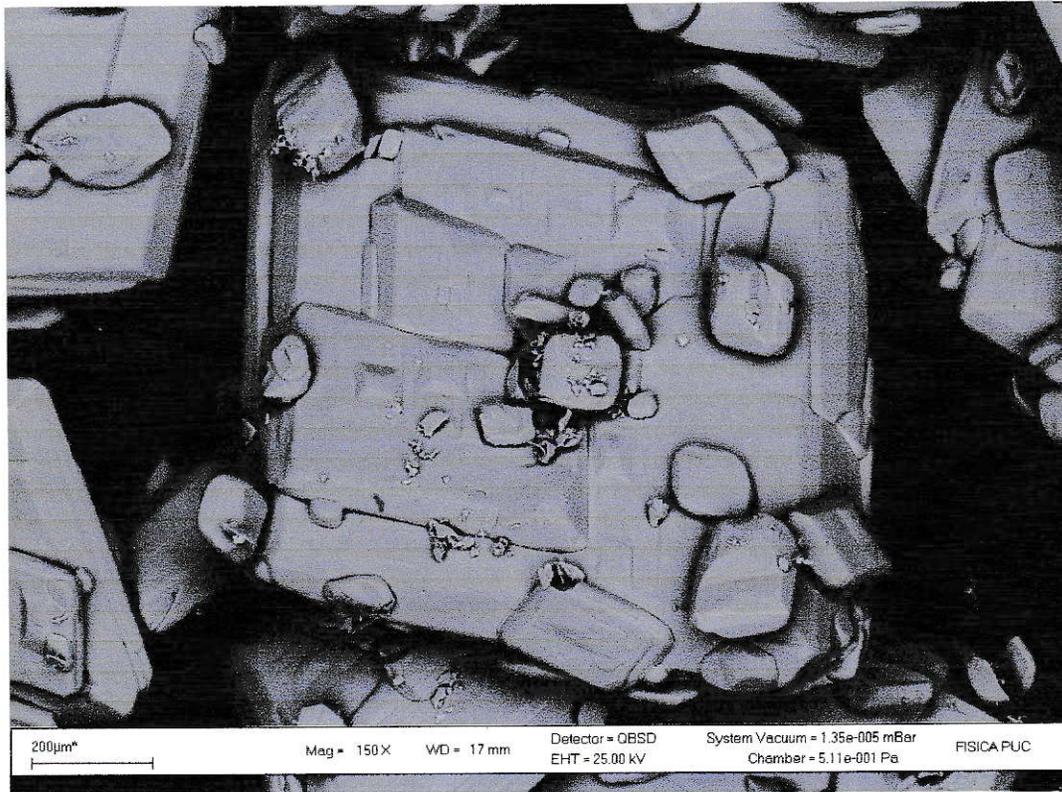


Figura 14. Cristales de molibdato de sodio patrón

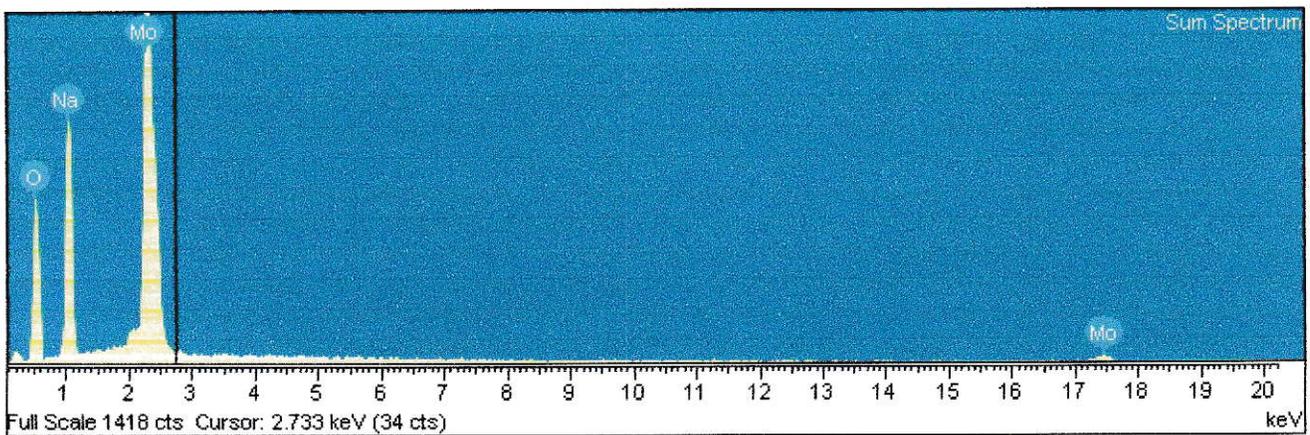


Figura 15. Análisis elemental del molibdato de sodio patrón

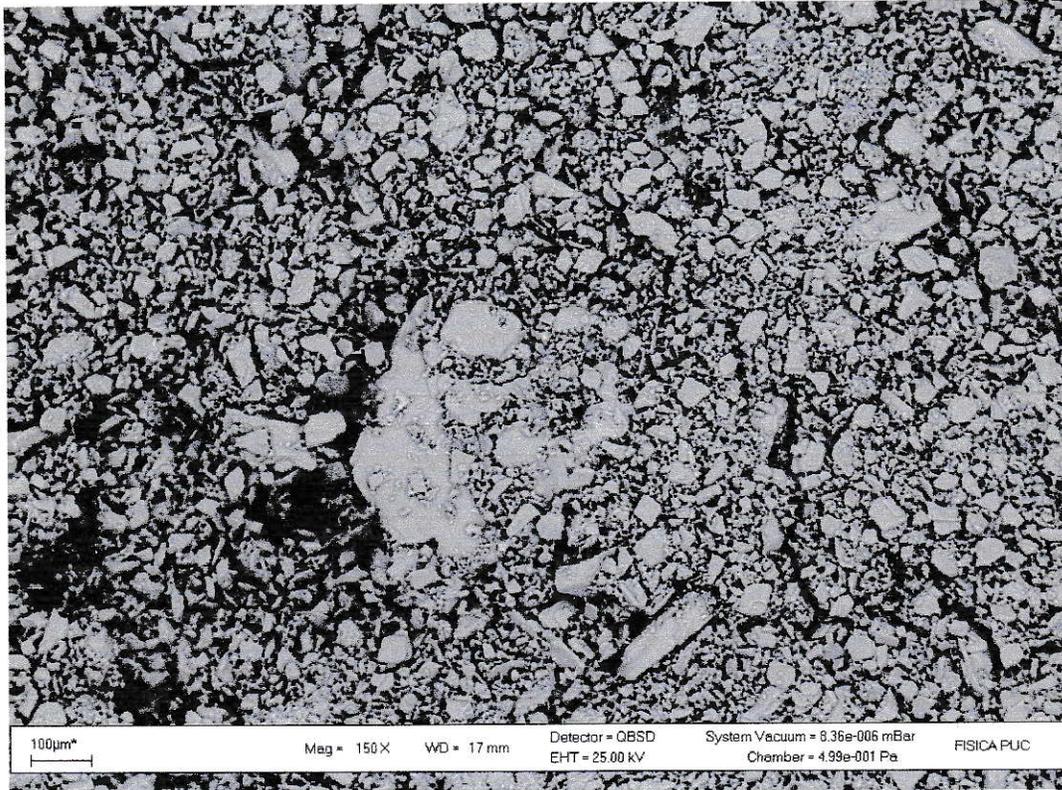


