
TÓPICO II: METALURGIA EXTRACTIVA

II.1-OXIDACIÓN SUPERFICIAL DEL ZnS DURANTE LA MOLIENDA

Geovany Hernández M.^a, Martín Reyes P.^{a*}, Elia Palácios B.^b, Ramiro Escudero G.c, Miguel Pérez L.^a, Francisco Raúl Barrientos H.^a, & Laura Angeles Palazuelos^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Abasolo 600, Col. Centro, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F.

^c Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

* Autor de correspondencia: mreyes@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Se estudió, mediante mediciones de potencial zeta y análisis por FTIR la oxidación y modificación superficial de mineral de esfalerita conteniendo hierro, durante la molienda autógena en molino inerte (fabricado de nylamid), esto en función del pH de reacción y de las condiciones químicas del medio acuoso. Los resultados experimentales muestran que las partículas de esfalerita son modificadas superficialmente durante la molienda en húmedo, debido a la oxidación del zinc y el azufre superficial del mineral formando: oxi-hidróxido de hierro, oxi-hidróxido sulfato de hierro y complejos sulfato coordinados con hierro de manera mono o bidentado respectivamente, especies determinadas mediante FTIR. No obstante, la ausencia del contacto con superficies de hierro (medios de acero de molienda) la esfalerita tiende fuertemente a oxidarse. Las partículas de esfalerita obtenidas a diferentes tiempos de molienda y pH, generalmente presentan valores de potencial zeta positivo, sin embargo, para algunos tiempos de molienda y valores de pH, invierten su magnitud y polaridad, mientras que, a un valor de pH ácido el potencial zeta de la esfalerita presenta valores negativos.

Palabras Clave: Oxidación, modificación, esfalerita, molienda autógena, FTIR.

ABSTRACT

Was studied by measurements of zeta potential and analysis by FTIR oxidation and surface modification ore sphalerite containing iron during autogenous grinding in inert mill (manufactured nylamid), this as function on the reaction pH and chemical conditions of the aqueous medium. Experimental results show that particles sphalerite are surface modified during wet grinding, due to the oxidation of zinc and the presence of surface sulfur mineral forming: oxy-hydroxide iron oxy-hydroxide and complex sulfate coordinated with iron in a mono or bidentate manner respectively, determined by infrared spectroscopy, Fourier transform (FTIR) species. Notwithstanding the absence of contact surfaces of iron (steel grinding media) sphalerite strongly tends to oxidize. Particles sphalerite obtained at different milling times and pH, generally have zeta potential values (PTZ)

positive, however for some milling times and pH values, reverse their magnitude and polarity, while at acid pH zeta potential of sphalerite presents negative values.

Keywords. Oxidation, modification, sphalerite, grinding autogen, FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

La reactividad superficial de los sulfuros en ambientes acuosos y de molienda con medios de acero ha sido objeto de numerosos estudios [1, 2, 3]. Indicando que la modificación superficial del mineral, se da por efecto de la adsorción indiscriminada de hidróxidos de hierro sólidos generados de la asociación de iones hierro e iones OH^- , provenientes de la propia descomposición superficial del mineral, así como de los medios de acero de molienda presentes durante el procesamiento de minerales [4, 5, 6]. Sin embargo, la oxidación y modificación superficial de esfalerita durante la molienda autógena es un tema escasamente estudiado.

La presencia de especies sólidas y acuosas de hierro férrico y ferroso en las pulpas minerales proviene además, de otros sulfuros portadores de hierro y de la propia corrosión de los medios de acero de molienda. Durante el proceso de oxidación del mineral, se oxida principalmente al azufre y no al Fe^{2+} del mineral; sin embargo, por efecto de las condiciones oxidantes del medio acuoso el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , este ion férrico se hidroliza y permite la aparición de especies sólidas de hierro férrico (oxi hidróxidos, hidróxidos e hidroxí sulfatos de hierro III) [6].

La energía involucrada durante el proceso de molienda es otro factor relevante y que altera significativamente la superficie de los sulfuros minerales, recientemente se ha demostrado la alteración las propiedades fisicoquímicas de la pulpa de mineral durante la molienda, esto, debido a un proceso de activación mecánica [4, 7, 8], causado por los mecanismos de fractura, impacto, fricción y abrasión entre las partículas minerales, el molino y los medios de molienda de acero.

En lo que respecta a los procesos de molienda autógena (sin medios de acero, los medios de molienda lo conforman minerales y rocas de mayor tamaño) donde la energía aplicada procede principalmente bajo un mecanismo de abrasión [9]. En la molienda autógena, los minerales sulfurosos se rompen a lo largo del límite de grano asegurando una completa liberación y distribución de tamaños de partícula homogénea [10].

