

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

**RECUPERACIÓN DE ZINC PROVENIENTE DE POLVOS DE
ACERÍA USANDO SOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DES)**

**RECUPERACIÓN DE ZINC PROVENIENTE DE POLVOS DE
ACERÍA USANDO COMO AGENTE LIXIVIANTE EL DES RELINA
(UREA+CLORURO DE COLINA)**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

LUISA ANDREINA SEMPERTEGUI ESPEJO

luisa.sempertegui@epn.edu.ec

DIRECTOR: DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

diana.endara@epn.edu.ec

DMQ, agosto 2023

CERTIFICACIONES

Yo, LUISA ANDREINA SEMPERTEGUI ESPEJO declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

LUISA ANDREINA SEMPERTEGUI ESPEJO

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por LUISA ANDREINA SEMPERTEGUI ESPEJO, bajo mi supervisión.

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

LUISA ANDREINA SEMPERTEGUI ESPEJO

DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

DEDICATORIA

A Andrea, mi mamá, y mejor amiga. Mi mamá me ha guiado y acompañado con amor y empatía todos estos años, y siempre ha confiado en que puedo lograr y ser cualquier cosa que yo quiera. Cada meta cumplida y todo lo que soy es por ella.

AGRADECIMIENTO

A mis papás: Sixto y Andrea, quienes son mi mayor fortaleza. Gracias por siempre dejarme seguir mis sueños, pero sobre todo por su apoyo en cada etapa de mi vida, y su amor incondicional en todos los aciertos y errores. A mi papá le agradezco especialmente por inspirarme e impulsarme desde niña a seguir en el camino de la ingeniería, y a mi mamá le agradezco por ser mi compañera de vida y nunca dejarme sola.

A Luis Antonio, mi hermano menor, así como a mis primos: Angelito, Emma, y Noah. Son mi inspiración para ser mejor cada día e intentar hacer de este mundo un lugar mejor.

A mis tías: Paola y Anita, quienes siempre me han amado y tratado como una hija más. Sus llamadas, consejos, cariño, y apoyo incondicional fueron esenciales para que yo no me rindiera en esta etapa.

A mis amigas, que durante estos años han sido mi segundo hogar: Tami, Salma, Mile, Romina, Vivi, Sofía y Salomé. Gracias por acompañarme en esta etapa, por creer en mí, y por siempre apoyarme, a pesar de las diferencias, dificultades y la distancia que nos separa. Nuestra amistad es para siempre.

Quiero agradecer a los profesores que compartieron su experiencia y conocimiento conmigo durante mi trayectoria académica. Especialmente, a la Ing. Dianita, tutora de este trabajo. Gracias por la orientación durante estos últimos meses y todas las críticas constructivas.

A Nathaly, quien me acompañó toda la carrera y me ayudó a sobrellevar cada adversidad que se me presentó. Creo que sin su apoyo estas palabras se estarían escribiendo mucho después.

A las personas que no mencioné, pero estuvieron presentes durante mi carrera universitaria. Gracias por la compañía en las noches de vela, las tardes en el laboratorio y biblioteca, o por su disposición por explicarme las cosas que no entendía las veces que fueran necesarias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO	IV
RESUMEN	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO	1
1.1 Objetivo general	2
1.2 Objetivos específicos	2
1.3 Alcance	3
1.4 Marco teórico	4
1.4.1. Polvos de acería y su composición	4
1.4.2. Efectos de los polvos de acería en el medio ambiente.....	5
1.4.3. Vías de tratamiento de polvos de acería.....	6
1.4.3.1. Proceso fisicoquímico.....	6
1.4.3.2. Proceso pirometalúrgico.....	7
1.4.3.3. Procesos hidrometalúrgicos.....	7
1.4.4. Solventes Eutécticos Profundos.....	8
1.4.4.1. Relina.....	11
2 METODOLOGÍA.....	12
2.1. Evaluación del efecto de la temperatura en la lixiviación.....	13
2.2. Evaluación del efecto de diferentes oxidantes en la lixiviación	14
2.3. Electrodeposición.....	17
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	19
3.1. Resultados	19
3.1.1. Caracterización y recepción de la muestra	19
3.1.2. Evaluación del efecto de la temperatura	20
3.1.3. Evaluación de diferentes oxidantes en la lixiviación	24
3.1.4. Electrodeposición.....	33
3.2. Conclusiones	36
3.3. Recomendaciones	37
4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
5 ANEXOS	45

ANEXO I. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA MUESTRA	45
ANEXO II. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MUESTRA.....	47
ANEXO III. FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE DISOLUCIÓN.....	48
FICHA TÉCNICA N° 1.....	48
FICHA TÉCNICA N° 2.....	49
FICHA TÉCNICA N° 3.....	50
FICHA TÉCNICA N° 4.....	51
FICHA TÉCNICA N° 5.....	53
FICHA TÉCNICA N° 6.....	55
FICHA TÉCNICA N° 7.....	57

RESUMEN

Los polvos de acería son residuos peligrosos que se originan en operaciones siderúrgicas de fusión o en operaciones de afino al acero. Estos contienen metales pesados como zinc, plomo y cadmio, siendo el zinc el principal componente, valioso por sus propiedades anticorrosivas. Si bien en la actualidad existen operaciones fisicoquímicas, pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas para el tratamiento de estos residuos, la mayoría tienen inconvenientes ambientales y altos costos.

Con el propósito de encontrar un enfoque más sostenible, este estudio buscó recuperar zinc de los polvos de acería utilizando el solvente eutéctico profundo (DES) relina, que no es corrosivo ni tóxico, a diferencia de los ácidos convencionales. Los ensayos se realizaron a diferentes temperaturas (30° C, 60° C, y 90° C) y utilizando diferentes oxidantes (yodo, permanganato de potasio, aire). Luego, con las mejores variables de operación, se recuperó zinc electrolítico mediante electrodeposición.

La mayor recuperación fue del 48,84 % a una temperatura de 60° C utilizando yodo como agente oxidante. Además, se observó que la eficiencia de la lixiviación depende tanto del DES empleado como de la composición mineralógica y química de los polvos. Por lo tanto, comprender la interacción entre los compuestos involucrados es fundamental antes de cualquier ensayo.

Durante la electrodeposición, se depositaron 3,66 mg de zinc en el cátodo, con una recuperación total del 0,19 % debido a la cinética lenta en sistemas con DES. En resumen, este estudio exploró un enfoque ambientalmente amigable para tratar los polvos de acería y lograr una recuperación eficiente de zinc.

PALABRAS CLAVE: polvos de acería, zinc, solvente eutéctico profundo, relina, yodo.

ABSTRACT

Steel mill dusts are hazardous residues generated in steel fusion and refining operations. These residues contain heavy metals such as zinc, lead, and cadmium, with zinc being the predominant component due to its corrosion-resistant properties. Although current methods exist for treating these residues, such as physicochemical, pyrometallurgical, or hydrometallurgical processes, most of them pose environmental challenges and are costly.

With the aim of identifying a more sustainable approach, this study focused on zinc recovery from steel mill dusts using a deep eutectic solvent (DES) known as reline. Unlike conventional acids, reline is non-corrosive and non-toxic. Experiments were conducted at different temperatures (30° C, 60° C, and 90° C) and using various oxidizing agents (iodine, potassium permanganate, and air). Subsequently, zinc recovery of the leaching was achieved through electrodeposition under optimized operational conditions.

The highest recovery achieved was 48.84 % at a temperature of 60°C using iodine as the oxidizing agent. Furthermore, it was observed that leaching efficiency depends on both the type of DES employed and the chemical and mineralogical composition of the steel mill dusts. Therefore, understanding the interaction between the involved compounds is pivotal before conducting any experiments.

During electrodeposition, 3.66 mg of zinc were deposited in the cathode, with a total recovery of 0.19% due to the slow kinetics in DES systems. In summary, this study explored an environmentally friendly approach to treat steel mill dust and achieve efficient zinc recovery.

KEYWORDS: steel dust, zinc, deep eutectic solvent, reline, iodine.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

Los polvos de acería son residuos que se originan en las operaciones de afino del acero o en operaciones siderúrgicas de fusión. Estos residuos se consideran peligrosos por su contenido de metales pesados (zinc, plomo, cadmio), y solamente en Ecuador se generan alrededor de 12-14 kg de residuo por cada tonelada de acero producida (Ruiz, et al., 2014).

El tratamiento de los polvos es necesario debido a su toxicidad y por los lixiviados que solubilizan los metales pesados que están presentes en el residuo, sin embargo, el costo de su almacenamiento está en constante aumento por las normativas ambientales que cada vez son más estrictas.

El zinc es el componente principal de los polvos de acería y su origen puede ser de minerales sulfurosos, minerales carbonatados o de fuentes secundarias diversas. Este metal desempeña un papel crucial en la industria química, textil y metalúrgica. No obstante, la producción de zinc se enfrenta a desafíos debido a la creciente preocupación ambiental en torno a los métodos térmicos e hidrometalúrgicos utilizados en su fabricación, así como la disminución de yacimientos disponibles.

En la actualidad, se encuentran diversos procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para tratar los polvos de acería. Entre las operaciones pirometalúrgicas más reconocidas se encuentra la valorización de óxido de zinc mediante el proceso Waelz, y la fabricación de briquetas autoreductoras por el proceso Mitsui Furnace. En cuanto a las operaciones hidrometalúrgicas, la técnica más utilizada es la lixiviación con compuestos orgánicos o ácidos donde se recupera zinc electrolítico (Ricaurte, et al., 2014).

En comparación a las operaciones pirometalúrgicas, la lixiviación presenta ciertas ventajas. En primer lugar, no presenta altos costos de inversión, lo que la hace más accesible en términos económicos. Además, se requiere menos energía y no existe dificultad en el control de la temperatura, lo que simplifica el proceso. Por último, no existen gastos en la reducción de tamaño de materia prima. Estas características hacen que la lixiviación sea una opción más atractiva para el tratamiento de polvos de acería en términos de eficiencia y costos.

Sin embargo, la lixiviación tradicional con ácidos presenta algunas desventajas debido a la necesidad de llevar a cabo procedimientos extras de purificación, dado que el polvo de óxido de zinc resultante contiene impurezas, los cuales son perjudiciales para la posterior electrodeposición de zinc. Además, los ácidos usados son tóxicos y corrosivos.

De esta manera, se ha propuesto como alternativa el uso de solventes eutécticos profundos (DES), los cuales son una nueva clase de solventes verdes que se introdujeron por primera vez en 2003 por Abbot y sus colaboradores. Estos solventes contienen una mezcla de cloruro de colina y compuestos orgánicos como etilenglicol, glicerina, urea, entre otros. Los DES suelen dividirse en cuatro categorías: la combinación de sales de amonio cuaternario ya sea con cloruro metálico (tipo I), hidrato de cloruro metálico (tipo II), un donante de enlace de hidrógeno (tipo III) o hidrato de cloruro metálico con un donante de enlace de hidrógeno (tipo IV) (Borda, et al., 2021; Rodríguez, et al., 2020).

En la lixiviación de polvos de acería, se han utilizado anteriormente los DES para extraer metales como el plomo y el zinc. Se ha observado que las tasas de recuperación varían entre el 9,4 % y el 85 %, dependiendo del tipo de DES empleado y las condiciones de operación (Rodríguez, et al., 2020; Zhu, et al., 2019).

En base a lo descrito, este estudio propone un enfoque innovador para el tratamiento de polvos de acería utilizando el DES relina como agente lixivante, con el objetivo de recuperar zinc mediante un proceso amigable con el medio ambiente. Además, se busca identificar una nueva fuente de materia prima para la metalurgia del zinc.

El trabajo investiga diversas variables de operación, como temperatura y el uso de oxidantes (yodo, permanganato de potasio, aire), para determinar las mejores condiciones del proceso. Estas variables se evalúan para lograr la máxima eficiencia en la recuperación de zinc.

Posteriormente, se plantea obtener zinc electrolítico a partir de los compuestos previamente lixiviados mediante electrodeposición. Este paso final del proceso permitirá obtener zinc de alta pureza, listo para su uso en aplicaciones metalúrgicas.

1.1 Objetivo general

Recuperación de zinc proveniente de polvos de acería usando como agente lixivante el DES relina (Urea + Cloruro de colina).

1.2 Objetivos específicos

1. Evaluar el efecto de la temperatura en la lixiviación para obtener el mayor porcentaje de recuperación de zinc

2. Evaluar el efecto de diferentes oxidantes en la lixiviación para la recuperación de zinc con relina
3. Determinar la eficiencia en la recuperación de zinc utilizando relina como agente lixivante mediante electrodeposición.

1.3 Alcance

Con base en la información bibliográfica recopilada, se establece una metodología para recuperar zinc proveniente de polvos de acería, misma que pretende determinar la influencia de ciertas variables (temperatura, agentes oxidantes) en la lixiviación, así como recuperar zinc electrolítico mediante electrodeposición con las mejores condiciones de operación en el proceso de lixiviación.

Evaluar el efecto de la temperatura en la lixiviación

Para llevar a cabo el primer objetivo, primero se debe preparar el DES relina. Posteriormente, se preparará la solución lixivante, y por último se llevarán a cabo los ensayos de lixiviación a diferentes temperaturas.

Preparación del DES

Para obtener la relina, primero se debe secar el cloruro de colina (ChCl) durante 45 min a 80° C. Posteriormente, por cada mol de cloruro de colina se pesarán 2 moles de urea. Después, se deben mezclar los componentes en un vaso de precipitación con calentamiento (75 °C) hasta que la mezcla se encuentre en fase líquida. Este proceso lleva aproximadamente un día.

Preparación agente lixivante

Se deben pesar 0,1075 g de yodo como oxidante tradicional, y posteriormente se deben mezclar con 10 g de relina en un Erlenmeyer. Luego, la solución se calienta en una plancha a 300 rpm y 60 °C hasta que el oxidante se disuelva en el DES.

Ensayos de lixiviación

Para estudiar el efecto de la temperatura en la lixiviación se añadirán 50 g/L de polvo de acería a la solución de agente lixivante, y se coloca la solución resultante en una plancha de calentamiento a una velocidad de agitación de 300 rpm. Las temperaturas a las que se efectuarán las lixivaciones son 30 °C, 60 °C, y 90 °C durante 24 h. Transcurrido el tiempo de lixiviación, se filtrará la solución rica, y posteriormente se llevará una muestra de 0,5 mL

a absorción atómica para cuantificar el contenido de zinc en la solución resultante de la lixiviación.