Figura 16. Cristales de molibdato de sodio obtenido por cristalización evaporativa.

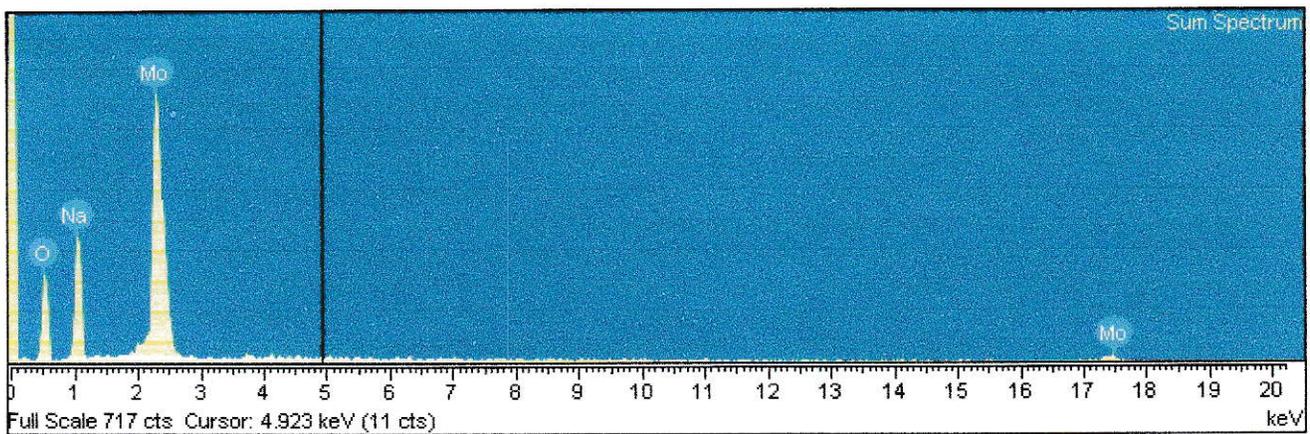


Figura 17. Análisis elemental del molibdato de sodio producido por cristalización evaporativa.



Figura 18. Cristales de molibdato de sodio obtenidos por cristalización extractiva.