Es sabido, que la presencia de especies hierro, sólidas y acuosas durante la molienda en molino y con medios de acero es inevitable debido a la oxidación liberación de átomos de zinc, hierro y azufre del mineral, así como hierro Fe^{2+} de los medios de molienda; sin embargo, no se tiene conocimiento respecto al estado superficial de las partículas de mineral de esfalerita obtenidas de una molienda autógena en molino inerte. Así también se desconoce su comportamiento electrocinético y la naturaleza química estructural de las fases sólidas de hierro meta estables y no estequiométricas, formadas sobre la superficie del mineral de esfalerita.

Por tal razón, en el presente trabajo de investigación se estudia la naturaleza superficial química de mineral de esfalerita mediante análisis por FTIR y por medio de la técnica electrocinética de potencial zeta de las partículas obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte, llevada a cabo en un amplio rango de pH y tiempos de molienda.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con la finalidad de evaluar la oxidación y modificación de la superficie del mineral de esfalerita durante la molienda, en ausencia de medios de molienda de acero, se llevó a cabo la molienda autógena (MA) de esfalerita, usando como medios de molienda secciones de esfalerita relativamente de mayor tamaño, en un molino inerte, fabricado de nylamid de volumen de 1 L, el cual se selló durante la molienda. En general, para estas pruebas se usaron 200 g de mineral de esfalerita con d_{80} 1.27 cm y 200 g de partículas $d_{80} = 0.23$ cm y 0.25 L de agua. Cabe mencionar que no se pretende simular en sí el proceso de molienda si no solo estudiar el efecto del tipo de molienda en la superficie de las partículas minerales.

La tabla 1 muestra la composición química del mineral utilizado. La oxidación y modificación superficial de esfalerita en la molienda se evaluó en un amplio rango de pH inicial: 5, 7, 9, 11, 12, 13, $[H^+]$ se determinó por medio de titulaciones con solución de NaOH 1 molar, y se emplearon cuatro diferentes tiempos de molienda: 5, 15, 30 y 45 minutos, permitiendo variar el pH durante todo el transcurso de la molienda.

Tabla 1. Composición química del mineral de esfalerita.

Mineral	Composición Elemental (% w/w)							
	Zn	S	Fe	Pb	Cu	Ca	Na	Si
Esfalerita	42.24	23.26	34.1	0.010	0.004	0.003	0.001	0.371
Otros elementos 0.011 (% w/w)								

La molienda autógena del mineral de esfalerita en molino inerte, se llevó a cabo bajo el siguiente procedimiento experimental: El molino, conteniendo el mineral de esfalerita y la solución al pH deseado se selló y colocó en una serie de rodillos giratorios, para llevar a cabo el descenso en cascada de las partículas de esfalerita más gruesas sobre el mineral de menor tamaño y así efectuar el proceso de disminución del tamaño de partícula. Al concluir el primer tiempo de molienda, se retiró del molino el volumen total de la pulpa (mineral + agua), para cada tiempo de molienda y pH de reacción se utilizó agua y mineral de esfalerita fresco. Este procedimiento se repitió para cada tiempo y pH de molienda.

La pulpa mineral muestreada en la molienda, se analizó mediante la medición de las variables fisicoquímicas más importantes que participan durante la reacción de oxidación y modificación superficial de esfalerita tales como; pH, conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$), potencial óxido reducción ORP (mV) y concentración de oxígeno disuelto OD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Se analizó además la concentración de zinc, hierro y azufre en la solución después de la molienda, vía espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP). Además, el hierro ferroso en la solución se determinó por volumetría mediante el método descrito en la literatura que consiste en la titulación del Fe^{2+} con permanganato de potasio 0.1 N [11].

La dispersión de partículas de esfalerita contenidas en la pulpa mineral obtenidas en cada tiempo de molienda y para cada valor de pH, se analizó respecto a su valor de potencial zeta ζ (mV), mientras los sólidos obtenidos se examinaron mediante DRX, FTIR y MEB en conjunto con EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En algunas plantas metalúrgicas la molienda con medios de acero se ha sustituido por la molienda autógena, con el principal objetivo de disminuir la contaminación de las superficies de las partículas minerales con los productos de oxidación de hierro provenientes de los medios de acero de molienda, además, junto a esto, se ha establecido que la molienda autógena permite mejores grados y altas recuperaciones de las especies deseadas más que la molienda convencional ^[10].

3.1 Físicoquímica de la pulpa de molienda

La muestra de pulpa mineral de esfalerita obtenida en cada tiempo de molienda autógena en molino inerte, se caracterizó respecto a sus propiedades fisicoquímicas más significativas, tal como el pH, conductividad eléctrica (κ) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, potencial oxido reducción (ORP) mV, concentración de oxígeno disuelto OD $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y el potencial zeta PTZ (ζ) mV. Los resultados encontrados muestran que independientemente del contacto galvánico entre los sulfuros minerales y el hierro de los medios de molienda, las características fisicoquímicas de la pulpa durante la molienda autógena se modifican continuamente con el incremento del tiempo de molienda.