Evaluar el efecto de diferentes oxidantes en la lixiviación para la recuperación de zinc con relina

Una vez determinada la mejor temperatura de lixiviación, se realizará el procedimiento mencionado antes, pero esta vez evaluando diferentes oxidantes adicionales al yodo. Estos oxidantes incluirán el permanganato de potasio y la oxigenación a través de un sistema de aireación.

Se procederá a la preparación del DES relina. Luego, se preparará la solución lixivante, incorporando el agente oxidante (yodo, permanganato de potasio o aire). Después, se añadirá el polvo de acería a fin de realizar los ensayos de lixiviación a la temperatura óptima previamente determinada en el primer objetivo.

Cada ensayo tendrá una duración de 8 horas para evaluar la cinética de reacción. Se tomarán alícuotas de 0,5 mL cada 90 minutos y al finalizar el ensayo. Las alícuotas obtenidas serán sometidas a un proceso de disgregación ácida y posteriormente analizadas mediante absorción atómica para determinar el contenido de zinc y así identificar el mejor agente oxidante.

Determinar la eficiencia en la recuperación de zinc utilizando relina como agente lixivante

Una vez obtenida la mejor temperatura de operación de lixiviación y el mejor oxidante, se recuperará zinc metálico de los compuestos previamente lixiviados mediante electrodeposición, y posteriormente se evaluará la eficiencia del DES. Las condiciones de la electrodeposición son las siguientes: como cátodo se utilizará acero inoxidable, como ánodo se usará grafito, y se aplicará una corriente de 0,3 A.

1.4 Marco teórico

1.4.1. Polvos de acería y su composición

Los polvos de acería son residuos tóxicos compuestos por partículas sólidas que provienen de sistemas de limpieza de corrientes gaseosas generadas en las operaciones de fusión y afino del acero en hornos de arco eléctrico. Aunque la mineralogía y composición química de dichos desechos es variable y depende de cada planta siderúrgica, las condiciones a las que la planta opera, y la materia prima empleada, los polvos contienen en su mayoría metales pesados y partículas de óxidos metálicos simples o complejos, además, tienden a

generar lixiviados de alcalinidad alta (Delvasto, et al., 2011; Madias, 2012; Ruiz, et al., 2014).

En la actualidad, se estima que se generan aproximadamente de 12 a 14 kg de residuos de polvo de acería por cada tonelada de acero producida. En el caso específico de Ecuador, Novacero S.A. reporta anualmente alrededor de 3200 toneladas de residuos de polvo de acería, seguida por Acería del Ecuador C.A., que reporta 1000 toneladas de este tipo de residuo cada año. (Ruiz, et al., 2014).

Por lo general, la composición de los polvos de acería corresponde a inclusiones no metálicas generadas en el horno y partículas producidas por separación mecánica de la escoria. Los elementos predominantes en los polvos de acería son óxidos de hierro (hasta en un 50 %), y metales no ferrosos (óxidos de zinc, calcio, magnesio y sílice) cuyo tamaño de partícula está por debajo de 40 μm . Entre los metales presentes se encuentra el plomo (Pb), zinc (Zn), y Cadmio (Cd), mismos que pueden estar presentes hasta en un 25 %, y además están catalogados como residuos peligrosos. Es importante recalcar que el contenido de metales presentes en el residuo final depende de la chatarra de acero utilizada en las diferentes operaciones siderúrgicas, ya que el origen de esta es variado. Es así como existen dos tipos de polvo de acería: los generados en la producción de aceros especiales, y los que se generan en la producción de acero común, donde estos últimos al ser fabricados con chatarra con mayor contenido de impurezas, tienen mayor contenido de zinc y plomo. (Aguilar, 2014; Delvasto, et al., 2011; Gutiérrez, 2014; Ros, 2014).

Debido a la cantidad de zinc contenido en los polvos, es el compuesto más valioso. El zinc (Zn) proviene de minerales sulfurosos, minerales de carbonatos o de diferentes recursos secundarios (escoria de zinc, ceniza de zinc, polvos de combustión, etc.). El zinc es un metal importante que se utiliza en diferentes aplicaciones en la industria química, textil, y metalúrgica. Se utiliza principalmente en la producción de galvanización de acero al carbono. Sin embargo, la metalurgia del zinc se ve afectada debido al agotamiento de yacimientos, la preocupación de los procesos térmicos e hidrometalúrgicos para la producción de este y sus consecuencias en el medio ambiente (Jha, et al., 2000; Gutiérrez, 2014; Ros, 2014).

1.4.2. Efectos de los polvos de acería en el medio ambiente

Los polvos de acería son desechos peligrosos que amenazan no solo con contaminar el suelo, pero también el agua, ya que muchas veces se disponen en vertederos o rellenos

sanitarios sin las precauciones requeridas. Entre los mecanismos que se dan para contaminar el medio ambiente a causa de polvos de acería se encuentran los siguientes (Delvasto, et al., 2011; Gutiérrez, 2014; Ruiz, et al., 2014):

- Dispersión y arrastre de partículas por acción del viento
- Dispersión y arrastre de partículas por acción de la lluvia
- En contacto con agua de lluvia, los componentes presentes en los polvos se lixivian, lo que genera la contaminación de cauces de agua superficial y subterránea
- Lixiviación en ríos cuando en estos existe una contaminación ácida
- Posibles derrumbes de vertederos sobre cauces de agua

1.4.3. Vías de tratamiento de polvos de acería

Para disminuir la toxicidad de los polvos de acería ya sea con el fin de reciclar, reutilizar, o hacer viable su depósito, existen varios tratamientos y sistemas de gestión. Las operaciones pueden ser fisicoquímicas, pirometalúrgicas, o hidrometalúrgicas. Entre las operaciones fisicoquímicas se encuentran los procesos de solidificación y/o estabilización como pretratamiento al vertido. Por otro lado, las operaciones pirometalúrgicas que se realizan son la valorización de óxido de zinc mediante el proceso Waelz, fabricación de briquetas autoreductoras por el proceso Mitsui Furnace, o valorización de cementos, asfaltos, cerámicos, y materiales poliméricos para retención térmica y acústica, entre otros. Mientras que, entre las operaciones hidrometalúrgicas se encuentran la separación magnética y lixiviación con compuestos orgánicos o con ácidos donde se recupera zinc electrolítico (Aguilar, 2014; Gutiérrez, 2014).

1.4.3.1. Proceso fisicoquímico

La vía de tratamiento más utilizada en la actualidad es el método de inertización, el cual consiste en la solidificación o estabilización de los polvos para posteriormente depositar estos residuos en vertederos. En la inertización existen un conjunto de operaciones fisicoquímicas en donde se utilizan aglomerantes hidráulicos y aditivos, y se disminuye la toxicidad y movimiento de los metales pesados en los residuos. El costo aproximado es de \$180 por tonelada de residuo. Sin embargo, eliminar estos residuos por este método es cada vez más caro debido a las normativas ambientales que se vuelven más estrictas, y

tratar los polvos de acería previamente es necesario debido al problema de su almacenamiento, además de su catalogación como residuos tóxicos y peligrosos por los lixiviados que solubilizan los metales pesados que están presentes en este residuo (Cd, Cr, Pb, etc.) (Jha, et al., 2000; Gutiérrez, 2014; Ros, 2014).

1.4.3.2. Proceso pirometalúrgico

En las operaciones pirometalúrgicas, existe una fusión reductora donde se obtiene escoria, mientras que el zinc y plomo presentes en el polvo se volatilizan y se recogen como óxidos en forma de vapor para luego ser recuperados en filtros. El producto obtenido puede venderse o reutilizarse en procesos de refinado. Cabe recalcar que, al momento de evaporar el zinc, también se evapora Cd, Pb, Cr y Ni, por lo que existe procesos de purificación antes de obtener el zinc (Gutiérrez, 2014; Ricaurte, et al., 2014).

El proceso pirometalúrgico más utilizado es el método Waelz, en el que se concentra el óxido de zinc presente en los polvos de acería hasta obtener un nuevo óxido conocido como óxido de Waelz, el cual contiene el polvo resultante de los gases de salida del horno, cloro y flúor provenientes de los polvos de acería, así como óxido de plomo, óxido de zinc, óxido de metales volátiles y cuyo contenido de zinc es alto (54 %-56 %). El equipo utilizado es el horno rotatorio Waelz el cual es un horno inclinado al que entra la mezcla de polvos, coque fino, y aditivos (de ser necesario), mientras que, en contracorriente ingresa aire para así generar reacciones de combustión a una temperatura de 1250° C (Gutiérrez, 2014).

Sin embargo, el reciclaje en el alto horno o en el horno de arco eléctrico tiene algunos inconvenientes ya que para que el procedimiento sea rentable se debe operar a gran escala, por lo que son necesarias altas cantidades de polvo de acería, además, el residuo debe tener alto contenido de zinc (superior al 15 %), por lo que no todos los polvos de acería generados pueden tratarse por este método, además de que representan un alto consumo de energía y se obtienen subproductos no deseados y sin valor (Gutiérrez, 2014).

1.4.3.3. Procesos hidrometalúrgicos

Por los inconvenientes que se generan en los sistemas de tratamiento con operaciones pirometalúrgicas, una de las promesas para el futuro son los procesos hidrometalúrgicos, ya que son menos costosos, no existe dificultad en el control de la temperatura, se requiere

menos energía y mano de obra, y se evitan gastos en la reducción de tamaño de materia prima (Mora, 2022; Rodríguez, et al., 2020; Zhu, et al., 2019).

En la actualidad, la lixiviación con ácidos o bases es la operación hidrometalúrgica más utilizada para recuperar zinc, ya que se puede recuperar dicho metal en su forma metálica. Existen dos procesos por la ruta hidrometalúrgica: el proceso ECINOX el cual comienza con la concentración del óxido, seguida de la lixiviación de óxidos, la extracción con disolventes orgánicos, electrólisis, y fusión y moldeo. En el segundo proceso, el polvo de acería se lixivia, posteriormente se purifica la solución lixiviada en función al agente lixivante escogido, y finalmente se realiza un proceso de electrodeposición (Ricaurte, et al., 2014; Ros, 2014).

Entre los procesos que se han estudiado se encuentra la lixiviación presurizada con H_2SO_4 , donde se trabaja a $250^\circ C$, 41 bar, y agitación constante; la lixiviación en microondas con una solución de NaOH; o la lixiviación ácida con HCl ya que el mismo tiene mayor selectividad hacia el zinc en comparación al H_2SO_4 (Ricaurte, et al., 2014). En la lixiviación, los componentes del material sólido se liberan hacia la fase acuosa al entrar en contacto. En la efectividad de la lixiviación influyen las propiedades físicas del material (ya que estas pueden limitar la transferencia de masa); propiedades del agente lixivante, el grado de equilibrio en la lixiviación, así como la partición líquido-sólido tomando en cuenta factores como solubilidad, adsorción en la fase sólida, formación de complejos acuosos, entre otros (Van der Sloot, et al., 2018).

No obstante, las condiciones de operación al trabajar con ácidos o bases son extremas, además que la mayoría de estos reactivos se consideran tóxicos, corrosivos, y agresivos con el medio ambiente. Y no solo eso, pero los agentes lixiviantes tienen nula selectividad, por lo que son necesarias operaciones extras de purificación, como cementación, o la regulación de pH, ya que la solución resultante de la lixiviación contiene impurezas como plomo, cadmio, hierro, o aniones halogenuros, los cuales son perjudiciales en la posterior electrodeposición de zinc. Por lo tanto, una alternativa es el uso de líquidos iónicos o los también conocidos como solventes eutécticos profundos (DES (Deep Eutectic Solvents)), los cuales son solventes que contienen una mezcla de cloruro de colina y compuestos orgánicos como etilenglicol, glicerina, urea, etc. (Borda, et al., 2021; Mora, 2022; Rodríguez, et al., 2020; Zhu, et al., 2019).

1.4.4. Solventes Eutécticos Profundos

Los DES fueron introducidos por Abott en el año 2003 con el fin de encontrar solventes más seguros, económicos, y sostenibles con el medio ambiente. Su nombre se debe a que

son líquidos que se obtienen por la mezcla eutéctica de dos o más componentes, es decir, la mezcla resultante tiene un punto de fusión menor al de sus componentes puros. (Borda, et al., 2014; Leal, 2020; Rodríguez, et al., 2020).

El solvente eutéctico es un sistema resultante de la mezcla entre un ácido de Lewis y una sal cuaternaria (aceptor de enlaces hidrógeno), lo que resulta en la fórmula general $[Cat^+X^-zY]$ donde Cat^+ puede ser cualquier amonio, fosfonio, o catión sulfonio, y X es una base de Lewis. Por otro lado, las especies aniónicas complejas se forman entre X^- y un ácido, ya sea de Lewis o Brønsted (Y), donde z representa al número de moléculas Y que interactúan con el anión (Leal, 2020; Smith, et al., 2014).

Es importante destacar que la presencia de iones grandes y asimétricos disminuyen el orden cristalino o la deslocalización de cargas (X) a través de los enlaces de hidrógeno, lo que causa cambios de entropía y de energía de red. Dichos fenómenos son los encargados del descenso eutéctico (Leal, 2020; Smith, et al., 2014).

El punto de fusión de cada DES está determinado por su punto eutéctico. El punto eutéctico es la composición en la que se alcanza la temperatura más baja posible cuando se mezclan dos componentes y la mezcla resultante está en estado líquido. Se espera que esta temperatura sea inferior a la temperatura ambiente para poder tener un mayor control sobre el solvente (Smith y Abbott, 2014). La Figura 1.4.4.1 representa el diagrama de fase de la mayoría de DES.

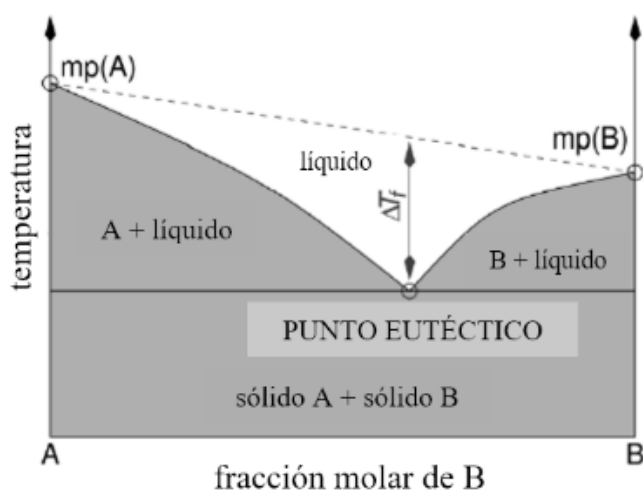


Figura 1.4.4.1. Diagrama de fases de la mezcla eutéctica (Al-Bassam, 2018)

Los DES pueden dividirse en cuatro categorías: la combinación de sales de amonio cuaternario con cloruro metálico (tipo I), o hidrato de cloruro metálico (tipo II), o un donante de enlace de hidrógeno (tipo III). Cuando se combina un hidrato de cloruro metálico con un

donante de enlace de hidrógeno es un DES de tipo IV (Borda, et al., 2021; Rodríguez, et al., 2020). En la Tabla 1.4.4.1. se muestra la fórmula de cada tipo de DES.