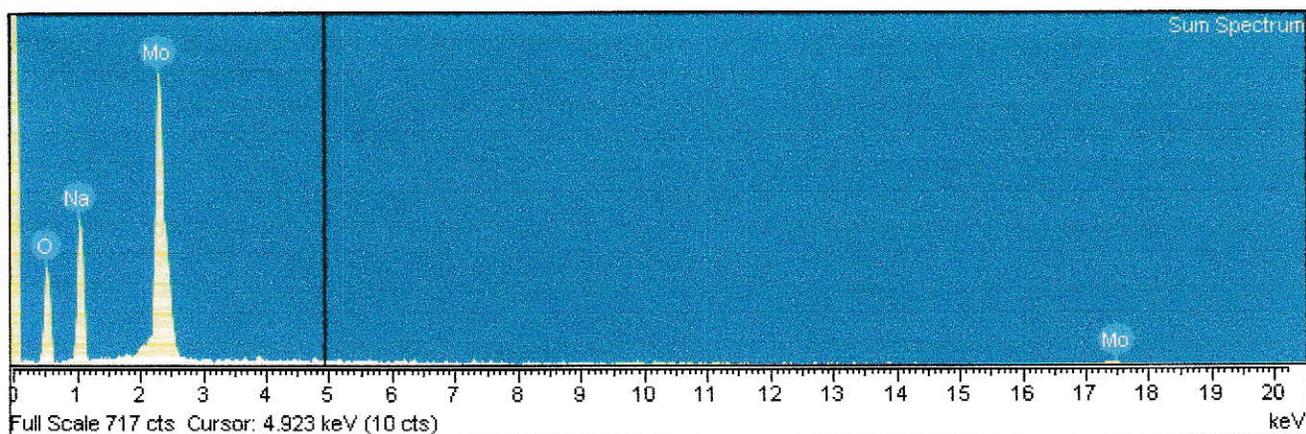


Figura 19. Análisis elemental del molibdato de sodio producido por cristalización extractiva.

IV DISCUSIÓN

4.1 Equilibrio de solubilidad

Con isopropilamina se realizó el experimento de solubilidad al igual que con los otros solventes, pero al filtrar, se tuvo que realizar 2 veces el proceso con filtros de distintos diámetros, debido a que la solución se enturbiaba en el tiempo. Se incluyó una centrifugación para lograr obtener la solución acuosa del molibdato de forma clara, pero aun así en algunas muestras persistía una pequeña turbiedad. Debido a estos problemas experimentales, y a la no certeza de que lo que finalmente el molibdeno determinado fuera representativo de la muestra, se decidió descartar este solvente, que mostró ser poco competitivo con respecto a los otros tres.

La Figura 5 muestra que etanol y metanol seguían una tendencia similar, y acorde con la encontrada en la bibliografía, donde se muestra que a medida que se le añade más solvente a la solución, hay más precipitación. No obstante acetona, muestra un comportamiento inverso. Tal hecho podría atribuirse al aumento de la viscosidad de la solución, producto de la formación de micelas, siendo la parte soluble de acetona (el grupo carbonilo) la que interacciona con el agua y los grupos metilo restantes, la parte hidrofoba. Según (Song & Peng, 2008) a fracciones molares altas de agua para la mezcla agua-acetona hay una desviación positiva importante de la viscosidad de la solución, con un máximo a 0,8 expresado en fracción molar del agua en mezcla y que baja con una pendiente muy pronunciada hasta medida que se añade más acetona disminuyendo

incluso a menos del valor de viscosidad del agua pura a una fracción molar de 0,5. Este efecto tan pronunciado no se aprecia en los alcoholes probados (metanol, etanol, propanol) ni tampoco un valor por debajo de la viscosidad del agua pura a fracción molar 0,5. Tal fenómeno podría explicar el comportamiento de este disolvente en agua y del alza en la concentración de molibdeno a fracciones molares similares a las reportadas en la literatura, ya que al parecer el cambio abrupto de la viscosidad provoca una concentración de la sal en agua y una pérdida de ella en la fracción orgánica, en consonancia a los valores mostrados en el balance de masa.

De los solventes mostrados, metanol y etanol son los que son más eficaces en la cristalización de molibdato de sodio. Ambos se comportan de manera similar, incluso las curvas llegaron a ser casi iguales a más de 30% de concentración de solvente. El criterio para elegir cual solvente es el más adecuado, se basó en datos de salud laboral y datos económicos.

En la Tabla 8 se presentan los precios de los disolventes obtenidos en una empresa nacional del rubro. En ella se aprecia que el metanol es un reactivo ligeramente más caro que etanol (21% más costoso).

Tabla 8. Datos económicos de etanol y metanol

Disolvente	Valor litro en US\$*	Precio volumen mínimo de venta**	Precio mínimo volumen de venta pesos chilenos ***
Metanol	0,95 US\$/L	190 US\$	108.300 \$
Etanol	0,75 USD/L	150 US\$	85.500 \$

* Cotización hecha en OXIQUM.