La presencia y oxidación del sulfuro de zinc en la molienda, influyen decisivamente en el estado químico final de la pulpa, es decir, el sulfuro mineral no sólo se modifica superficialmente así mismo por el efecto de la molienda, sino también altera las propiedades fisicoquímicas de la pulpa, llegando a afectar el éxito de la siguiente etapa del beneficio del mineral.

Se encontró que el pH de la pulpa obtenida durante la molienda autógena de esfalerita en molino inerte, disminuye progresivamente durante la molienda tal como se observa en la figura 1, excepto, para la solución a pH inicial 5. Los iones OH^- presentes en la solución son rápidamente consumidos y adsorbidos en la superficie del mineral de esfalerita, esta adsorción va acompañada con la transferencia de electrones en la interfase sólido – líquido.

Se tiene que a pH inicial 11, el consumo de iones OH^- es más abundante respecto al resto de valores de pH estudiado quedando al final del tiempo de molienda (45 min) una pulpa con un pH de 10.3. Los iones OH^- de la solución son rápidamente consumidos por la superficie de la esfalerita oxidándola y formando complejos superficiales con el hierro (Fe^{3+}).

Se monitoreo la conductividad eléctrica de la pulpa, y se encontró que esta, incrementa con el tiempo de molienda, para el caso de valores de pH inicial 5, 7 y 9, mientras que para el caso de pH mayor a 11, disminuye, en el primer caso es debido al aumento de la concentración de ion azufre y ion ferroso en solución producto de la oxidación de la esfalerita tal como lo muestra la figura 2, mientras que en el segundo caso no obstante aumenta la concentración de ion ferroso y azufre en la solución tal como se observa en la figura 2.

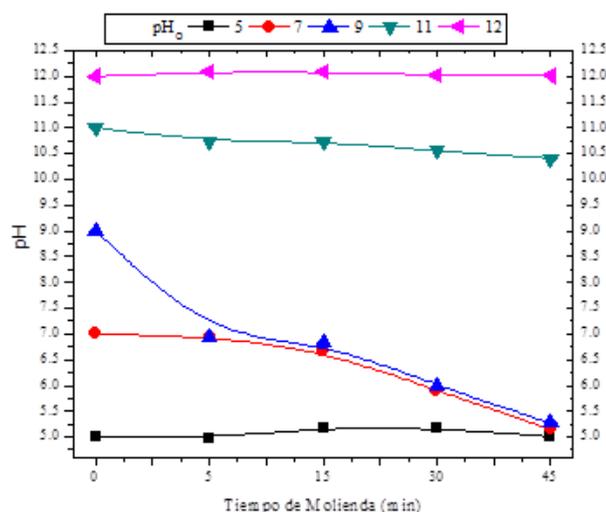


Figura 1. pH Vs. tiempo de molienda de esfalerita en molino inerte.

La disminución de la conductividad eléctrica es causada por el consumo de los iones hidroxilo OH^- los cuales reaccionan con el hierro oxidado formando complejos sólidos y acuosos los cuales pueden llegar a adsorberse a la superficie del mineral de esfalerita, así como permanecer en fase acuosa.

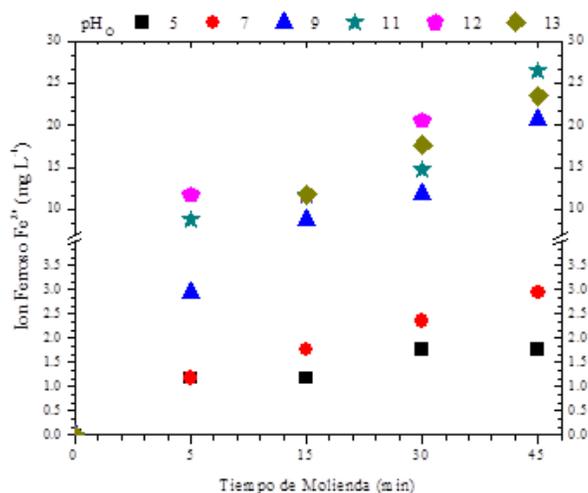


Figura 2. Concentración de ion ferroso Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. Tiempo de molienda de esfalerita en molino inerte.

La oxidación de esfalerita, con el avance tiempo de molienda libera zinc, hierro y azufre a la solución, además, la reacción oxidante de la esfalerita produce electrones, mientras la reducción catódica del oxígeno disuelto los capta disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto (OD) en solución, tal como se encontró en las mediciones de la concentración del OD en la pulpa mineral (ver figura 3). Junto a esto, la continua transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas formadas

durante la molienda de esfalerita, conduce a la disminución del valor positivo del potencial de óxido – reducción (ORP).

Se apreció además, que el valor positivo del ORP disminuye durante la titulación del pH inicial, así se tiene un valor de ORP menos positivo con el incremento del pH. Excepto para la pulpa de molienda obtenida a pH inicial de 9, la figura 4 presenta la variación del ORP de la pulpa obtenida en la molienda autógena de esfalerita en molino inerte para los valores de pH inicial de 5 a 12.