Tabla 1.4.4.1. Clasificación de los tipos de DES (Smith et al., 2014).

Tipo de DES	Fórmula
Tipo I	$Cat^+X^-zMCl_x$
Tipo II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$
Tipo III	Cat^+X^-zRZ
Tipo IV	$MCl_x + RZ$

Los solventes eutécticos profundos son una herramienta cuyo potencial puede contribuir a operaciones más amigables con el medio ambiente, además, su síntesis y purificación es fácil, y se puede realizar con reactivos baratos, asequibles e incluso naturales (solventes eutécticos profundos naturales) (Zante y Boltoeva, 2020).

Los DES han demostrado tener una amplia variedad de aplicaciones en diferentes campos. Una de las aplicaciones más destacadas es su uso en la purificación del agua, donde los DES han mostrado una alta eficiencia para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos, contribuyendo así a mejorar la calidad del agua potable y reducir la contaminación ambiental (Zante y Boltoeva, 2020).

En el campo de la química, los DES han despertado un gran interés debido a su capacidad para disolver una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos. Esto los convierte en solventes versátiles y sostenibles, que pueden reemplazar a los disolventes convencionales que suelen ser tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente (Zante y Boltoeva, 2020).

Además, los DES han mostrado ser útiles en la síntesis y el diseño de nuevos materiales, incluyendo nanomateriales y materiales inorgánicos. Su capacidad para actuar como catalizadores o reactantes en reacciones químicas ha permitido obtener productos específicos con mayor eficiencia y selectividad (Zante y Boltoeva, 2020).

En el ámbito de la energía, los DES han sido utilizados como electrolitos en baterías, mejorando su rendimiento y estabilidad. También se han empleado en la fabricación de recubrimientos metálicos mediante técnicas de electrodeposición, ofreciendo una alternativa más sostenible a los procesos convencionales (Zante y Boltoeva, 2020).

En el campo de la metalurgia, los DES han despertado un gran interés debido a su capacidad para solubilizar sales y óxidos metálicos. Esto los convierte en agentes lixiviantes eficientes para la recuperación de metales, reemplazando los métodos tradicionales de lixiviación con ácidos. Además, su ventaja electroquímica permite la aplicación de técnicas como la electrodeposición y la electrólisis, abriendo nuevas posibilidades en los procesos metalúrgicos (Zante y Boltoeva, 2020).

Estas son solo algunas de las aplicaciones de los solventes eutécticos profundos. La versatilidad de los DES y su capacidad para reemplazar los disolventes convencionales los convierten en una opción prometedora en diversos campos de la química y la industria.

1.4.4.1. Relina

La relina fue el primer solvente eutéctico profundo (DES) descubierto por Abbot y sus colaboradores, se obtuvo mediante la mezcla de cloruro de colina y urea en una proporción molar de 1:2. Es un DES de tipo III, con un punto de fusión de 12° C. La síntesis de la relina es relativamente sencilla, económica y no tóxica, ya que solo requiere calentamiento moderado (75° C) para mezclar los componentes. En este sistema, el cloruro de colina (ChCl) actúa como aceptor de enlaces de hidrógeno, con un punto de fusión de 302° C, mientras que la urea (O=C(NH₂)₂) actúa como donador de enlaces de hidrógeno, con un punto de fusión de 132,7° C (Aragón, 2022; Leal, 2020).

Este DES tiene varias aplicaciones. Se utiliza como disolvente de macromoléculas orgánicas poco solubles como lo es el ibuprofeno, en la captura de contaminantes ambientales debido a su capacidad de disolver gases, en aplicaciones de catálisis tales como la anulación de Fischer, esterificación, polimerización, fijación de CO₂ en carbonatos, etc. (Leal, 2020). La Tabla 1.4.4.1.1. presenta las propiedades de la relina.

Tabla 1.4.4.1.1. Propiedades de la relina (Mora, 2022).

	Relación molar (ChCl:Urea)	T fusión (° C)	Densidad (g/cm³)	Viscosidad a 25° C (Cp)	Biodegradabilidad (%)	T de preparación (° C)
Relina	1:2	12	1,19775	750	97,1	75

Así mismo, la relina aporta a la industria metalúrgica en la recuperación de óxidos metálicos insolubles de los residuos tales como CaO, CuO, NiO, ZnO, MnO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, PbO₂.

Cabe recalcar que algunos de estos componentes eran difícilmente solubles en otros disolventes, por lo que en la actualidad la relina es uno de los DES que se están probando como limpiadores de superficies metálicas o en la sustitución de ácidos (Leal, 2020).

Entre las investigaciones más destacadas se encuentra la recuperación selectiva de níquel de baterías de ion de litio usadas. Se demostró que la relina es capaz de extraer selectivamente el níquel de las baterías, ofreciendo una ruta eficiente y sostenible para su recuperación (Wang, et al., 2021).

Sugondo y sus colaboradores (2021) estudiaron el uso de la relina para la recuperación de cobre a partir de residuos de placas de circuito impreso. Se demostró que la relina tiene una alta capacidad de disolución del cobre, logrando una alta eficiencia en la extracción del metal.

Por otro lado, Sánchez et al. investigó el uso de la relina como solvente eutéctico profundo para la recuperación de plata de películas fotográficas. Se determinó que la relina es capaz de disolver eficientemente la plata presente en las películas, proporcionando una ruta sostenible para la recuperación de este metal valioso (2021).

Por último, se han llevado a cabo diversas investigaciones que demuestran la eficacia de la relina en la recuperación selectiva de metales como el zinc y el plomo. Estos estudios han demostrado que la relina tiene la capacidad de disolver y recuperar de manera eficiente estos metales, con recuperaciones que varían entre el 9,4 % hasta el 85,2 % (Mora, 2022; Rodríguez, et al, 2020; Zhu et al., 2019), lo que la convierte en una alternativa prometedora a los métodos convencionales de recuperación si se utilizan las condiciones de operación oportunas.

2 METODOLOGÍA

En el presente trabajo, la muestra de polvo de acería no requirió preparación y/o reducción de tamaño, ya que el tamaño de partícula fue lo suficientemente pequeño para llevar a cabo los ensayos de lixiviación.

Además, debido a que el solvente eutéctico profundo utilizado en este trabajo es relativamente novedoso y aún no se conoce completamente su interacción con los polvos de acería y oxidantes en el proceso de lixiviación, la investigación adoptó un enfoque

exploratorio cuantitativo ya que se midieron las concentraciones de zinc obtenidas en cada variable estudiada.

En todos los experimentos del presente trabajo las condiciones de operación se basaron en los resultados obtenidos por Zhu y sus colaboradores (2019), mientras que la toma de alícuotas se lo hizo en base a los trabajos realizados por Mora (2022) y Aragón (2022).

En la Tabla 2.1. se presentan las condiciones de operación que fueron empleadas en este trabajo y que se mantuvieron constantes durante toda la experimentación. La cantidad que se añadió de yodo y polvo de acería varió en función de la cantidad de DES preparado en cada ensayo experimental.

Tabla 2.1. Condiciones de operación

Condición de operación	Cantidad
Velocidad de agitación (RPM)	300
Yodo (N)	0,1
Polvo de acería (g/L)	50

2.1. Evaluación del efecto de la temperatura en la lixiviación

Esta sección experimental tomo como base el trabajo previamente realizado por Mora (2022), Aragón (2022) y Zhu et al. (2019).

Preparación del DES

Primero, se tomaron 7,5 g de urea (ITW Reagents, ≥ 99 % pureza), y posteriormente se pesó la cantidad necesaria de cloruro de colina (Sigma Aldrich, ≥ 98 % pureza) según la relación molar 1:2 (ChCl: Urea). Al ser el cloruro de colina un reactivo de naturaleza higroscópica y con el fin de garantizar que esté libre de humedad, este se secó previamente en una mufla (Carbolite Gero 30-3000° C) por 45 min a 80° C.

A continuación, se colocaron la urea y el cloruro de colina en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, y este último se ubicó en una plancha de calentamiento (OHAUS, e-G51HS10C) a una temperatura constante de 75 °C durante un período de 12 horas.

Preparación de la solución lixivante

Una vez obtenido el DES (cuya solución debe ser clara y sin contenido de sólidos), se añadieron 0,1075 g de yodo por cada 10 g de resina (0,1 N). Posteriormente, la solución se llevó a la plancha de calentamiento a 75 ° C y 300 rpm durante 1 h. El yodo se añadió al ensayo con el fin de actuar como un agente oxidante en la lixiviación.

Lixiviación a diferentes temperaturas (30° C, 60° C, 90° C)

Cuando el yodo se disolvió por completo en la resina, se añadió polvo de acería en una concentración de 50 g/L a la solución lixivante. Esta solución se colocó en una plancha de calentamiento a 300 rpm durante 24 h. La temperatura a la que se llevó a cabo la lixiviación varió en cada ensayo (30° C, 60° C y 90° C). Transcurridas las 24 h, la solución se filtró (Syringe Filter, PVDF 13 mm; 0,22 µm), y se tomaron 0,5 mL de solución rica. A continuación, se trasladó la alícuota de la solución resultante filtrada a un matraz aforado de 50 mL. Se realizó un proceso de disgregación ácida, donde se añadieron 425 µL de ácido nítrico, 645 µL de ácido clorhídrico, y se aforó con agua destilada hasta alcanzar 50 mL. El ácido nítrico y ácido clorhídrico fueron los ácidos adecuados para descomponer y solubilizar los componentes presentes en la muestra.

Finalmente, se llevó la solución a un análisis por absorción atómica para determinar el contenido de zinc, plomo, y hierro en la solución, y, en consecuencia, obtener el porcentaje de recuperación del elemento de interés (Zn).

2.2. Evaluación del efecto de diferentes oxidantes en la lixiviación

De manera similar, esta sección experimental tomo como base el trabajo previamente realizado por Mora (2022), Aragón (2022) y Zhu et al. (2019). La elección del permanganato de potasio y aire como agentes oxidantes se basó en los resultados obtenidos por Santos (2018) y Carmine et al. (2021), respectivamente.

Tras determinar la mejor temperatura de operación (aquella a la cual se obtuvo el mayor porcentaje de recuperación de zinc) se procedió a evaluar el efecto de diferentes agentes oxidantes en la lixiviación. Los oxidantes que se usaron fueron yodo, permanganato de potasio y oxígeno mediante un sistema de aireación. Además, al ser la primera vez que se utiliza dos de estos oxidantes (KMnO₄, aire) en la lixiviación de polvos de acería con DES,

se estudió la cinética de reacción con el fin de conocer y comparar su comportamiento en el ensayo a través del tiempo.

Se prepararon dos muestras en cada ensayo en las mismas condiciones para estudiar la cinética de reacción. Al tomar alícuotas en intervalos de tiempo determinados, fue necesario reponer el volumen original de la muestra principal para mantener las condiciones consistentes a lo largo del ensayo.

Yodo

Para el ensayo en el cual el yodo fue el agente oxidante se realizaron dos muestras de relina (15 mL cada una) según el procedimiento previamente descrito. A continuación, se añadieron 0,1832 g de yodo en cada muestra y estas se colocaron en una plancha de calentamiento a 90° C y 300 rpm durante 1 h. Luego, se añadió polvo de acería a cada una de las muestras en una concentración de 50 g/L.

Con el fin de evaluar la cinética de reacción, el ensayo de lixiviación duró 8 h. Se tomaron alícuotas de 0,5 mL a diferentes tiempos: 90 min, 180 min, 270 min, 360 min, 450 min, y 480 min. En cada alícuota tomada se añadieron 425 µL de ácido nítrico, 645 µL de ácido clorhídrico, y se aforó con agua destilada hasta alcanzar 50 mL. Finalmente, se llevaron las muestras a absorción atómica para determinar el contenido de zinc, plomo, y hierro.

Permanganato de potasio

Cuando el permanganato de potasio fue el agente oxidante, primero se determinó la concentración ideal de oxidante a colocar en el DES, para lo cual se añadieron diferentes cantidades de KMnO_4 (0,01 g, 0,025 g, 0,050 g, 0,1 g, y 0,1075 g) en la relina (10 g por cada ensayo).

En el siguiente paso del experimento, se prepararon dos muestras de relina, cada una con un volumen de 9,4 mL. A cada muestra se añadieron 0,0819 g de permanganato de potasio. Posteriormente, las soluciones fueron colocadas en una plancha de calentamiento y se mantuvieron a una temperatura de 75° C, con una agitación constante de 300 rpm, durante 3 días. Durante este tiempo, se permitió que el permanganato de potasio se disolviera completamente en la relina, asegurando una completa integración de los componentes.

Después de los 3 días de disolución del permanganato de potasio en la relina, se agregó polvo de acería a cada muestra en una concentración de 50 g/L. A continuación, el ensayo de lixiviación se llevó a cabo durante 8 horas a 90° C. En ese intervalo, se tomaron alícuotas de 0,5 mL cada 90 minutos, así como una alícuota al finalizar el ensayo.

Cada alícuota se sometió a un proceso de disgregación ácida con HNO_3 , HCl , y se aforó con agua destilada hasta alcanzar un volumen de 50 mL. Posteriormente, las muestras disgregadas se enviaron a analizar mediante absorción atómica para cuantificar el contenido de zinc, plomo, y hierro.

Aire

En este caso, se siguió un procedimiento similar al del permanganato de potasio y yodo. Se prepararon 2 muestras de relina, cada una con un volumen de 25 mL. A continuación, se aplicó un flujo de aire de 1 L/min a cada muestra mediante el sistema que se observa en la Figura 2.1.

Posteriormente, se agregó polvo de acería a cada una de las muestras en una concentración de 50 g/L. El proceso de lixiviación se llevó a cabo durante 8 h. Para evaluar la cinética de reacción en este trabajo, se tomaron 6 alícuotas de 0,25 mL en los mismos intervalos de tiempo que se utilizaron para tomar las alícuotas en el caso de los otros oxidantes: 90 minutos, 180 minutos, 270 minutos, 360 minutos, 450 minutos y 480 minutos. Finalmente, cada muestra obtenida se sometió a un proceso de disgregación ácida antes de proceder al análisis mediante absorción atómica.