** Volumen mínimo de venta 200 L

*** Valor dólar referencia 570 pesos al 14/05/2009

Por otro lado, a nivel de salud laboral, según el DS 594 sobre condiciones sanitarias y ambientales básicas en los lugares de trabajo, en el título IV, párrafo II, De los contaminantes químicos, artículo 66 se establecen los valores los límites permisibles ponderados, que corresponden al valor máximo permitido de las concentraciones ambientales para el promedio ponderado de 8 horas diarias y 48 horas semanales de trabajo. Para metanol corresponde un valor de 210 mg/m^3 para etanol 1500 mg/m^3 . Por lo tanto, metanol es un disolvente más tóxico en ambiente laboral que el etanol.

Ambas características hacen que etanol sea más adecuado que metanol para el proceso de cristalización extractiva.

4.2 Cinética de Cristalización

Al revisar la Figura 8 y la Tabla 5, se observa una alta velocidad de cristalización en los primeros minutos (de 594 kg/m³/h para la 1 etapa y de 234 kg/m³/h para la segunda a 10 minutos), llegando a valores muy similares a partir de 20 minutos en adelante (cercanos a los 120 (kg/m³/h) para la primera etapa y de 50 (kg/m³/h) en la segunda etapa) . En la misma figura aparece a 10 minutos un punto inferior a los obtenidos después. Esto es debido a que a esta cantidad de tiempo, el sistema aun no se encuentra en equilibrio, y la cantidad añadida de etanol (67 cm³) aun no esta completamente distribuida en el reactor. Es un fenómeno similar al que ocurre en las titulaciones ácido-base con un indicador colorimétrico como la fenolftaleína. Cada gota añadida antes del punto final le da un color rosado a la solución, que rápidamente se vuelve a poner transparente cuando se alcanzó el equilibrio.

Este comportamiento también fue observado en pruebas hechas con menor cantidad de solvente añadido en ambas etapas, lo que confirmaría el fenómeno. Este efecto no se ve en la etapa 2, debido a que ya hay presencia en solución del disolvente orgánico.

La alta cinética mostrada es favorable para el proceso, mostrándolo adecuada en términos temporales en relación a la cristalización evaporativa. Mientras que esta última requiere horas para lograr la cristalización completa del soluto, la cristalización por solvente demuestra que en menos de una hora, es posible obtener altas cantidades del soluto precipitado. Además, el alto rendimiento del proceso (96,2%) nos indica que este

sistema es altamente eficiente en la extracción de la sal. Considerando además que lo que queda aun en solución es posible recircularlo al proceso, es posible extraer toda la sal del medio acuoso, al igual que la cristalización evaporativa.

4.3 Destilación de la mezcla etanol-agua

El valor de 80% etanol, 20% de agua es importante para la cristalización extractiva, debido a que con una destilación simple es posible alcanzar una pureza alta del azeótropo, lo que permitiría enriquecer un poco la mezcla con etanol, alcanzando un nivel cercano a la pureza inicial de este. Incluso podría añadirse tal cual al cristalizador, y agregar además lo que queda en el balón de destilación, que es el molibdato de sodio, agua y un poco de etanol, permitiendo extraer de la solución lo que queda soluble.

La destilación simple muestra ser un método sencillo y eficiente para generar una mezcla de alta composición de etanol, lo que para efectos del proceso en general resulta ser más conveniente que una destilación fraccionada. Este último, aunque produciría un líquido con una mayor pureza de etanol, tendría el mismo efecto que el de la destilación simple, ya que lo que se busca es un volumen alto de destilado con la mayor pureza posible, para luego normalizarla a una pureza dada (enriqueciendo la mezcla con etanol) y recircularla al sistema. En este sentido, la destilación simple cumple con los requisitos requeridos para el proceso de síntesis estudiado.

Así mismo, la medición de densidad para conocer la composición de la mezcla también resulta ser sencilla y eficiente, siendo más económica que otro indicador de composición como la medición de carbono total y más fácil de medir que el índice de refracción

Esta parte del sistema es sin duda la más importante, ya que en comparación con el método de extracción por evaporación de solvente, acá hay recuperación de los insumos empleados y medición de la calidad de ellos con métodos sencillos, lo que es muy ventajoso económica y ambientalmente.

4.4 Caracterización de productos obtenidos mediante cristalización evaporativa y extractiva.

Se puede apreciar en las Figura 10 que los picos del difractograma de los tres compuestos muestran una concordancia casi plena con los picos de la base de datos para el molibdato de sodio dihidratado. A un ángulo de $12,5^\circ$ se ve un pequeño pico que es aproximadamente 9 veces más pequeño que el pico que hay a 13 grados en todas las muestras, y que no tiene símil en la base de datos. Ese pico puede deberse a la forma en que agua se agrupa en el cristal, no siendo completamente de hidratación, sino también teniendo en menor grado agua de coordinación.

Se descarta que lo obtenido sea otra fase del molibdato de sodio, la anhídrida, debido a que en tal compuesto no aparece un pico a 13 grados, que si aparece en la Figura 10.

Al revisar las imágenes obtenidas mediante la lupa, se apreció que las 3 muestras presentaron aglomeraciones, producto de las aguas de hidratación que forman parte del compuesto, lo cual se puede apreciar claramente en las 3 imágenes. Incluso en la muestra patrón, se nota mas húmedo que los otros 2.