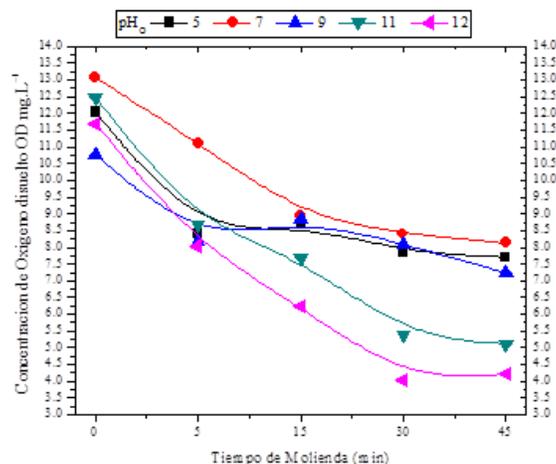


Figura 3. Oxígeno disuelto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Vs. Tiempo de molienda, molino inerte.

Las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte, se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, la figura 5 Muestra las micrografías de las partículas de esfalerita obtenidas a pH 9 y 15 min de molienda.

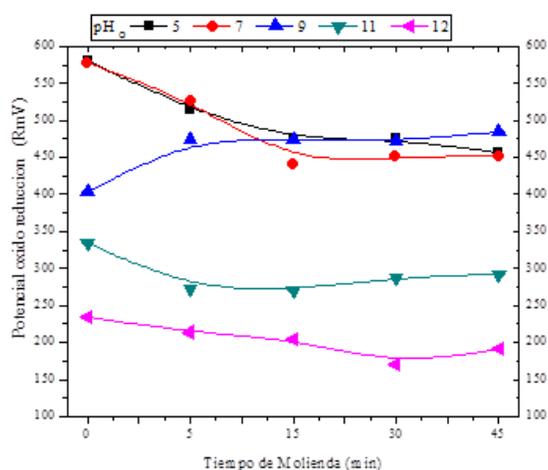
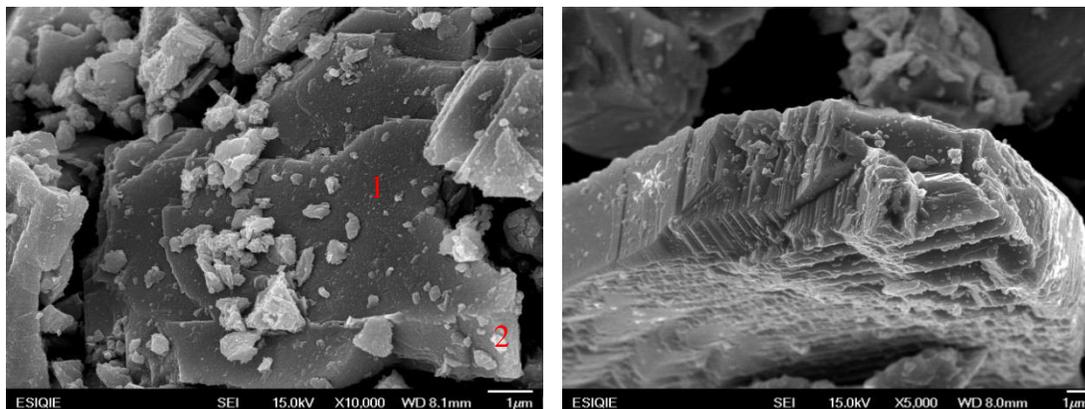


Figura 4. Potencial óxido reducción (RmV) vs. Tiempo de molienda, molino inerte.



PUNTO 1 (%w/w) azufre 26.05; hierro 28.22; zinc 45.73
PUNTO 2 (%w/w) oxígeno 2.31; azufre 25.34; hierro 39.86; zinc 32.49

Figura 5. Micrografías de partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9 y 15 min de molienda.

Estas micrografías muestran no sólo la presencia de los productos de oxidación de hierro, adsorbidos a la superficie, sino además la alteración superficial de la esfalerita (figura derecha) por efecto de la oxidación (liberación de zinc, hierro y azufre a la solución). El cambio en el estado superficial de las partículas de esfalerita a pH inicial 9 y 15 min de molienda, además, repercute directamente en la inversión del valor y la magnitud del potencial zeta de las partículas de esfalerita, tal como lo muestra la figura 6, la cual presenta el comportamiento del potencial zeta (ζ) mV en función del pH a diversos tiempos de molienda autógena en molino inerte. De la figura 6 se aprecia además que generalmente el ζ de la esfalerita exhibe valores de ζ positivos, excepto a pH inicial 5 donde en todos los tiempos de molienda las partículas tienen un ζ negativo.