Figura 2.1. Ensayo de lixiviación utilizando aire como agente oxidante

2.3. Electrodeposición

Esta sección experimental tomo como base el trabajo previamente realizado por Zhu et al. (2019). Todas las condiciones de operación referentes al ensayo de electrodeposición se basaron en los resultados obtenidos por Zhu y sus colaboradores (2019).

Una vez que se identificó la mejor temperatura de operación y el mejor oxidante, se llevó a cabo el ensayo para recuperar zinc metálico de los compuestos previamente lixiviados mediante electrodeposición.

Se prepararon 150 mL de relina, para lo cual se mezclaron 77,16 g de urea y 89,69 g de ChCl . La mezcla se colocó en una plancha de calentamiento y se mantuvo a una temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Luego de este tiempo, se pesó la relina resultante y se añadieron 1,8211 g de yodo. A continuación, la solución lixivante se colocó nuevamente en la plancha de calentamiento a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agitó a 300 rpm durante 1 hora, asegurándose de que el yodo se disolviera completamente.

Después, se añadió polvo de acería en una concentración de 50 g/L, y el proceso de lixiviación se llevó a cabo durante 24 h a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concluida la lixiviación, y debido a la cantidad de solvente, la solución se filtró al vacío en el sistema que se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Sistema de filtración al vacío

Culminada la filtración, se tomó una muestra de 0,5 mL de la solución filtrada, a la cual se añadieron 425 uL de HNO_3 , 645 uL de HCl , y se aforó hasta alcanzar un volumen de 50 mL. Mediante absorción atómica se determinó la concentración de zinc, plomo y hierro presentes en la solución. En este paso se evaluó la eficiencia de la lixiviación, lo cual es importante para así cuantificar la cantidad de zinc presente en la solución antes de la electrodeposición.

La solución filtrada se sometió al proceso de electrodeposición durante 2 h a temperatura ambiente en una celda electrolítica de material polimérico. Se emplearon electrodos de grafito y acero inoxidable como ánodo y cátodo, respectivamente, y se aplicó una corriente eléctrica de 0.3 A.

Para evaluar el rendimiento de la electrodeposición, se pesaron las placas de grafito y acero inoxidable antes y después del proceso. Esto permitió determinar la cantidad de zinc depositado en el cátodo, y también evaluar si los ánodos de grafito se disolvieron en la solución durante el procedimiento. La Figura 2.3 muestra el sistema utilizado para la electrodeposición.



Figura 2.3. Sistema empleado en la electrodeposición

Luego de la electrodeposición, la solución resultante se filtró. A continuación, se tomaron 0,5 mL de la solución filtrada, mientras que los lodos resultantes se secaron y pesaron. Posteriormente, se tomó una alícuota de 0,10 g de los lodos.

En el caso del material depositado en el cátodo, este se secó durante 45 minutos a 250°C. Cada muestra se sometió a un proceso de disgregación ácida. Para la solución filtrada y los lodos, se añadieron 425 µL de HNO₃ y 645 µL de HCl. Mientras que, a la muestra de material depositado en el cátodo, se añadieron 850 µL de HNO₃ y 1290 µL de HCl. Finalmente, todas las muestras se analizaron mediante absorción atómica.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1. Resultados

3.1.1. Caracterización y recepción de la muestra

La muestra de polvos de acería proveniente de una planta industrial de acero fue previamente caracterizada en el Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) mediante análisis químico y análisis de granulometría láser, en donde se determinó que el tamaño de partícula de la muestra de polvos fue de 5,4 µm.

Por otro lado, el análisis químico se realizó mediante Fluorescencia de rayos X en el equipo S8 Tiger y con el programa Spectra Pluss. En la Tabla 3.1.1 se detallan los resultados obtenidos.

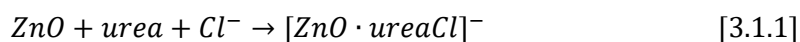
Tabla 3.1.1. Resultados obtenidos en el análisis químico

Elementos	Muestra	Elementos	Muestra	Elementos	Muestra
	Contenido (%)		Contenido (%)		Contenido (%)
Zn	26,35	K	1,39	Sn	0,06
Fe	20,08	Pb	0,98	P	0,05
Ca	3,74	S	0,36	Ba	0,04
Mg	3,42	Al	0,34	Cd	0,03
Na	3,14	Cr	0,32	Ni	0,01
Cl	3,05	Cu	0,19	Sr	0,01
Mn	2,12	Br	0,11	-	-
Si	1,80	Ti	0,06	-	-

3.1.2. Evaluación del efecto de la temperatura

Antes de presentar los resultados obtenidos, es importante comprender la interacción entre la relina y los polvos de acería. En primer lugar, se conoce que entre la composición de los polvos se encuentran óxidos, entre ellos el ZnO. Se ha observado que el óxido de zinc tiene una alta solubilidad en el DES relina debido a su capacidad para formar complejos con la urea, lo que resulta en una interacción más significativa con la relina en comparación con otros DES (Zhu, et al., 2019).

Zhu y sus colaboradores (2019) analizaron mediante espectroscopía de masas la interacción entre la relina y el ZnO, en donde determinaron que la disolución del óxido en el DES es el resultado de la formación de complejos entre el ZnO, el ligando urea y el ion cloruro. Además, se observó que los sulfuros metálicos (PbS, ZnS) son prácticamente insolubles en la relina ya que no tienen capacidad para formar complejos con la urea debido a su carácter covalente. Es así como la disolución del óxido de zinc en la relina se puede definir mediante la ecuación 3.1.1.



La interacción entre los polvos de acería en el DES durante la lixiviación es diferente a la interacción que se da en la lixiviación tradicional con ácidos. En el caso de la relina, el proceso de disolución del ZnO puede interpretarse en términos de una reacción compleja relacionada con las concentraciones de ligandos de superficie de la urea y el Cl⁻. En la lixiviación, los iones libres de urea y Cl⁻ se consumen gradualmente hasta la formación de los complejos de $[ZnO \cdot ureaCl]^{-}$. Sin embargo, la cantidad que reacciona de urea y Cl⁻ es despreciable en comparación con su alta concentración inicial (Zhu, et al., 2019).

En la lixiviación se extraen selectivamente componentes valiosos de una masa sólida mediante el tratamiento de un líquido (Rivera et al., 2013). En general, el proceso de lixiviación incluye tres etapas principales (Tamayo, 2014):

1. El transporte de los reactivos de la solución a la superficie de la reacción
2. La reacción química
3. El transporte de los productos solubles de la reacción de la superficie al volumen de la solución

El conocer la etapa controlante del proceso de lixiviación permite conocer cuán veloz es dicho proceso, así como la influencia de los diferentes factores durante el mismo (Tamayo, 2014).

Zhu junto a sus colaboradores (2019) también estudiaron el mecanismo controlante en la lixiviación de polvos de acería usando los DES, en donde determinaron que el mecanismo controlante es la difusión a través de una capa límite líquida y donde la energía de activación es alta ya que existe una mayor resistencia causada por la elevada viscosidad del DES. En comparación con las soluciones acuosas, como el ácido sulfúrico y el amoníaco, los sistemas con DES muestran resultados distintos en el proceso de lixiviación. En la lixiviación con ácidos, la etapa controlante es la reacción química, y una de las posibles causas de esta diferencia es la viscosidad de los ácidos, que es más baja en comparación con los solventes eutécticos profundos.

A continuación, en las Tablas 3.1.2, 3.1.3, y 3.1.4 se presentan los resultados obtenidos al realizar los ensayos variando la temperatura.

Tabla 3.1.2. Recuperación de zinc a diferentes temperaturas

Temperatura (° C)	Recuperación (%)
30	26,75
60	48,85
90	49,84

Tabla 3.1.3. Recuperación de plomo a diferentes temperaturas

Temperatura (° C)	Recuperación (%)
30	53,04
60	23,69
90	49,53

Tabla 3.1.4. Recuperación de hierro a diferentes temperaturas

Temperatura (° C)	Recuperación (%)
30	2,47
60	0,34
90	0,37

El elemento de interés en el presente trabajo es el zinc, y los resultados muestran que la máxima recuperación fue del 49,84 % a una temperatura de 90° C. Seguidamente, se obtuvo una recuperación del 48,85 % a 60° C, y finalmente, se logró una recuperación del 26,75 % a una temperatura de 30° C. Estos datos indican que la recuperación del zinc es más eficiente a temperaturas más altas. Sin embargo, a partir de los 60° C, el porcentaje de recuperación se mantuvo prácticamente constante, lo que indica que la mejor temperatura de operación es de 60° C.

Por otro lado, y aunque el zinc es el metal de interés, es importante determinar la presencia de plomo y hierro en la solución resultante, ya que estos metales podrían interferir en la futura recuperación de zinc mediante electrodeposición. En el caso del plomo, se observó una mayor recuperación en comparación con el zinc, excepto a 60° C. Sin embargo, es importante destacar que el contenido inicial de plomo en los polvos (0,98 %) es considerablemente menor que el contenido inicial de zinc (26,35 %), por lo que hasta el momento estos resultados no representan un problema significativo.

Respecto al hierro, se observó que las recuperaciones son muy bajas y disminuyeron con el aumento de la temperatura, lo cual es beneficioso para la futura recuperación de zinc, ya que existe una relación inversa entre ambos metales.

Como se mencionó previamente, la lixiviación de polvos de acería usando relina como agente lixivante se ve controlada por la difusión a través de una capa líquida límite en la interfase. En este proceso se presenta un régimen difusivo, mismo que se ve caracterizado por un pequeño valor de energía de activación, por lo que la velocidad de la lixiviación puede incrementar (y por lo tanto la eficiencia de este), con el aumento de la concentración del reactivo, la velocidad agitación, así como la temperatura (Tamayo, 2014).

Al incrementar la temperatura, la solubilidad de ciertos metales mejora. La velocidad de las moléculas aumenta, al igual que la interacción entre reactivos, lo cual favorece la lixiviación (Mora, 2022).

Shawabkeh (2010), menciona que la temperatura influye directamente en los procesos de difusión y de transferencia de masa, y que al incrementar este parámetro se acelera la disolución de zinc.

Por otro lado, la viscosidad es un factor relevante por considerar. En los DES, una elevada viscosidad puede resultar en la reducción de la velocidad de difusión de reactivos y solutos, es decir, las reacciones son más lentas, lo que a su vez afecta negativamente la recuperación de los compuestos de interés (Zhu, et al., 2019).

En el caso de la relina, la viscosidad es de 750 cP a 25° C, la cual es significativamente mayor a la viscosidad de líquidos como el agua (0,89 cP a 25° C) o ácidos. En el presente trabajo, se observó una disminución en la viscosidad de la relina a medida que la temperatura aumentó. Dado que la temperatura está estrechamente relacionada con factores que influyen directamente en el proceso de lixiviación como la viscosidad, la difusión y la energía de activación, se concluye que este factor es de vital importancia en el proceso de disolución del zinc en la relina y, por ende, en la eficiencia de su recuperación. Tener un control preciso sobre la temperatura puede influir significativamente en la eficacia de la disolución y recuperación del zinc en este solvente, lo que proporciona una valiosa información para optimizar el proceso de recuperación de metales utilizando el solvente eutéctico relina.

Con el fin de comprobar la versatilidad y aplicación del DES relina en futuras investigaciones, se comparó los resultados obtenidos en este estudio con los reportados en bibliografía.

Por ejemplo, Zhu junto a sus colaboradores (2019) utilizaron una muestra de polvo de acería con un contenido de zinc del 45,69 %, y los ensayos de lixiviación variaron entre 60° C y 90° C utilizando como agente lixivante el DES ChCl-urea-EG. Las eficiencias obtenidas de extracción de zinc fueron del 48.6 % al 85.2 % al incrementar la temperatura de 60° C a 90 °C. Al comparar resultados se evidencia que a 60° C las recuperaciones son similares, sin embargo, en el presente trabajo la recuperación se mantuvo constante y no incrementó a diferencia del resultado obtenido por Zhu, lo cual puede ser por el DES utilizado, o por la muestra empleada.

Así mismo, Rodríguez et al. (2010) evaluaron la capacidad de diferentes DES (relina, etalina, LevA-ChCl (ácido levulínico-cloruro de colina)) para recuperar zinc proveniente de lodo de goetita. El contenido de zinc en la muestra fue del 5,9 %, y en este estudio obtuvieron una recuperación del 50% con el DES LevA-ChCl, mientras que al usar la relina, el porcentaje de recuperación fue de aproximadamente el 10 %.

Por último, Cruz (2022) utilizó el DES relina para recuperar zinc y manganeso proveniente de polvos de batería, donde el contenido inicial de zinc en la muestra fue del 13,02 %. A una temperatura de operación de 150° C se obtuvieron recuperaciones del 95% para ambos metales.

En base a los ejemplos mencionados y los resultados obtenidos en este estudio, se puede determinar que la interacción entre los DES y los polvos de acería puede depender de

varios factores, como la composición química y mineralógica de los polvos, o las propiedades del solvente eutéctico empleado (Cichowska, et al., 2023).

Se sugiere que, para lograr la máxima recuperación posible, en futuros trabajos se utilice un solvente eutéctico profundo adecuado, que tenga en cuenta las propiedades específicas de la muestra y que se comprenda bien su interacción. La selección cuidadosa de un DES que pueda formar complejos con los metales de interés y permita una alta solubilidad de estos será fundamental para mejorar la eficiencia en la recuperación de los metales de los polvos de acería u de otros residuos. Asimismo, es importante considerar la temperatura de operación, ya que se ha observado que juega un papel crucial en la solubilidad y eficiencia de la recuperación.

3.1.3. Evaluación de diferentes oxidantes en la lixiviación

Si bien la cantidad de metales que se puede recuperar en la lixiviación con solventes eutécticos depende del DES empleado, así como la mineralogía de la materia prima, Aragón (2022) determinó que las velocidades de disolución de metales como el cobre y plomo provenientes de calcopirita (sulfuros) en el DES etalina son de $1,24 \times 10^{-5} \mu\text{m min}^{-1}$ y $5,91 \times 10^{-4} \mu\text{m min}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, Jenkin junto a sus colaboradores (2016) emplearon yodo como agente oxidante en la lixiviación de sulfuros con etalina, de donde obtuvieron velocidades de disolución del cobre y plomo de $0,019 \mu\text{m min}^{-1}$ y $0,099 \mu\text{m min}^{-1}$, respectivamente.