Al separar las aglomeraciones y aislar los cristales de las muestras con una micro espátula, se encontró que los cristales del patrón tenían mejor forma y eran más grandes en comparación a los cristales obtenidos por cristalización extractiva y evaporativa. Tal hecho se puede comprobar en la Figura 11, donde se aisló un cristal con forma rectangular de muy fina terminación. No fue posible encontrar cristales de ese tamaño y de esa forma en la muestra extraída por cristalización evaporativa. En la Figura 12 en el costado inferior izquierdo se ve un pequeño cristal alargado de morfología no muy clara.

En la Figura 13 se muestra un cristal aislado de mejor tamaño en comparación al de la Figura 12 y con una forma más definida, siendo triangular. La mejor forma y el mayor tamaño de este cristal, es consecuente con lo descrito en la literatura para el proceso de cristalización evaporativa, mostrando que al controlar la supersaturación se forman cristales de mejor tamaño y mejor morfología.

Se destaca que en las tres imágenes, los cristales aislados mostraron ser delgados, como laminas. Esto concuerda con lo encontrado en la literatura sobre la morfología cristalina.

En el análisis de las muestras por SEM se ve con mayor claridad lo que se podía ver con lupa, siendo notable el tamaño y la morfología de los cristales del molibdato de sodio patrón.

En relación a los cristales de cristalización evaporativa, se ve que son de muy menor tamaño y de casi nula morfología, en comparación a los obtenidos por cristalización extractiva, que son de mejor tamaño y de una morfología mas clara. Los tamaños son de menos de 50 μm para los cristales sintetizados por cristalización evaporativa y de 100 μm o más para los cristales de cristalización extractiva. Incluso en la Figura 19 se ve un cristal de tamaño considerable, de más de 600 μm .

Los análisis elementales de las tres muestras sólo indicaron la presencia de molibdeno, oxígeno y sodio. Tal hecho permite descartar cualquier impureza en la síntesis de los cristales, cosa que era esperada debido a que los cristales fabricados por los 2 métodos se obtuvieron de forma limpia con agua destilada.

4.5 Análisis de costos

En este apartado se realizará una aproximación de los costos que involucra la operación de evaporación y destilación. Se habla de aproximación debido a que hay más costos asociados a tales procesos, como la energía total que ocupan los equipos involucradas y el mantenimiento de ellos. Además, dependiendo del tipo de maquinaria es que los valores pueden ser mayores o menores, por ejemplo, que el sistema de evaporación sea más potente, o que el sistema de calefacción en la destilación también lo sea.

4.5.1 Energía utilizada en la evaporación.

Debido a que se producirán pocas toneladas de molibdato de sodio al año, para hacer los cálculos se utilizó un cristalizador de 1 m³.

Según los datos obtenidos en la producción de molibdato de sodio, para fabricar 150 g de sal se necesita aproximadamente un volumen de 450 cm³. Entonces para fabricar 100 kg de sal se utilizó un volumen de 300 L.

Según la literatura, para recuperar de la solución 0,5 kg de sal, 1,5 kg de solvente deben ser evaporados. Entonces para recuperar 100 kg se deben evaporar 300 kg de agua. O 16,6 moles de agua.

La entalpía de evaporación del agua es 40,6 kJ/mol, entonces se necesitan

$$\frac{40,6kJ}{mol} * 16,6mol = 673kJ$$

Cambiando de kJ a watt/hora queda

$$673000J * \frac{1kWh}{3,6 * 10^6 J} = 0,187kWh$$

Para calcular el precio del kWh se establece el supuesto de que las instalaciones están ubicadas en la comuna de Pudahuel y su tarifa corresponde a la AT2. En ese caso, según el Decreto N° 385 de 2008, del Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción, el valor de la energía de 1 kWh es 82,643 pesos. Al hacer las conversiones queda

$$0,187kWh * \frac{82,643 pesos}{1kWh} = 15,45 pesos$$

4.5.2 Energía utilizada en la destilación

Después de hacer el balance entálpico, se obtiene un valor de 71kJ para una destilación de 100 cm³ de volumen total, que contenía 50 cm³ de agua y 50 cm³ de etanol. Entonces se puede indicar que para fabricar 100 kg de sal, se necesita una destilación de 300 cm³ de agua y 300 cm³ de etanol y una energía total de 426 kJ.

$$426000 * \frac{1kWh}{3,6E6J} = 0,142kWh$$

Al pasar de kWh a pesos, se obtiene

$$0,142kWh * \frac{82,643 pesos}{1kWh} = 11,73 pesos$$

En porcentaje, se necesita un 24% más de energía en la evaporación que en la destilación.

Cabe consignar que estos valores son obtenidos para una hora. Para la destilación y la evaporación, dependiendo de los equipos utilizados, se puede tardar mas o menos tiempo en realizar la operación.