Los análisis por DRX confirmaron la presencia de esfalerita tal como se aprecia en la figura 7; sin embargo, mediante esta técnica no fue posible detectar alguna otra fase presente, por tal razón todas las partículas de esfalerita obtenidas en cada pH inicial y tiempo de molienda, se caracterizaron, mediante FTIR. La figura 8 muestra los espectros de IR de las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte a pH 9 y tiempos de molienda 5, 15, 30 y 45 min cabe recordar tal como se observó en la figura 6 que a pH 9 y 15 min de molienda el ζ de la esfalerita invierte su valor y magnitud, esto se debe a la oxidación y alteración superficial de las partículas de esfalerita, tal como se mostró anteriormente en los análisis por microscopía.

La inversión de la potencial zeta de las partículas de esfalerita, está relacionado con la disminución de la intensidad de las múltiples bandas de absorción del espectro de IR a 15 minutos de molienda encontradas en la sección espectral correspondiente a los sulfatos, en alrededor de 1030 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} , la presencia de cuatro bandas de absorción se caracteriza por un complejo bidentado con el sulfato el cual se coordina principalmente con el hierro.

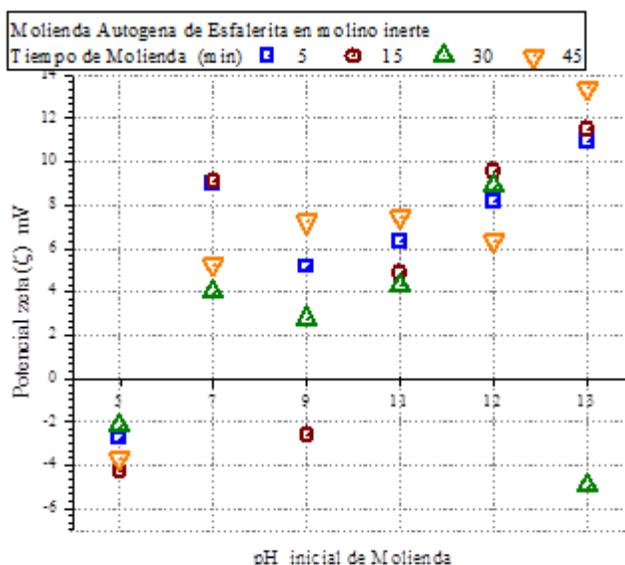


Figura 6. Potencial zeta (ζ) mV vs. pH inicial de molienda para diferentes tiempos de molienda.

La figura 8, además, muestra que sobre la superficie de la esfalerita se encuentra una variedad de fases nucleadas o bien precipitadas. El débil pico de absorción en 477 cm^{-1} se asigna al grupo Fe – O de la especie sólida lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ [12], mientras, la fuerte y ancha banda de absorción en 546 cm^{-1} corresponde al grupo Fe – O, de la akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$, además, se observa un fuerte pico de absorción en 696 cm^{-1} del enlace Fe – O, presente en los oxi hidrox sulfatos de hierro [12].

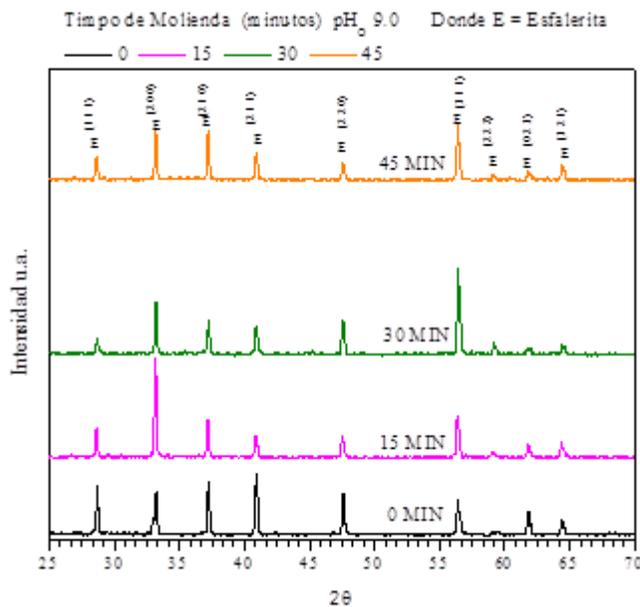


Figura 7. Difracción de rayos x de las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena a pH inicial 9 y durante 5, 15, 30 y 45 minutos.

Por otra parte, la reacción atmosférica del CO_2 con la solución de la pulpa permite la formación de ion bicarbonato, el cual reacciona con la superficie de la esfalerita formando complejos tipo carbonato con bandas de absorción en 1447 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} y 1506 cm^{-1} . La escisión de la banda principal de la molécula típica del ion carbonato se caracteriza por un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie del mineral de esfalerita. La presencia de especies carbonatadas puede estar influenciada por las paredes del molino inerte fabricado de material polimérico, el cual puede actuar como precursor en la formación de carbonatos provenientes del CO_2 atmosférico.