Los resultados obtenidos por Jenkin, et al. (2016), son significativamente superiores a los reportados por Aragón (2022), lo cual puede ser debido a la presencia de yodo como agente oxidante en el proceso de lixiviación. Este descubrimiento abrió la posibilidad de utilizar nuevos agentes oxidantes para mejorar la recuperación de metales mediante solventes eutécticos.

En el presente trabajo se investigó por primera vez la influencia del permanganato de potasio y oxígeno en la lixiviación de polvos de acería empleando relina. El uso de yodo como agente oxidante se consideró como un punto de referencia para evaluar el rendimiento y la eficacia de los nuevos agentes oxidantes en el proceso de lixiviación con solventes eutécticos.

Por un lado, en bibliografía se reporta el uso del permanganato de potasio como oxidante en el tratamiento de aguas industriales contaminadas con sulfuros ya que este no genera subproductos tóxicos (Águila et al., 2013). En la recuperación de metales, se ha empleado el permanganato de potasio como agente oxidante en la lixiviación de minerales sulfurados

con el fin de recuperar oro. En este proceso las recuperaciones dependen del agente lixivante empleado y varían desde 11,39 % (Perea, 2016) hasta el 85 % (Serrano, 2014).

En el caso del oxígeno, es el oxidante más utilizado ya que su molécula es poco reactiva y es muy electronegativo (Navarro, 2015). En hidrometalurgia, se lo emplea en la lixiviación con cianuro para recuperar oro (Perea, 2016). Serrano (2014) empleó aire como agente oxidante en la recuperación de oro. Los resultados revelaron que, al emplear aire, la recuperación de oro aumentó significativamente en un 13 % en comparación con los ensayos en los que no se añadió ningún agente oxidante.

En las Tablas 3.1.5, 3.1.6, y 3.1.7 se muestran los resultados obtenidos en este trabajo al utilizar yodo, permanganato de potasio, y aire como agentes oxidantes, respectivamente.

Tabla 3.1.5. Recuperación de zinc, plomo y hierro al emplear yodo como agente oxidante

Tiempo (min)	Recuperación de Zn (%)	Recuperación de Pb (%)	Recuperación de Fe (%)
90	30,21	42,86	2,12
180	38,41	41,43	0,62
270	37,65	38,37	0,59
360	41,29	38,78	,066
450	32,79	18,16	0,46
480	34,61	15,92	0,28

Tabla 3.1.6. Recuperación de zinc, plomo y hierro al emplear permanganato de potasio como agente oxidante

Tiempo (min)	Recuperación de Zn (%)	Recuperación de Pb (%)	Recuperación de Fe (%)
90	21,23	4,69	0,54
180	37,62	4,49	0,53
270	25,18	3,26	0,31
360	38,07	5,51	0,52
450	38,83	3,47	0,33
480	38,37	2,65	0,19

Tabla 3.1.7. Recuperación de zinc, plomo y hierro al emplear aire como agente oxidante

Tiempo (min)	Recuperación de Zn (%)	Recuperación de Pb (%)	Recuperación de Fe (%)
90	23,07	48,57	3,07
180	40,99	68,16	5,56
270	46,76	75,10	5,18
360	37,65	64,08	3,15
450	46,15	67,35	8,78
480	47,97	72,24	5,98

De manera similar, las Figuras 3.1.1, 3.1.2, y 3.1.3 presentan los porcentajes de recuperación de zinc en función del tiempo al emplear yodo, $KMnO_4$, aire, respectivamente.

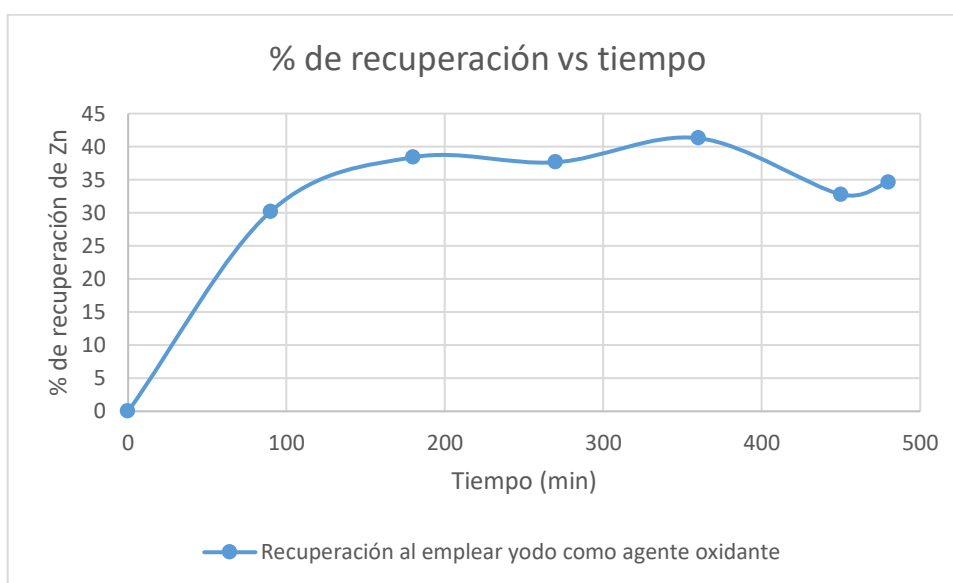


Figura 3.1.1. Resultados obtenidos al emplear yodo como agente oxidante

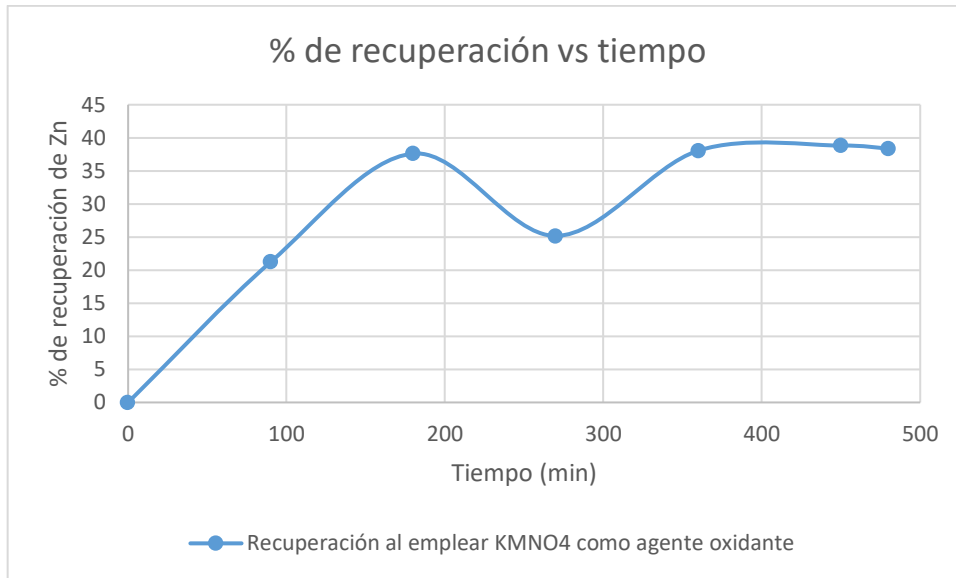


Figura 3.1.2. Resultados obtenidos al emplear KMnO_4 como agente oxidante

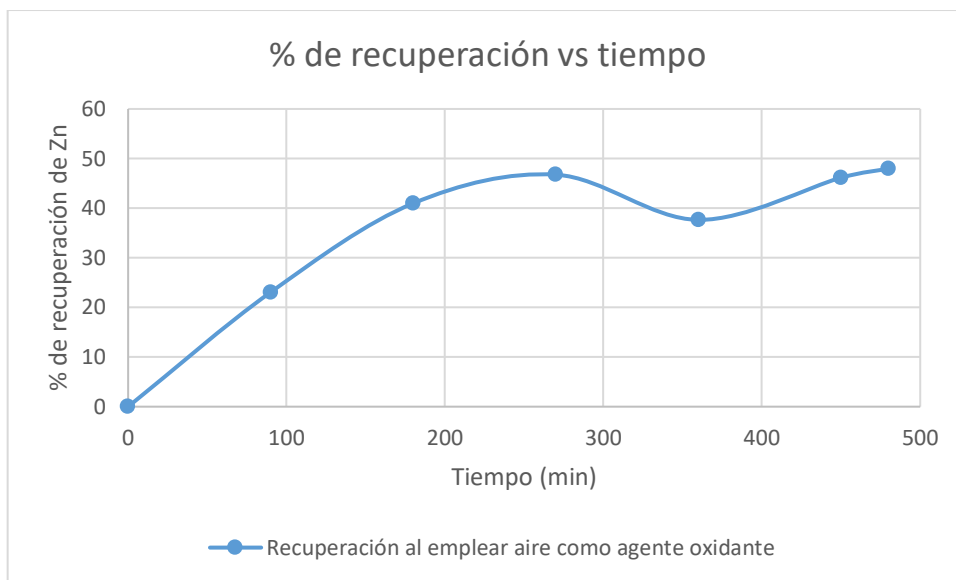


Figura 3.1.3. Resultados obtenidos al emplear aire como agente oxidante

En las Figuras 3.1.1, 3.1.2, y 3.1.3 se observa que el porcentaje de recuperación aumenta con el tiempo, excepto en uno o dos puntos específicos. Esta variación se debe a la toma de alícuotas para el análisis, ya que al extraer cierta cantidad de muestra se elimina reactivo del sistema, lo que altera el equilibrio en el proceso de lixiviación. Esto a su vez favorece la producción de más reactivo, lo que conduce a una disminución en los productos disueltos (Mora, 2022).

Por otro lado, en las Tablas 3.1.5, 3.1.6, y 3.1.7, se puede observar que los mejores resultados de recuperación se obtuvieron al emplear aire, seguido de yodo, y, por último, permanganato de potasio.

El permanganato de potasio no fue un oxidante eficiente, ya que no solo produjo los porcentajes más bajos de recuperación de metales, sino que también presentó dificultades para disolverse adecuadamente en la relina. Además, el reactivo que se empleó fue de tipo técnico y se evidenció la presencia de metales como el zinc, plomo, y hierro en su composición, los cuales pudieron interferir en los resultados obtenidos.

Se realizaron ensayos sobre la solubilidad del permanganato de potasio en el DES relina, empleando diferentes concentraciones. Los resultados de este análisis se presentan detalladamente en la Tabla 3.1.8.

Tabla 3.1.8. Solubilidad del KMnO_4 en relina

Concentración (g KMnO_4/10 g Relina)	Solubilidad
0,01	No se disolvió
0,025	No se disolvió
0,050	Se disolvió
0,1	No se disolvió
0,1075	No se disolvió

Ma et al., (2017) evaluaron el efecto de diferentes oxidantes en la recuperación de metales mediante lixiviación con ácidos, en donde determinaron que el permanganato de potasio inhibe la disolución de metales. Por otro lado, Aguilar et al., (2003) menciona que para usar permanganato de potasio el pH debe ser de 8,5 ya que en sistemas muy básicos ($\text{pH} > 10$) el poder oxidante del KMnO_4 es poco efectivo.

En el presente trabajo no se tuvo control del pH, sin embargo, se estima que la relina tiene un pH “aparente” de 10,22. Al hablar de pH aparente se habla de un resultado empírico ya que los DES no son soluciones acuosas y la medición de su pH se realizó mediante instrumentos calibrados con soluciones tampón acuosas (Aragón, 2022).

Es posible que la eficiencia del permanganato de potasio se vea afectada debido al pH de la relina. Sin embargo, al no tener un valor real del pH de los DES, controlar este parámetro en el sistema de lixiviación cuando se utiliza la relina como agente lixivante puede resultar poco factible. Por lo tanto, el uso de permanganato de potasio es poco viable ya que su

poder oxidativo depende del pH del sistema utilizado. No obstante, si en un futuro se desea seguir evaluando el uso del permanganato de potasio como agente oxidante en la recuperación de metales con DES se sugiere utilizar un reactivo de tipo analítico.

En el caso del yodo, Abbot et al. (2014) demostraron que este es un fuerte agente oxidante para solubilizar metales en el DES etalina, además que no reacciona con el solvente. El yodo es un oxidante ideal en los sistemas de lixiviación con DES ya que presenta una rápida transferencia de electrones, es reversible con un alto potencial redox, tiene altas tasas de transporte de masa, alta solubilidad y es ambientalmente compatible en su forma reducida. Además, existe una fuerza impulsora termodinámica que actúa para que el yodo oxide el zinc, por lo que mejora su recuperación.

De manera similar, Hartley junto a sus colaboradores (2023) estudiaron la interacción del yodo en diferentes DES en la recuperación de metales y en donde determinaron que es el tipo de donante de enlaces hidrógeno (HBD) el factor más importante para la disolución de metales con yodo, ya que el HBD es el que controla la especiación y solubilidad del yodo a través de la actividad de cloruro, y también regula la solubilidad y estabilidad de las especies de metales disueltos.

Los metales de interés en la investigación realizada por Hartley et al. (2023) fueron el cobre y el níquel. Determinaron que si bien el cobre tiene una buena solubilidad en el DES OxA:ChCl (ácido oxálico: cloruro de colina), el níquel no se disolvió por completo. Este resultado resalta una vez más que la eficiencia en la recuperación de cualquier metal depende tanto del DES utilizado y del agente oxidante empleado. Por lo tanto, comprender la interacción entre todos los compuestos es crucial para lograr las mayores recuperaciones posibles en el proceso de lixiviación.

Hartley junto a sus colaboradores (2023) mencionan que la reducción de yodo disuelto a yoduro (ecuaciones 3.1.2 y 3.1.3) en sistemas con DES, ocurre a través de la oxidación de una pequeña cantidad de los componentes del solvente eutéctico empleado, lo que confirma que el yodo actúa como agente oxidante en estos sistemas. A continuación, se presentan las ecuaciones de reducción del yodo en el DES relina.



El aire fue el último agente oxidante utilizado en esta sección, en donde se obtuvieron recuperaciones de hasta el 47,97 % para el zinc, 75,10 % para el plomo, y 8,78 % para el hierro, siendo este el mejor agente oxidante.

El uso del aire como agente oxidante en la lixiviación con DES no ha sido investigado previamente, sin embargo, el oxígeno atmosférico se ha utilizado como oxidante en la síntesis de fármacos y los resultados obtenidos demostraron una mayor selectividad al usar el DES junto al oxígeno (Carmine, et al., 2021).