4.5.3 Balance total

Además de los costos asociados a la destilación, hay que sumar el valor del etanol que se presentó en la Tabla 8. Tal valor encarece en primera instancia el costo de producir la sal bajo el sistema de cristalización extractiva. Pero en sucesivas cristalizaciones, al reciclar el alcohol los costos bajan y en el tiempo deben ser de la misma magnitud o menores que los costos de la cristalización evaporativa.

V. CONCLUSIONES

El etanol resultó ser un buen solvente para realizar la cristalización del molibdato de sodio debido a su poder extractivo y a su bajo costo que en comparación con el metanol es un 21% mas barato. Además el etanol es menos tóxico que el metanol.

La cinética del proceso de cristalización en dos etapas fue rápida, con una velocidad en la primera etapa de 198 kg/m³/h y de 78 kg/m³/h en la segunda, ambas medidas a 30 minutos. Considerando estas velocidades, se llegó a un producto final en 1 hora, lo cual facilita la producción a gran escala de esta sal, siendo un proceso más rápido que la cristalización evaporativa, con un rendimiento de 96.2 %.

La destilación simple, así como la medición de densidad de mezcla resultaron ser métodos sencillos, ventajosos y económicos para la obtener un insumo con alto nivel de pureza y determinar la proporción de la mezcla agua-etanol, respectivamente.

Por otro lado, la destilación simple es un 24% menos costosa que la evaporación, lo que permite abaratar costos en la producción.

El método de cristalización extractiva produjo sales de mejor tamaño que los fabricados por cristalización evaporativa. Mientras el primer método obtuvo sales con tamaños de cristales en torno a los 100µm, el segundo produjo cristales de tamaño en torno a los 50 µm.

La cristalización extractiva se presenta como un método más ventajoso que la cristalización evaporativa en cuanto a sus productos y a sus costos, siendo estos similares o más bajos que el método tradicional. Además, el hecho que se puedan recircular el etanol y el agua hace al proceso ser muy eficiente, minimizando los residuos líquidos del proceso.

VI. REFERENCIAS

Bala Y., K-E. Bal, G. Cote and A. Lallam. (2004). Characterization of the solid third phases that precipitate from the organic solutions of AliquatR 336 after extraction of molybdenum(VI) and vanadium(V). *Hydrometallurgy* 75, 123–134.

Casas J.M. y B. Morchio, 2006. "Procesamiento de Concentrados de Molibdeno: Desafíos y Oportunidades". In: I International Workshop on Process Hydrometallurgy, HydroProcess 2006, Iquique, Chile, October 11-13, 2006, pp. 187-196. Editors: Esteban Domic & Jesús Casas. Printing by Impresos Socías Ltda., Santiago, Chile.

Codelco. Zona del Cobre. Molibdeno http://www.codelco.cl/cu_zonacobre/molibdeno.asp [consulta: 2 de marzo 2009)

Cohen J.M., 1987. "Applications of Solvent Displacement Crystallization in Hydrometallurgy". In: Separation Processes in Hydrometallurgy, Editor G.A. Davis, Capitulo 27, pp. 265-273.

Cotton F., G. Wilkinson, C. Murillo and M. Bochman, 1999, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, Sixth Edition, Nueva York, EEUU. pp. 925-927,

Gong Q., G. Li, X. Qian, H. Cao, W. Du and X. Ma, 2006. "Synthesis of single crystal CdMoO₄ octahedral microparticles via microemulsion-mediated route". *Journal of Colloid and Interface Science* 304, pp. 408–412.

Iatsenko Gerhardt N., A.A. Palant, V.A. Petrova and R.K. Tagirov, 2001. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium(VII) by diisododecylamine from leach liquors. *Hydrometallurgy* 60, pp. 1–5.

Intiminero. El cobre: un metal de gran importancia en el desarrollo de la humanidad http://www.intiminero.cl/opensite_20060309124807.asp#20060417110532. [consulta: 2 de marzo 2009)

Lide D.R., ed. *Physical Constants of Organic Compounds*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

Matsumoto K., A. Kobayashi and Y. Sasaki, 1975. The Crystal Structure of Sodium Molybdate Dihydrate. Na₂MoO₄*2H₂O. *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 48. (3). 1009-1013.

Moldoveanu G.A. and G.P Demopoulos, 2002. "Producing high-grade nickel sulfate with solvent displacement crystallization". *JOM*, 54, no. 1; pp. 49-53.

Moldoveanu G.A. and G.P. Demopoulos, 2003. Nickel Hydroxide Precipitation from Aqueous Sulfate Media. *JOM*, Volume 55, Number 8, 1, pp. 42-46.

Pavani K., A. Ramanan and M.S. Whittingham, 2006. "Hydrothermal synthesis of copper coordination polymers based on molybdates: Chemistry issues". *Journal of Molecular Structure* 796 (1-3), pp. 179-186.

Pina C.M., L. Fernández-Díaz, M. Prieto and S. Veintemillas-Verdaguer, 2001. Metastability in drowning-out crystallisation: precipitation of highly soluble sulphates". *Journal of Crystal Growth* 222, pp. 317-327.