Este complejo implica la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita FeCO_3 , identificada con la banda de absorción en 755 cm^{-1} . Por otra parte, la banda de absorción en 834 cm^{-1} , presente sólo en tiempos de 30 y 45 minutos de molienda, se atribuye al modo de vibración del grupo $\text{Fe} - \text{O}$ de la fase goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Inclusive los espectros de IR de la esfalerita obtenidos en la molienda autógena en molino inerte presentan la banda de absorción ν_1 en 914 cm^{-1} del sulfato, anteriormente suprimida, indicando que la simetría del sulfato se ve reducida por su coordinación con cationes [13, 14].

La banda de absorción en 1380 cm^{-1} muestra la quimisorción del oxígeno al azufre superficial de la esfalerita $\text{S} = \text{O}$, mientras que la banda en 1623 cm^{-1} , indica la presencia de moléculas de agua absorbidas a las partículas de mineral.

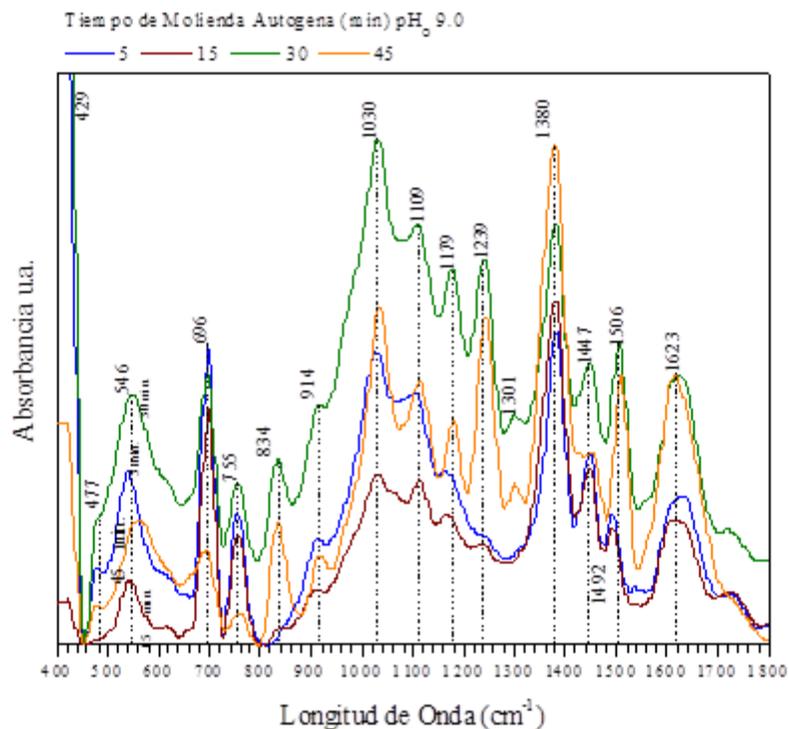


Figura 8. Espectros de infrarrojo (FTIR) de la esfalerita obtenida durante molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9.0 con tiempos de 5, 15, 30 y 45 minutos.

4. CONCLUSIONES

La reacción oxidante de la esfalerita durante la molienda autógena en molino inerte, altera tanto las propiedades fisicoquímicas de la pulpa como la superficie del mineral, causando incluso en algunos tiempos de molienda la inversión del valor y magnitud del potencial zeta de la esfalerita. La presencia de zinc, hierro y azufre en la solución de la pulpa mineral es consecuencia de la oxidación y liberación de estas especies de la superficie del mineral a la solución de la pulpa. aunque se evita el contacto galvánico durante la molienda, la superficie del mineral de esfalerita se modifica por efecto de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro del propio mineral, provocando la alteración superficial de las partículas de esfalerita, principalmente por la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro en sitios activos u oxidados, donde se presenta la ruptura de los enlaces superficiales Fe – S y S –S propiciando el crecimiento de oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita γ – FeOOH, oxi hidroxí sulfatos de hierro Fe(OH)SO₄ y complejos de hierro coordinados con el sulfato en forma mono y bidentada, especies identificadas mediante espectroscopía de infrarrojo.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Murphy, R. and D.R. Strongin: Surface Science Reports, 2009, vol. 64(1), pp. 1-45.
- [2]. Schaufuß, A.G., et al.: Surface Science, 1998, vol. 411(3), pp. 321-328.
- [3]. Schaufuß, A.G., et al.: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, vol. 96(1–3) pp. 69-82.
- [4]. Sasaki, K.: Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, vol. 58(21), pp. 4649-4655.
- [5]. Huang, G. and S. Grano: Minerals Engineering, 2005, vol. 18(12), pp. 1152-1163.
- [6]. Peng, Y.G., Stephen: International Journal of Mineral Processing, 2010, vol. 97(1–4) pp. 1-6.
- [7]. Peng, Y. and S. Grano: Electrochimica Acta, 2010. vol. 55(19), pp. 5470-5477.
- [8]. Ye, X., et al: Powder Technology, 2010. vol. 203(2) pp. 133-147.
- [9]. Adam, K., K.A. Natarajan, and I. Iwasaki: International Journal of Mineral Processing, 1984, vol. 12(1–3): p. 39-54.
- [10]. Forssberg, E., S. Sundberg, and Z. Hongxin: Mineral Processing, 1988. vol. 22(1–4) pp. 183-192.
- [11]. Israel, V.A.: Quantitative Chemical Analysis, Longman Scientific and technical, 1989.
- [12]. Michael Descostes, C., Beaucaire, Florence Mercie, Sebastien Savaoy, Joachim Sow and Pierpaolo Zuddas: Bull. Soc. géol. France, 2002 vol. 173(3), pp, 265 - 270.
- [13]. Caldeira, C.L., et al: International Journal of Mineral Processing, 2003, vol. 72(1–4) pp. 373-386.
- [14]. Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd ed. Wiley, New York, 1978.