En metalurgia, se ha estudiado el uso del oxígeno en la lixiviación de calcopirita, y se ha reconocido que el oxígeno no solo actúa como agente lixivante, sino que también tiene un efecto catalítico. Se ha evidenciado que el oxígeno se adsorbe químicamente en el mineral, lo que causa que el oxígeno adsorbido en la superficie aporte una carga negativa que atrae iones positivos. La acción catalítica del aire resulta en un cambio en el mecanismo controlante: pasa de un control difusional a un control por reacción química, lo que incrementa la velocidad de la reacción (González, 2010).

Se sugiere evaluar el rol del oxígeno en el proceso de lixiviación de polvos de acería utilizando DES con el fin de comprender la interacción entre los compuestos y el efecto del aire en el sistema, para así determinar si el aire actúa de manera similar en la lixiviación con polvos de acería, como lo hace en la lixiviación de calcopirita.

Además, aunque el plomo no fue el metal de interés en este estudio, mostró el mayor porcentaje de recuperación al emplear aire. Este descubrimiento abre la posibilidad de investigar el uso del aire como agente oxidante para recuperar plomo u otros metales a partir de diversas materias primas, en combinación con el DES adecuado. De igual manera, el conocer la interacción entre el aire y el DES permitirá proponer condiciones de operación eficientes para la lixiviación con solventes eutécticos profundos.

Por otro lado, se analizó la cinética de reacción de cada ensayo. Previamente se detalló la interacción entre el óxido de zinc y el DES relina, en el cual se determinó que durante la lixiviación los iones libres de urea y Cl^- se consumen para formar diferentes complejos (ecuación 3.1.1). Además, se observó que la cantidad de urea y Cl^- que se consume en la reacción es insignificante en comparación con su concentración inicial.

Zhu et al. (2019) proponen una ecuación de velocidad integrada para definir la cinética de reacción en el proceso de lixiviación con DES, en donde se asume que las concentraciones de los ligandos involucrados en la reacción son casi constantes. A continuación, se presenta la ecuación correspondiente.

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k' [urea]^m [Cl^-]^n}{\rho_{ZnO} r_0} t = kt \quad [3.1.4]$$

Donde:

x: es la eficiencia de lixiviación de ZnO en el tiempo t

k': es la constante de velocidad aparente

[urea]: concentración constante de urea en la superficie del núcleo de ZnO sin reaccionar

[Cl⁻]: concentración constante de Cl⁻ en la superficie del núcleo de ZnO sin reaccionar

m, n: órdenes de reacción aparentes

ρ_{ZnO} : densidad molar de ZnO

r_0 : radio inicial de la partícula sólida

K: constante cinética calculada a partir de la ecuación 3.1.4.

En las Figuras 3.1.4, 3.1.5, y 3.1.6 se presentan las gráficas de $1-(1-x)^{1/3}$ en función del tiempo de lixiviación (t) utilizando yodo, permanganato de potasio, respectivamente. La eficiencia (x) representa la recuperación de zinc, que es el metal de interés en este estudio.

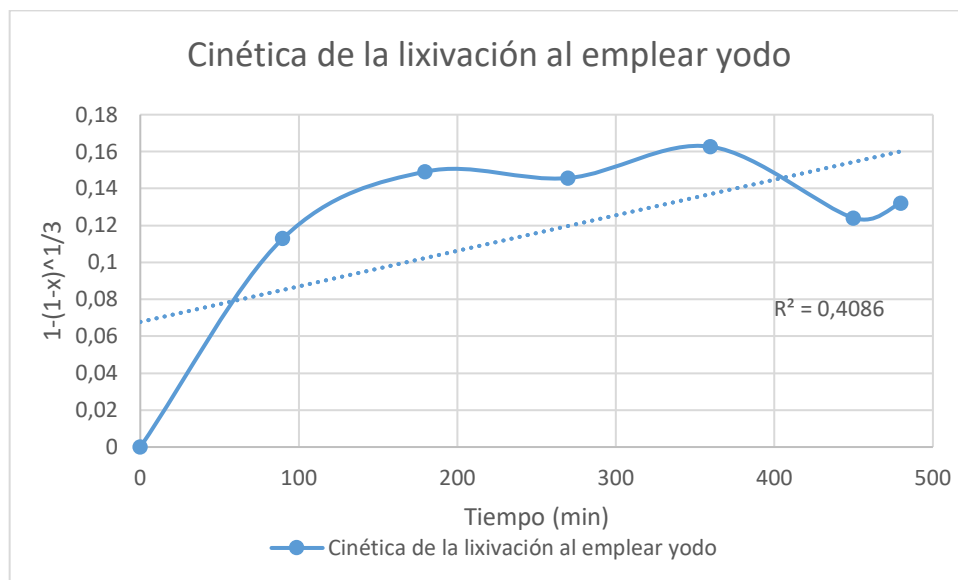


Figura 3.1.4. Cinética de lixiviación al emplear yodo como agente oxidante

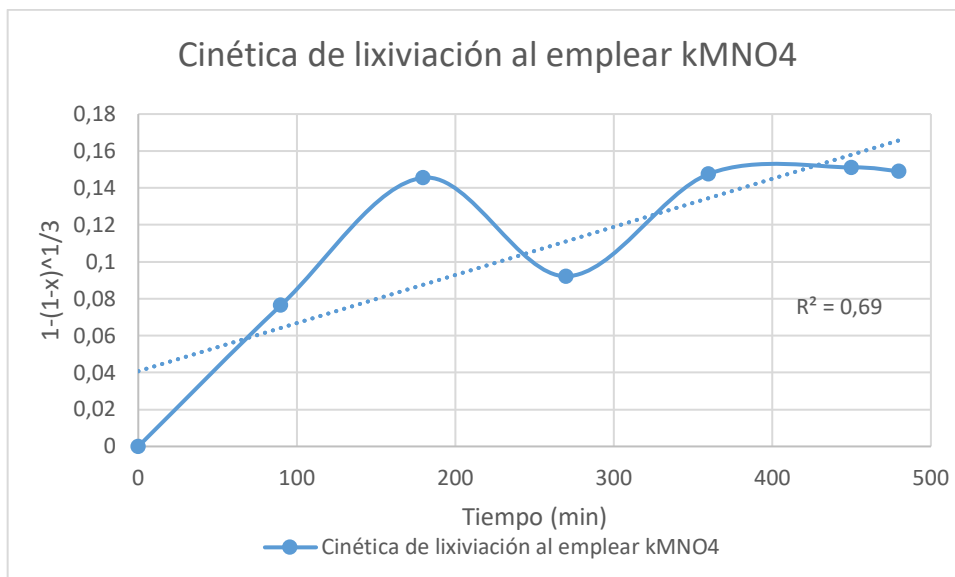


Figura 3.1.5. Cinética de lixiviación al emplear permanganato de potasio como agente oxidante

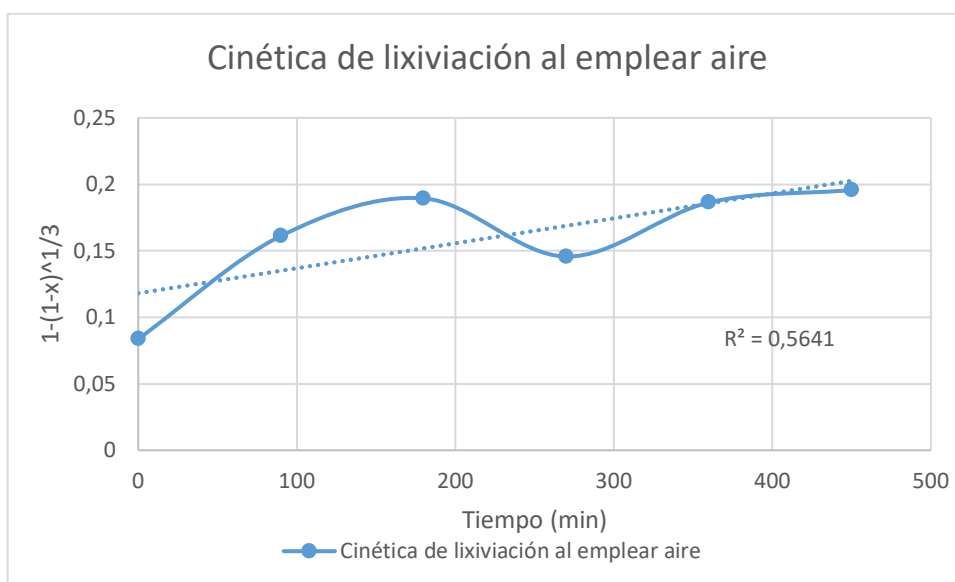


Figura 3.1.6. Cinética de lixiviación al emplear aire como agente oxidante

Es cierto que en las Figuras 3.1.4, 3.1.5, y 3.1.6 no se observó un buen coeficiente de correlación entre los datos experimentales y el modelo propuesto por Zhu et al. (2019). Sin embargo, esto no necesariamente significa que los datos no se ajusten al modelo. Una posible explicación para la falta de ajuste puede ser la presencia de puntos en los cuales la recuperación disminuye.

Como se mencionó previamente, esta variación en la recuperación puede deberse a la toma de alcuotas durante el proceso de lixiviación, lo que altera el equilibrio en la reacción

al eliminar reactivo del sistema (Mora, 2022). Esto puede afectar la precisión de los resultados y, en consecuencia, influir en el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto. Por lo tanto, es importante tener en cuenta este factor al interpretar los resultados y considerar el efecto de las tomas de alícuotas en el análisis de la cinética de lixiviación en sistemas con DES.

Finalmente, aunque el rendimiento del yodo no fue el mejor en esta sección, es el agente oxidante más práctico, ya que el permanganato de potasio no se disuelve adecuadamente en la relina y trabajar con aire durante más de 8 horas no es factible ya que dicho sistema requiere de un control de temperatura y flujo de aire durante todo el tiempo de operación. Además, se determinó que cuando el tiempo de operación de la lixiviación es de 24 horas a 60°C, los resultados obtenidos utilizando yodo como agente oxidante son mayores en comparación con los obtenidos utilizando aire por 8 h.

3.1.4. Electrodeposición

En primer lugar, en la lixiviación se emplearon 160 mL de relina junto a polvo de acería en una concentración de 50 g/L. La muestra de polvo contuvo 1,98 g de zinc, lo que equivale al 26,35 % de su composición. El ensayo se llevó a cabo durante 24 h a una temperatura de 60° C y una velocidad de agitación de 300 rpm, utilizando yodo como agente oxidante. Al concluir la etapa de lixiviación, la solución se filtró al vacío, dando como resultado una solución final de 130 mL.

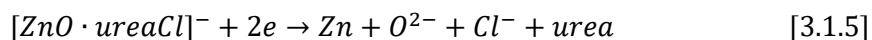
Mediante absorción atómica se evaluaron las concentraciones de zinc, plomo y hierro con el fin de determinar la cantidad de metales recuperados durante el proceso de lixiviación. En la solución filtrada resultante de la lixiviación existieron 788,8 mg de zinc; 28,8 mg de plomo, y 4,2 mg de hierro, lo que equivale a recuperaciones del 39,91 %; 39,18 %, y 0,28%, respectivamente.

Luego, se llevó a cabo el ensayo de electrodeposición tal como se detalló en la sección experimental. La celda fue de material polimérico, utilizando un cátodo de acero inoxidable y dos ánodos de grafito con un área de contacto con la solución de 552 mm². Durante el procedimiento de 2 h, se aplicó un voltaje constante de 0,3 A y se trabajó a temperatura ambiente.

En la electrodeposición, el complejo $[ZnO \cdot ureaCl]^-$ se electroreduce en el cátodo al imponer un potencial eléctrico, lo que produce zinc metálico y libera iones O²⁻. Posteriormente, los iones O²⁻ liberados se difunden al ánodo y se descargan a la atmósfera

en forma gaseosa. Las reacciones electroquímicas se pueden resumir según las ecuaciones 3.1.5 y 3.1.6 (Zhu, et al., 2019).

Reacción en el cátodo (Zhu et al., 2019):



Reacción en el ánodo (Zhu et al., 2019):



Los ánodos y el cátodo se pesaron antes y después de la electrodeposición. En el caso de los ánodos, su peso se mantuvo constante, lo que indicó que el grafito no se disolvió en la solución y tampoco se depositó material adicional en ellos.

Además, se observó un cambio en el peso del cátodo. Antes de la electrodeposición, su peso fue de 77 g, mientras que al concluir el proceso el peso aumentó a 77,16 g, lo que sugiere que una cierta cantidad de material se depositó en el cátodo durante la electrodeposición. Sin embargo, se evidenció cierta cantidad de relina en el cátodo, por lo que fue necesario calcinar el material depositado. Para esto se utilizó una mufla a 250° C durante 45 min.

Después de evaporar la relina presente en el cátodo mediante calcinación, se obtuvieron 29,9 mg de material, y tras analizar el mismo, 3,66 mg fueron de zinc, 0,06 mg de plomo, 0,03 mg de hierro, y el restante correspondió a impurezas u otros metales que no fueron analizados mediante absorción atómica. Los resultados obtenidos indican que el material depositado en el cátodo no fue 100 % zinc. Se recomienda que, en futuras investigaciones, cuyo objetivo sea recuperar zinc mediante electrodeposición, se incorpore un proceso de cementación para evitar impurezas provenientes de otros metales.

Al comparar la cantidad de zinc depositada en el cátodo (3,66 mg) con la cantidad inicial de zinc (1,98 g), se logró una recuperación del 0,19 %. Además, se determinó que en las soluciones resultantes de la lixiviación y electrodeposición hubo 1,1912 g y 725,7 mg de zinc, respectivamente, mientras que en los lodos se detectaron 59,5 mg de zinc.

En el proceso de electrodeposición se evidenció la formación de burbujas tal como se muestra en la Figura 3.1.7. Yue junto a sus colaboradores (2012) estudiaron la estabilidad de la relina en el proceso de electrodeposición, y también observaron la formación de burbujas en el cátodo, y sugieren que la causa es una degradación parcial del DES durante el proceso.



Figura 3.1.7. Burbujas presentes durante la electrodeposición en el cátodo

En el presente trabajo la cantidad que se recuperó de zinc fue mínima. Sin embargo, Abbot et al. (2009) menciona que la recuperación electroquímica de zinc en sistemas con solventes eutécticos profundos muestra una cinética muy lenta, y para obtener tasas altas de recuperación, el proceso de electrodeposición debe realizarse a temperaturas que oscilan entre 50-80° C, y puede tener una duración de hasta días. Por ejemplo, Poll et al. (2016) estudiaron el reciclaje de plomo a partir de perovskitas híbridas utilizadas en la producción fotovoltaica de electricidad. Lograron una recuperación de plomo del 99,8 % mediante electrodeposición cuando el proceso tuvo un tiempo de operación de 120 h con un potencial de 0,9 V.