Prashant S. Kulkarni and Vijaykumar V. Mahajani, 2002. Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* 201, pp. 123-135.

Skoog D.A., (ed.), 2001, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª ed., capítulo 28, pp. 804-805.

Ryu J.H., S.M. Koo, J.W. Yoon, C.S. Lim and K.B. Shim, 2006. "Synthesis of nanocrystalline MMoO_4 (M=Ni, Zn) phosphors via a citrate complex route assisted by microwave irradiation and their photoluminescence. *Materials Letters* 60, 1702-1705.

Song S. and C. Peng 2008. Viscosities of Binary and Ternary Mixtures of Water, Alcohol, Acetone, and Hexane. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29:10,1367-1372.

Veltman T.R., A.K. Stover, A.N. Sarjeant, M.O. Kang, P.S. Halasyamani and A.J. Norquist, 2006. Directed synthesis of noncentrosymmetric molybdates using composition space analysis. *Inorganic Chemistry* 45 (14), pp. 5529-5537.

Wang W.-D. and Hu M.L., 2006. "Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel polymolybdic(VI) acid: $\{[\text{H}_3\text{O}]_2 + [\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_6]_2\}_n$ ". *Jiegou Huaxue* 25 (6), pp. 653-656.

Weingaertner D.A., S. Lynn and D.N. Hanson, 1991. "Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution. *Znd. Eng. Chem fies.* 1991, 30, 490-501.

Zhou Zhao-Hui, Hou Shu-Ya, Cao Ze-Xing, Wan Hui-Lin and Ng Seik-Weng, 2004. Syntheses, crystal structures and biological relevance of glycolato and S-lactato molybdates. *Journal of Inorganic Biochemistry* 98, pp. 1037-1044.

VII ANEXOS

7.1 ANEXO 1

Cálculo de energía en la destilación de 50 cm³ de agua y 50 cm³ de etanol.

Se recuperaron 49 cm³ de destilado. Con las medidas de densidad se obtuvo que el destilado tenía un 80% de etanol y un 20% de agua. Por lo tanto se puede decir que del total de destilado, 39,2 cm³ fueron de etanol y 9,8 cm³ de agua. Con las densidades de ambos compuestos, se puede pasar a gramos, y ellas, se puede pasar a moles. En base a estas conversiones se obtuvieron 0,67 moles de etanol y 0,54 moles de agua.

Al hacer un balance restando los moles iniciales con los finales, quedaron en el balón de destilación 0,19 moles de etanol y 2,16 moles de agua.

La fracción molar en el destilado y en la fracción residual fueron:

$$X_{\text{destilado}} = 0,55 \text{ EtOH y } 0,45 \text{ H}_2\text{O}$$

$$X_{\text{residual}} = 0,08 \text{ EtOH y } 0,92 \text{ H}_2\text{O}$$

Para resolver la energía que se utiliza en la destilación, es necesario hacer un balance entálpico. La expresión que se ocupa es la siguiente

$$Q = n_V \cdot H_V + n_L \cdot H_L \quad (1)$$

Para calcular H_L y H_V se utilizan las siguientes expresiones

$$H_L = nx * C_{px} * (t - t_o) + n(1 - x) * C_p(1 - x) * (t - t_o) + \Delta hm \quad (2)$$

$$H_v = ny * (C_{py} * (t - t_o) + \Delta hy) + n(1 - y) * (C_p * (t - t_o) + \Delta h(1 - y)) \quad (3)$$

Los valores para las constantes son las siguientes (Lide 2005)

Calor específico, C_p etanol = 2,44 kJ/kg/K

Calor específico, C_p agua = 4,18 kJ/kg/K

Temperatura (t) = 92°C

Temperatura de referencia ($t_o = 25$)

$\Delta hm = 944,68$ J/mol

Δh etanol = 38,560 kJ/mol

Δh agua = 40,657 kJ/mol

Reemplazando los datos en las ecuaciones HL y Hv

$H_L = 6.148$ J/mol

$H_v = 46.499$ J/mol

Finalmente, considerando la suma de los moles en el destilado y en el líquido residual es

1,21 y 2,35 respectivamente y reemplazando estos valores en la ecuación 1 se obtiene:

$$q = 1,21 * 46499 J / mol + 2,35 * 6184 J / mol = 70796 J \text{ o } 71 \text{ kJ.}$$

7.2 ANEXO 2.

Determinación de molibdeno mediante método colorimétrico Hach (Extraído de Métodos de análisis. Espectrofotómetro DR/2010 abridged.)

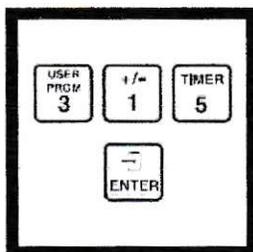
Se utilizó el Espectrofotómetro Hach DR 2010.