II.2-LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DEL POLVO GENERADO POR LA MOLIENDA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS

Mirna Alejandra Mesinas Romero*, Isauro Rivera Landero, María Isabel Reyes Valderrama, Eleazar Salinas Rodríguez, Eduardo Cerecedo Sáenz, Juan Hernández Ávila.

isaurorivera@yahoo.es; isareyv@hotmail.com; salinasr@uaeh.edu.mx; jhdezavila@hotmail.com

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, 42184, Hgo. México

*Autor de correspondencia: me132370@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de cobre desde minerales oxidados caracterizándose por ser un proceso agresivo con el entorno natural; por lo que en este trabajo se propone el uso del tiosulfato como agente lixivante para el cobre ya que este tiene la característica fundamental de impactar en menor grado sobre el medio ambiente. A fin de determinar el efecto de las variables de concentración de tiosulfato y de temperatura sobre la velocidad de reacción en la lixiviación de cobre proveniente de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, se llevó a cabo un estudio preliminar cinético utilizando como medio lixivante el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}$, encontrando que bajo las siguientes condiciones experimentales; $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, 5g de muestra, $pH = 10$, 338 K y un tiempo de reacción de 10800 segundos, se obtiene un orden de reacción, $n = 0.18$ y una energía de activación del sistema de $E_a = 24.106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cuyos resultados nos indican un posible control mixto. También se encontró que bajo las condiciones previamente mencionadas se lixivía hasta un 97.35% de cobre en solución.

Palabras Clave: tiosulfatos, circuitos impresos de computadoras, lixiviación, cobre, energía de activación.

ABSTRACT

The acid leaching is the most used process for recovering copper from oxidized ores, and this is characterized by being an aggressive process with environment; so in this paper the use of thiosulfate as a leaching agent for copper is proposed, because it has the fundamental characteristic of a lesser impact on environment. To determine the effect of concentration of thiosulfate and temperature on the reaction rate in the leaching of copper from milling printed circuit boards of computers, it was conducted a preliminary kinetic study using as leaching medium $O_2-S_2O_3^{2-}$, determining so that under that the following experimental conditions: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, 5g sample, $pH = 10$, 338 K and a reaction time 10800 seconds, we obtained an order of reaction, $n=0.18$ and an energy of activation of $E_a = 24,106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which indicate a mixed control of reaction. We

also found that under these conditions previously mentioned it was possible is leached up to 97.35% copper in solution.

Keywords: thiosulfates, computer printed circuit boards, leaching, copper, activation energy

1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de cobre a partir de placas de circuitos impresos de computadoras es un tema de gran interés económico al ser uno de los metales de mayor abundancia presente en este tipo de desechos [1], [2]; otro factor que hace que la recuperación de cobre a partir de estos residuos sea interesante es su grado de pureza que en muchos casos es superior al encontrado en los minerales [3] [4].

Las placas de circuitos impresos de computadoras, son consideradas la base de la industria electrónica, y son parte esencial de casi todos los productos electrónicos y con el rápido desarrollo de la tecnología y de la sociedad se exige un mayor rendimiento y requisitos en la demanda de estos equipos y dispositivos reemplazándolos cada vez con mayor frecuencia, generándose grandes cantidades de basura electrónica [2].

Por tal motivo, se ha sugerido una revisión desde el punto de vista sustentable de las placas de circuitos impresos de computadoras debido a la presencia casi omnipresente de estas [5], previamente la UNEP [6] realizó múltiples estudios encontrando que la electrónica moderna puede contener hasta 60 diferentes elementos; de los cuales muchos son valiosos, algunos son peligrosos y/o pueden ser ambos, en este contexto la mezcla más compleja de sustancias normalmente está presente en las placas de circuitos impresos de computadoras.