Además de considerar el tiempo y la temperatura, en futuras investigaciones se podría explorar la adición de iones de cloruro para potenciar la recuperación de zinc durante la electrodeposición. De hecho, Wang et al. (2019) determinaron que el añadir iones de cloruro en una concentración de 0,9 g/L no solo mejora la eficiencia del proceso de electrodeposición, sino que también reduce el consumo de energía y acelera la cinética de la reacción. En otras palabras, se logra una deposición de zinc en los cátodos en un tiempo menor.

Finalmente, para lograr recuperaciones más efectivas, se sugiere no solo comprender la interacción entre el DES empleado y la muestra, pero también se podría recuperar los metales mediante otras operaciones ya que los DES constituyen medios de recuperación de los que se puede recuperar con facilidad el producto de reacción. Se podría intentar con procesos como extracción, decantación, destilación, o precipitación (Leal, 2020). Por ejemplo, Abott et al. (2009) recuperaron cloruro de zinc mediante precipitación al añadir amonio a los DES relina y etalina. Mientras que Zurner y Frisch (2019) investigaron la recuperación de indio proveniente de polvos de acería utilizando el DES oxalina. Al añadir agua al DES y mediante precipitación recuperaron varios metales en forma de oxalatos. Además, observaron que tanto el zinc como el plomo precipitaron directamente después de la dilución.

3.2. Conclusiones

- El proceso de lixiviación de polvos de acería usando relina como agente lixivante implica una reacción de complejación del ZnO con los ligandos de la urea y el ion Cl⁻.
- Al evaluar las diferentes temperaturas (30° C, 60° C, y 90° C) se obtuvieron recuperaciones de zinc del 26,75 %, 48,85 %, y 49,84 %, respectivamente. Se observó que a partir de los 60° C la eficiencia se mantuvo prácticamente constante por lo que la mejor temperatura de operación es a 60° C.
- Se observó que la viscosidad es otra variable relevante en el proceso de lixiviación. Las viscosidades elevadas de los DES pueden causar una disminución en la velocidad de difusión de los reactivos y solutos. Esta propiedad puede ser regulada mediante el ajuste de la temperatura, dado que ambas variables mantienen una relación inversamente proporcional.
- La temperatura es una de las variables más influyentes en el proceso de lixiviación ya que esta se relaciona directamente con la viscosidad, así como en el proceso de difusión y transferencia de masa. A medida que la temperatura aumenta, también se acelera la disolución de zinc en el DES.
- El permanganato de potasio no fue un agente oxidante eficiente, ya que existieron dificultades en su disolución en la relina. Además, los porcentajes de recuperación pudieron presentar interferencias ya que el reactivo fue de tipo técnico y entre su composición se observó la presencia de metales como zinc, plomo, y hierro. Por

otro lado, este oxidante inhibe la disolución de metales en el proceso, y su poder oxidativo depende del pH, propiedad que no se puede medir en los sistemas con DES ya que no son soluciones acuosas.

- Al emplear aire como agente oxidante se obtuvo una recuperación de zinc del 47,97 %. Sin embargo, la lixiviación con este agente oxidante requiere de un control de temperatura y flujo de aire durante todo el tiempo de operación, por lo que trabajar por más de 8 h con dicho sistema no es factible.
- El yodo es el agente oxidante ideal para la recuperación de zinc de polvo de acería usando relina, ya que este presenta una rápida transferencia de electrones, es reversible con un alto potencial redox, tiene altas tasas de transferencia de masa, alta solubilidad y es ambientalmente compatible cuando se reduce.
- En la electrodeposición, se depositaron 3,66 mg de zinc en el cátodo, lo cual representó una recuperación total del 0,19 %. La baja recuperación fue por la lenta cinética de los sistemas con DES en la recuperación electroquímica de zinc. Para incrementar la recuperación se debe trabajar a altas temperaturas y la duración del ensayo puede ser de hasta días.

3.3. Recomendaciones

- En otras investigaciones se ha evidenciado que la lixiviación está influenciada por un mecanismo de difusión, por lo que es posible mejorar la eficiencia del proceso mediante el incremento de la concentración del reactivo, la temperatura y, especialmente, la velocidad de agitación. Por lo tanto, se sugiere en investigaciones futuras evaluar el impacto de esta última variable en el proceso de lixiviación utilizando disolventes eutécticos profundos.
- Antes de cualquier ensayo experimental, se recomienda llevar a cabo un análisis de la interacción entre el DES y la muestra de la cual se pretende recuperar los compuestos de interés. La eficiencia de la lixiviación depende de factores como la composición química y mineralógica de la muestra, así como las características del DES. La elección de un DES que pueda generar complejos con los metales de interés y en el que se alcance una alta solubilidad permitirá obtener altas tasas de recuperación.

- Al utilizar aire como agente oxidante, se obtuvieron altas tasas de recuperación, especialmente en el caso del plomo. Dado que el aire es un reactivo de fácil obtención, se abre la posibilidad de su uso en futuras investigaciones que busquen recuperar metales mediante el uso de solventes eutécticos profundos. Se sugiere investigar el impacto del aire en el proceso de recuperación de metales utilizando los DES, con el objetivo de alcanzar mayores tasas de recuperación.
- En futuras investigaciones donde se lleve a cabo un análisis de la cinética de reacción se recomienda tomar la mayor cantidad de alícuotas posible, con el fin de obtener un buen coeficiente de correlación entre los datos experimentales y el modelo. Además, se recomienda tener cuidado con la toma de alícuotas ya que puede altear el equilibrio en la reacción al eliminar reactivo del sistema.
- Si el objetivo es recuperar zinc electrolítico, se sugiere incorporar un proceso de cementación previo a la electrodeposición para así evitar impurezas de otros metales. Además, en la electrodeposición se recomienda trabajar en un rango de temperaturas entre 50-80° C con un tiempo de operación de días.
- Se puede seguir investigando la adición de iones cloruro en la electrodeposición, ya que se ha evidenciado en varios trabajos que mejora la deposición de zinc en los cátodos, y disminuye el tiempo de operación. Además, se puede evaluar la recuperación de zinc electrolítico mediante otras operaciones como precipitación, extracción, destilación, o decantación.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, A. P., Collins, J., Dalrymple, I., Harris, R. C., Mistry, R., Qiu, F., Scheirer, J., & Wise, W. R. (2009). Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 62(4), 341–347. <https://doi.org/10.1071/CH08476>
- Abbott, A. P., Harris, R. C., Holyoak, F., Frisch, G., Hartley, J., & Jenkin, G. R. T. (2015). Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 17(4), 2172–2179. <https://doi.org/10.1039/c4gc02246g>

- Acuña Gutiérrez, I. O., López Corpus, J. A., & Perea Garduño, A. (2020). Lixiviación de Zn a partir de polvo del colector del alto horno para su aplicación potencial como material reciclado. *CienciACierta*, 62.
- Águila, L. A., Rejo Coira, V., & Vieira, R. (2003). *El tratamiento de aguas industriales contaminadas con sulfuros*.
- Aguilar Fong, D. (2014). *Recuperación de hierro y cinc de los polvos de acería de ACINOX Las Tunas*.
- Al-Bassam, A. Z. M. H. (2018). Mineral processing using deep eutectic solvents. https://leicester.figshare.com/articles/thesis/Mineral_processing_using_deep_eutectic_solvents/10214663/
- Alfredo, C., & Torres, R. (n.d.). *ANÁLISIS DE OXIDACIÓN QUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA ELIMINAR EL SABOR DEL AGUA DEL RIO SURATA. JOSÉ SEBASTIÁN VALDERRAMA MEZA*.
- Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Maset, X., Pastor, I. M., Ramón, D. J., Ros Níguez, D., & Saavedra, B. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. In *An. Quím* (Vol. 114, Issue 2). www.rseq.org
- Aragón Tobar, C. F. (2022). *EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS BASADOS EN CLORURO DE COLINA PARA LA LIXIVIACIÓN DE METALES (Cu, Pb, Fe y Zn) PROVENIENTES DE UN CONCENTRADO POLIMETÁLICO*.
- Borda, J., López, F., Torres, R., & Parra, M. (2021). Reciclaje de EAFD a través de la lixiviación selectiva de zinc con soluciones de citrato: comparación con un ácido inorgánico. *Tecnura*, 25(69), 131–149. <https://doi.org/10.14483/22487638.16965>
- Carolina, A., Aravena, G., Escobar, B., Cristian, M., Herrera, S., & De Chile, S. (2010). *INFLUENCIA DE LA ACCION QUIMICA DEL OXIGENO EN LA LIXIVIACION QUIMICA Y BIOLOGICA DE CALCOPIRITA A 70°C*.
- Cichowska-Kopczyńska I, Nowosielski B, Warمیńska D. Deep Eutectic Solvents: Properties and Applications in CO₂ Separation. *Molecules*. 2023 Jul 8;28(14):5293. doi: 10.3390/molecules28145293. PMID: 37513167; PMCID: PMC10384334.

- Cruz-Reyes, I. G., Mendoza-Pérez, J. A., Ruiz-Guerrero, R., Medina-Velázquez, D. Y., Zepeda-Vallejo, L. G., & Morales-Ramírez, Á. de J. (2022). Kinetics of Zn–C Battery Leaching with Choline Chloride/Urea Natural Deep Eutectic Solvents. *Recycling*, 7(6). <https://doi.org/10.3390/recycling7060086>
- De la Torre, E., Guevara, A., & Espinoza, C. (2013a). Valorización de polvos de acería, mediante recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis. *Revista Politécnica*, 32(1), 51–56.
- De la Torre, E., Guevara, A., & Espinoza, C. (2013b). Valorización de polvos de acería, mediante recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis. *Revista Politécnica*, 32(1), 51–56.
- Delvasto, P., Ibañez Aldao, B., & Sandoval Ravotti, D. (2011). CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE ACERÍA ELÉCTRICA PRODUCIDOS EN VENEZUELA Y EVALUACIÓN PRELIMINAR DE SU LIXIVIABILIDAD CON ÁCIDOS ORGÁNICOS DILUIDOS. *Dyna*, 78(169), 221–229.
- Di Carmine, G., Abbott, A. P., & D'Agostino, C. (2021). Deep eutectic solvents: Alternative reaction media for organic oxidation reactions. In *Reaction Chemistry and Engineering* (Vol. 6, Issue 4, pp. 582–598). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0re00458h>
- E Sugondo et al 2021 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 882 012023
- González, A. (2010). INFLUENCIA DE LA ACCION QUIMICA DEL OXIGENO EN LA LIXIVIACION QUIMICA Y BIOLOGICA DE CALCOPIRITA A 70°C.
- Guillermo, C., & Solano, P. (2016). *Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos.*
- Gutiérrez Pérez, L. (2014). *Modelado Geo-Químico en la Gestión de Polvo de Acería (Geo-chemical modeling in the management of electric arc furnace dust).*
- Hartley, J. M., Scott, S., Dilruba, Z., Lucio, A. J., Bird, P. J., Harris, R. C., Jenkin, G. R. T., & Abbott, A. P. (2022). Iodine speciation in deep eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(39), 24105–24115. <https://doi.org/10.1039/d2cp03185j>
- Jenkin, G.R.T., Al-Bassam, A. Z. M., Harris, R. C., Abbott, A. P., Smith, D. J., Holwell, D. A., Chapman, R. J., & Stanley, C. J. (2016). The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of

- precious metals. *Minerals Engineering*, 87, 18–24.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>
- Jha, M. K., Kumar, V., & Singh, R. J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. In *Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 33). www.elsevier.com/locate/resconrec
- Jorge Madías, P. (n.d.). *Tendencias tecnológicas: Reciclado de polvos de horno eléctrico*.
- Leal Duaso, A. (2021). *Disolventes biobasados derivados de glicerol: Síntesis, propiedades y aplicaciones*.
- Ma, L. W., Xi, X. L., Zhang, Z. Z., Huang, Z. Q., & Chen, J. P. (2017). Hydrometallurgical Treatment for Mixed Waste Battery Material. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 170(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/170/1/012024>
- Madias, J. (2010). *Reciclado de materiales refractarios utilizados en la siderurgia*.
- Mora, M. (2022). EVALUACIÓN DEL LIXIVIANTE RELINA (UREA+CLORURO DE COLINA) EN LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO DE ESCORIAS OBTENIDAS DEL PROCESO DE RECICLAJE DE BATERIAS AUTOMOTRICES
- Navarro, C. (2015). EFECTO DE UN ADITIVO MINERAL EN LA FLAMABILIDAD DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIPROPILENO Y POLIETILENO.
- Olper, M., Maccagni, M., & Technologies, E. (n.d.). *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Lead and Zinc 2008 M Olper and M Maccagni PRE-TREATMENT. THE EZINEX PROCESS*.
- Omran, M., Fabritius, T., Yu, Y., Heikkinen, E. P., Chen, G., & Kacar, Y. (2021). Improving Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Switching from Conventional Heating to Microwave Heating. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(1), 15–26.
<https://doi.org/10.1007/s40831-020-00319-x>
- Oraby, E. A., Eksteen, J. J., & O'Connor, G. M. (2020). Gold leaching from oxide ores in alkaline glycine solutions in the presence of permanganate. *Hydrometallurgy*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105527>

- Palimakaq, P., Pietrzyk, S., Stępień, M., Ciećko, K., & Nejman, I. (2018). Zinc recovery from steelmaking dust by hydrometallurgical methods. *Metals*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/met8070547>
- Perea Solano, C. (2016). *Evaluación de una metodología alternativa a la cianuración para la disolución de oro utilizando solventes orgánicos.*
- Poll, C. G., Nelson, G. W., Pickup, D. M., Chadwick, A. V., Riley, D. J., & Payne, D. J. (2016). Electrochemical recycling of lead from hybrid organic-inorganic perovskites using deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 18(10), 2946–2955. <https://doi.org/10.1039/c5gc02734a>
- Ricaurte, J., De la Torre, E., Espinoza, C., & Guevara, A. (2014). de Zn de Polvos de Acería por Lixiviación con H₂SO₄ y HCl, electrodeposición electrolítica y bioelectrolítica. *REVISTA EPN*, 33(2).
- RIVERA-SOTO, Margarita; HERNANDEZ-PEDRERA, Carlos; HERNANDEZ-RODRIGUEZ, Mónica y CAMACHO-RUIZ, Leonardo. Sensibilidad paramétrica en reactores de lixiviación. RTQ [online]. 2013, vol.33, n.2, pp.221-232. ISSN 2224-6185
- Rodriguez Rodriguez, N., Machiels, L., Onghena, B., Spoooren, J., & Binnemans, K. (2020a). Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents. *RSC Advances*, 10(12), 7328–7335. <https://doi.org/10.1039/d0ra00277a>
- Rodriguez Rodriguez, N., Machiels, L., Onghena, B., Spoooren, J., & Binnemans, K. (2020b). Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents. *RSC Advances*, 10(12), 7328–7335. <https://doi.org/10.1039/d0ra00277a>
- Ros, A., Ingeniero, M., & De Minas, T. (n.d.). *Recuperación de zinc a partir de polvo de acería.*
- Santos Madrid, R. (2011). *EVALUACION DE CUATRO METODOS PARA RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE UN MINERAL REFRACTARIO.*
- Señas, L., Maiza, P., Marfil, S., & Valea, J. (2003). Impacto ambiental producido por morteros cementicios con polvos de acería Environmental impact of Steel industry dust from cement mortars. In *Revista Ciencia e Ingeniería* (Vol. 24).