Método 8169

MOLIBDENO, MOLIBDATO, LR (de 0 a 3,00 mg/l)

Método Complejo Ternario

Para agua de calderas y torres de refrigeración

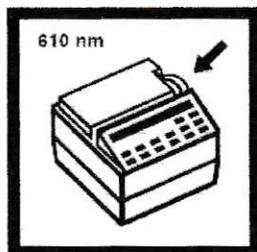


1. Pulsar el número del programa grabado para el molibdeno de gama baja (Mo^{6+}).

Pulsar: **3 1 5 ENTER**

La pantalla indicará:
Ajustar nm a 610

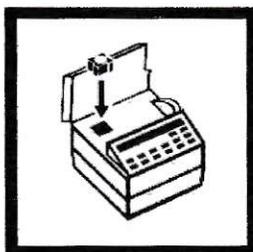
Nota: Con este método no se puede utilizar la celda de flujo continuo



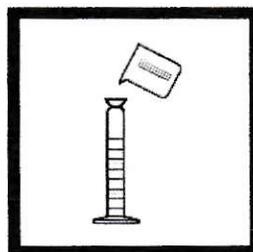
2. Girar el dispositivo que regula la longitud de onda hasta que la pantalla indique: **610 nm**

Una vez que indique la longitud de onda exacta, la pantalla indicará brevemente:

Muestra cero
y a continuación:
mg/l Mo6- GB

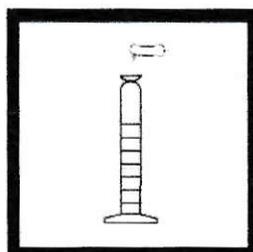


3. Colocar el elevador de cubetas de 10 ml en los soportes de medición.

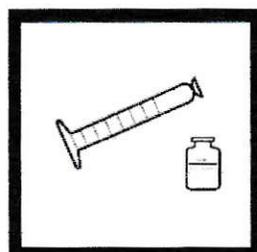


4. Llenar una probeta graduada de mezclar de 25 ml con 20 ml del agua que se va a analizar.

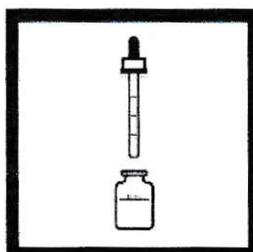
Nota: Filtrar las muestras turbias utilizando el material opcional.



5. Añadir el contenido de una cápsula de reactivo de molibdeno 1. Tapar y agitar la probeta hasta que el reactivo se disuelva (muestra preparada).

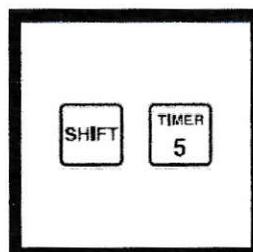


6. Verter 10 ml de muestra preparada en una cubeta de 10 ml.



7. Añadir 0.5 ml de reactivo Molibdeno 2 en el frasco. Agitar para mezclar. Ésta es la muestra desarrollada.

Nota: En presencia de molibdato, aparecerá un color verde.

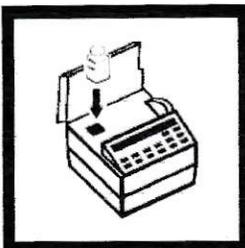


8. Pulsar: **SHIFT TIMER**
Comienza un período de reacción de 2 minutos.



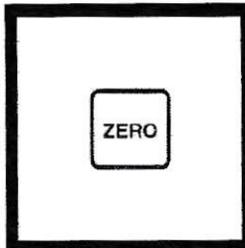
9. Cuando suene el temporizador, la pantalla indicará:
mg/l Mo⁶⁺ GB

Llenar la segunda cubeta con 10 ml de muestra preparada restantes de la probeta graduada (el blanco).

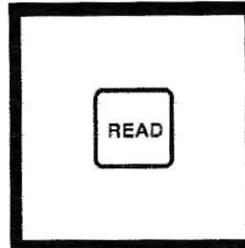


10. Colocar el blanco en los soportes de medición y cerrar la tapa.

Nota: Se puede utilizar la celda de flujo continuo con este método.



11. Pulsar **ZERO**
La pantalla indicará:
Ajuste cero
y a continuación:
0.00 mg/l Mo⁶⁺ GB



12. Colocar la muestra preparada en los soportes de medición. Cerrar la tapa.

Pulsar: **READ**
La pantalla indicará:
Lectura
a continuación aparecerá el resultado en mg/l de molibdeno.

Formas ▲ MoO₄⁻
 ▼ Mo⁶⁺
 ▼ Na₂MoO₄

La muestra debido a los rangos altos en que se manejaban en comparación con el rango estimado en que funciona este procedimiento, fueron diluidas entre 5000 y 10000 veces.

Los compuestos que contiene la ampolla Molyver 1 son: ácido 1,2 ciclohexadiamintetraacetico, ácido succínico y succinato de di sodio.

Los compuestos que contiene la ampolla molyver 2 son: sulfato de sodio y persulfato de potasio.

Los interferentes a concentraciones bajas son Cr⁶⁺ a 4,5 mg/L y Aluminio a 2 mg/L. Para otros interferentes y más detalles ver referencia