- Serrano Campuzano, J. P. (2014). *Recuperación de hierro y cinc de los polvos de acería de ACINOX Las Tunas*.
- Shawabkeh, R. A. (2010). Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy*, 104(1), 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.014>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 21, pp. 11060–11082). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Tamayo Moa, D. U. (2014). *CINÉTICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LAS COLAS DE LA TECNOLOGÍA CARBONATO AMONICAL PARA LA RECUPERACIÓN DE COBALTO*.
- Turan, M. D., Altundoğan, H. S., & Tümen, F. (2004). Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 75(1–4), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.07.008>
- Van der Sloot, H. A., Kosson, D. S., & van Zomeren, A. (2018). Landfilling of Different Kinds of Waste: Leaching Behavior. In *Solid Waste Landfilling* (pp. 1077–1093). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407721-8.00052-8>
- Viña Mediavilla, J. J., Fernández Pérez, B., Ayala Espina, J., & Ovin Ania, C. M. (2021). EFICACIA DEL PERMANGANATO POTÁSICO EN LA DEGRADACIÓN DE CIANURO Y TIOCIANATO EN AGUAS RESIDUALES MINERAS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. <https://doi.org/10.20937/RICA.53701i>
- W. Sánchez-Ortiz et al 2021 J. Electrochem. Soc. 168 016508
- Wang, X., Xu, C., Liu, H., Huang, M., Ren, X., Wang, S., Hua, Y., Zhang, Q. B., & Ru, J. (2020). Influence of chloride ion on zinc electrodeposition from choline chloride based deep eutectic solvent. *Ionics*, 26(3), 1483–1490. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03293-x>
- Xue, Y., Hao, X., Liu, X., & Zhang, N. (2022a). Recovery of Zinc and Iron from Steel Mill Dust—An Overview of Available Technologies. In *Materials* (Vol. 15, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma15124127>

- Xue, Y., Hao, X., Liu, X., & Zhang, N. (2022b). Recovery of Zinc and Iron from Steel Mill Dust—An Overview of Available Technologies. In *Materials* (Vol. 15, Issue 12). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma15124127>
- Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J., & Jing, Y. (2012). Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. *Electrochimica Acta*, *65*, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.003>
- Zante, G., & Boltoeva, M. (2020). Review on Hydrometallurgical Recovery of Metals with Deep Eutectic Solvents. *Sustainable Chemistry*, *1*(3), 238–255. <https://doi.org/10.3390/suschem1030016>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, *41*(21), 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
- ZHU, X. lin, XU, C. ying, TANG, J., HUA, Y. xin, ZHANG, Q. bo, LIU, H., WANG, X., & HUANG, M. ting. (2019). Selective recovery of zinc from zinc oxide dust using choline chloride based deep eutectic solvents. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, *29*(10), 2222–2228. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65128-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65128-9)
- Zürner, P., & Frisch, G. (2019). Leaching and Selective Extraction of Indium and Tin from Zinc Flue Dust Using an Oxalic Acid-Based Deep Eutectic Solvent. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *7*(5), 5300–5308. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06331>

5 ANEXOS

ANEXO I. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA MUESTRA

El análisis de granulometría láser se realizó en el equipo "Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950V2" (Marca HORIBA), el cual utiliza la teoría de Mie para evaluar las mediciones, es decir, se basa en la dispersión de ondas electromagnéticas en partículas esféricas. Esta técnica se utilizó por el tamaño de partícula de la muestra (inferior a 80 μm), ya que el análisis granulométrico no se pudo realizar por tamizado. En las Tablas A1 y A2. se presentan los resultados obtenidos.

Tabla A1. Resultados obtenidos en el análisis granulométrico.

Parámetros	Diámetro de Partícula (μm)
d10	0,6
d50	2,5
d60	3,2
d80	5,4
d90	7,5

Tabla A2. Resultados de granulometría láser

Muestra Polvos: A-01							
Número (#)	Diámetro de Partícula (μm)	Retenido (%)	Pasado acumulado (%)	Número (#)	Diámetro de Partícula (μm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	0,2	0,0	0,0	20	2,3	4,6	47,3
2	0,2	0,0	0,1	21	2,6	4,8	52,1
3	0,2	0,1	0,1	22	3,0	5,1	57,1
4	0,3	0,1	0,2	23	3,4	5,2	62,4
5	0,3	0,2	0,4	24	3,9	5,4	67,8
6	0,3	0,4	0,8	25	4,5	5,4	73,1
7	0,4	0,7	1,5	26	5,1	5,2	78,3
8	0,4	1,3	2,7	27	5,9	4,8	83,1

Tabla A2. Continuación de los resultados obtenidos en granulometría láser

Muestra Polvos: A-01							
Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado acumulado (%)	Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
9	0,5	2,1	4,9	28	6,7	4,2	87,3
10	0,6	3,0	7,9	29	7,7	3,4	90,7
11	0,7	3,6	11,5	30	8,8	2,7	93,4
12	0,8	3,8	15,3	31	10,1	2,0	95,5
13	0,9	3,6	18,9	32	11,6	1,5	97,0
14	1,0	3,5	22,4	33	13,2	1,1	98,1
15	1,2	3,6	26,0	34	15,2	0,8	98,9
16	1,3	3,8	29,8	35	17,4	0,5	99,4
17	1,5	4,1	33,9	36	19,9	0,3	99,7
18	1,7	4,3	38,2	37	22,8	0,2	99,9
19	2,0	4,5	42,6	38	26,1	0,1	100,0

ANEXO II. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MUESTRA

El análisis se realizó empleando el Difractómetro D9 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS). En la Tabla A3 se presentan los resultados obtenidos

Tabla A3. Resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos X

Mineral	Fórmula	Contenido (%)
Magnetita	Fe_3O_4	42
Zincita	ZnO	38
Halita	NaCl	8
Franklinita	ZnFe_2O_4	4
Ilmenita	FeTiO_3	3
Grupo plagioclasas	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si, Al})\text{Si}_2\text{O}_8$	3
Silvita	KCl	2

ANEXO III. FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE DISOLUCIÓN

FICHA TÉCNICA N° 1

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT1.1. Condiciones correspondientes al primer ensayo del objetivo I

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	30
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	0,6653
Yodo (g)	0,1755
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	14

Tabla FT1.2. Condiciones de muestreo del primero ensayo del objetivo I

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT1.3. Resultados del primer ensayo del objetivo I

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
Zinc	1,675	46,9	26,75
Plomo	0,1235	3,458	53,04
Hierro	0,118	3,304	2,47

FICHA TÉCNICA N° 2

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT2.1. Condiciones correspondientes al segundo ensayo del objetivo I

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	60
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	0,7108
Yodo (g)	0,1831
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	15

Tabla FT2.2. Condiciones de muestreo del segundo ensayo del objetivo I

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT2.3. Resultados del segundo ensayo del objetivo I

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
Zinc	3,05	91,5	48,85
Plomo	1,1	1,65	23,69
Hierro	0,32	0,48	0,34

FICHA TÉCNICA N° 3

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT3.1. Condiciones correspondientes al tercer ensayo del objetivo I

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	90
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	0,7376
Yodo (g)	0,1831
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	15,5

Tabla FT3.2. Condiciones de muestreo del tercer ensayo del objetivo I

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT3.3. Resultados del tercer ensayo del objetivo I

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
Zinc	3,125	96,88	49,84
Plomo	0,1155	3,58	49,53
Hierro	0,0175	0,54	0,37

FICHA TÉCNICA N° 4

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT4.1. Condiciones correspondientes al primer ensayo del objetivo II

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	90
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	0,75
Yodo (g)	0,1832
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	15

Tabla FT4.2. Condiciones de muestreo del primero ensayo del objetivo II

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT4.3. Resultados obtenidos de zinc

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	1,99	59,7	30,21
180	2,53	75,9	38,41
270	2,48	74,4	37,65
360	2,72	81,6	41,29
450	2,16	64,8	32,79
480	2,28	68,4	34,61

Tabla FT4.4. Resultados obtenidos de plomo

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,105	3,15	42,86
180	0,102	3,05	41,43
270	0,094	2,82	38,37
360	0,095	2,85	38,78
450	0,045	1,34	18,16
480	0,039	1,17	15,92

Tabla FT4.5. Resultados obtenidos de hierro

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,107	3,195	2,12
180	0,031	0,93	0,62
270	0,029	0,89	0,59
360	0,033	0,99	0,66
450	0,033	0,69	0,46
480	0,014	0,42	0,28

FICHA TÉCNICA N° 5

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT5.1. Condiciones correspondientes al segundo ensayo del objetivo II

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	90
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	0,4704
Permanganato de potasio (g)	0,0819
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	9,4

Tabla FT5.2. Condiciones de muestreo del segundo ensayo del objetivo II

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT5.3. Resultados obtenidos de zinc

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	1,4	26,32	21,23
180	2,48	46,62	37,62
270	1,66	31,21	25,18
360	2,51	47,19	38,07
450	2,56	48,13	38,83
480	2,53	47,56	38,37

Tabla FT5.4. Resultados obtenidos de plomo

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0,0	0	0
90	0,012	0,216	4,69
180	0,011	0,201	4,49
270	0,008	0,150	3,26
360	0,014	0,254	5,51
450	0,009	0,159	3,47
480	0,007	0,122	2,65

Tabla FT5.5. Resultados obtenidos de hierro

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,027	0,51	0,54
180	0,027	0,51	0,54
270	0,016	0,29	0,31
360	0,026	0,49	0,52
450	0,017	0,31	0,33
480	0,009	0,18	0,19

FICHA TÉCNICA N° 6

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT6.1. Condiciones correspondientes al tercer ensayo del objetivo II

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	90
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	1,25
Flujo de aire (L/min)	1
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	25

Tabla FT6.2. Condiciones de muestreo del tercer ensayo del objetivo II

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,25
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT6.3. Resultados obtenidos de zinc

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,76	76	23,07
180	1,35	135	40,99
270	1,54	154	46,76
360	1,24	124	37,65
450	1,52	152	46,15
480	1,58	158	47,97

Tabla FT6.4. Resultados obtenidos de plomo

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,059	5,95	48,57
180	0,083	8,35	68,16
270	0,092	9,2	75,10
360	0,078	7,85	64,08
450	0,082	8,25	67,35
480	0,088	8,85	72,24

Tabla FT6.5. Resultados obtenidos de hierro

Tiempo (min)	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
0	0	0	0
90	0,077	7,77	3,07
180	0,139	13,95	5,56
270	0,130	13,00	5,18
360	0,079	7,9	3,15
450	0,221	22,1	8,78
480	0,150	15,00	5,98

FICHA TÉCNICA N° 7

Objetivo: Evaluar la cantidad de zinc, plomo, y hierro solubilizado en el solvente eutécticos profundo relina a partir de polvo de acería

Tabla FT7.1. Condiciones correspondientes al ensayo de lixiviación del objetivo III

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	60
Tiempo de operación (h)	24
Velocidad de agitación (rpm)	300
Masa de polvo de acería (g)	7,5
Yodo (g)	1,8253
Zn en el polvo de acería (%)	26,35
Pb en el polvo de acería (%)	0,98
Fe en el polvo de acería (%)	20,08
Volumen de relina (mL)	160

Tabla F7.2. Condiciones de muestreo de la solución resultante de la lixiviación

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 µL HNO ₃ 645 µL HCl

Tabla FT7.3. Resultados obtenidos de la solución resultante de la lixiviación

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)	Recuperación (%)
Zinc	2,500	788,8	39,91
Plomo	0,100	28,8	39,18
Hierro	0,013	4,2	0,28

Tabla FT7.4. Condiciones correspondientes a la electrodeposición

Condiciones de ensayo	
Temperatura (° C)	21
Tiempo de operación (h)	2
Voltaje (A)	0,3
Volumen de la solución (mL)	130
Zn en la solución (mg)	788,8
Pb en la solución (mg)	28,8
Fe en la solución (mg)	4,2
Cátodo	Acero inoxidable
Ánodo	Grafito
Ancho celda polimérica (mm)	69
Espesor celda polimérica (mm)	3
Área de contacto con la solución (mm ²)	552

Tabla F7.5. Condiciones de muestreo del material que se depositó en el cátodo

Condiciones de muestreo	
Masa alícuota (mg)	18,1
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	850 µL HNO ₃ 1290 µL HCl

Tabla FT7.6. Resultados obtenidos del material que se depositó en el cátodo

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en el material resultante (mg)	Recuperación (%)
Zinc	2,22	3,66	0,19
Plomo	0,04	0,06	0,08
Hierro	0,02	0,03	0,002

Tabla F7.7. Condiciones de muestreo de los lodos resultantes de la electrodeposición

Condiciones de muestreo	
Peso alícuota (g)	0,10
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 μ L HNO ₃ 645 μ L HCl

Tabla FT7.8. Resultados obtenidos de los lodos resultantes de la electrodeposición

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)
Zinc	5,5	59,5
Plomo	0,5	0,4
Hierro	0,1	0,1

Tabla F7.9. Condiciones de muestreo de la solución filtrada resultante de la electrodeposición

Condiciones de muestreo	
Volumen alícuota (mL)	0,5
Volumen aforo (mL)	50
Solución de aforo	425 μ L HNO ₃ 645 μ L HCl

Tabla FT7.10. Resultados obtenidos de la solución filtrada resultante de la lixiviación

	Resultado Absorción Atómica (mg)	Concentración en la solución resultante (mg)
Zinc	1,900	725,7
Plomo	0,045	17,0
Hierro	0,007	2,5