Como tema importante se ha propuesto el reciclaje de las placas de circuitos impresos de computadoras no sólo desde el punto de vista del tratamiento de desechos sino como una oportunidad para recuperar materiales valiosos, ya que la pureza de los metales presentes es hasta 10 veces más alta que la contenida en los minerales [4]; la cantidad de estos asciende a un 8% o más de todos los residuos sólidos urbanos municipales [7] y tomando en cuenta que la producción en masa de los dispositivos eléctricos y electrónicos requieren grandes cantidades de recursos no renovables, incluyendo metales preciosos, es importante proponer el desarrollo de nuevas y eficaces maneras de reciclar de estos residuos [8].

No obstante, se debe tener en cuenta que los circuitos impresos varían considerablemente con el año, el origen de procedencia y el fabricante; puesto que hasta ahora, no hay una composición promedio en cuanto a los valores dados para la chatarra electrónica, incluso los valores típicos promedio mencionados sólo representan la muestra de una fracción de desechos de un determinado año y fabricante [9].

En los últimos 20 años se ha propuesto el uso del tiosulfato para la lixiviación del oro a partir de minerales o incluso de la chatarra electrónica como una propuesta menos tóxica y con velocidades de lixiviación comparables a las del cianuro, en este contexto se ha utilizado al cobre como agente oxidante en la lixiviación de metales tales como la plata y el oro [10], [11] usando concentraciones moderadas a fin de evitar un alto consumo del reactivo [12], [13] en nuestro caso aprovecharemos este comportamiento para formar la mayor cantidad posible del complejo tiosulfato de cobre.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo con polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras cuya materia prima fue adquirida a través de la empresa mexicana CVR, S.A de C.V, la cual se encarga de procesar este tipo de desechos electrónicos.

La caracterización del cobre a partir de la molienda de circuitos impresos de computadoras se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido MEB-EDS, Jeol JSM-6300; conjuntamente se caracterizó en un equipo de Difracción de Rayos X Equinox 2000 y para indexar los difractogramas se utilizó el programa MATCH versión 1.1 al cual están acopladas las tarjetas PDF.

Con el fin de analizar el contenido de cobre fue necesario disolver 0.1 g de muestra en una solución de HNO_3 concentrado, la solución obtenida se decantó en un matraz aforado de 200 mL calibrando con agua destilada, las diluciones y los estándares se prepararon con matrices idénticas y fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Precisely modelo Aanalyst 200.

Los experimentos de lixiviación del cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras se llevaron a cabo en un reactor de 500 mL, sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética marca *Thermo Scientific*. El pH de la solución fue constantemente medido con un pH metro *Dual Star PH/ISE* con electrodo y sonda *ATC* marca *Thermo Orion*.

Para este estudio se utilizó agua destilada y 5g de muestra previamente tamizada y acotada a la malla 50 (270 μm) de acuerdo a la serie de Tyler, así como 0.5 M de tiosulfato de sodio pentahidratato marca *J.T. Baker* y 1 atm de presión de oxígeno inyectado a la solución, el pH se mantuvo constante agregando al reactor una solución 2M de NaOH. Las alícuotas se tomaron a intervalos de tiempo prefijados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se muestra una imagen general del polvo de cobre obtenido de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, este polvo de cobre fue tamizado y acotado a diferentes mallas, eligiendo la malla 50 como la más adecuada para los trabajos de lixiviación posteriores, debido a la buena uniformidad que presentan las partículas respecto al resto de las mallas utilizadas, mientras que en la figura 2, se muestra la micrografía referente a la malla 50 en la que podemos observar la morfología y tamaño de las partículas, así como la presencia de partes brillosas, las cuales corresponden a la fracción plástica de las placas de circuitos impresos de computadoras.



Figura 1. Polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

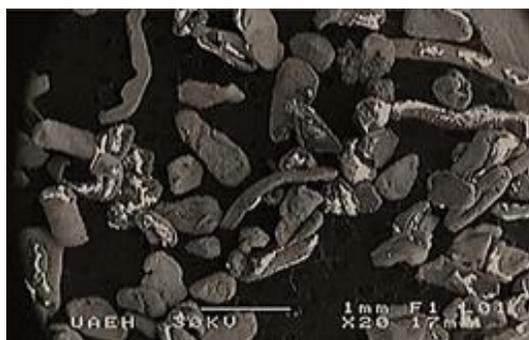


Figura 2. Micrografía general de la malla 50 (270 μm).

En la figura 3, se muestra el espectro general de EDS realizado al polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras en el se puede ver la presencia del cobre en contenido mayoritario, así como de otros metales y algunos no metales presentes en la composición típica de este tipo de residuos; además del microanálisis realizado a la muestra de estudio el cual se presenta en la tabla 1, se realizó la digestión de la muestra original tal como se describe en la sección experimental y se encontró que se tiene un 71.96% de cobre presente en nuestra materia prima; mientras que, en la figura 4, se presenta el espectro de difracción de rayos X (DRX) del polvo de estudio, en el que se observan 3 picos característicos del cobre los cuales se indexan satisfactoriamente con la ficha PDF [00-003-1005] que corresponde al cobre.

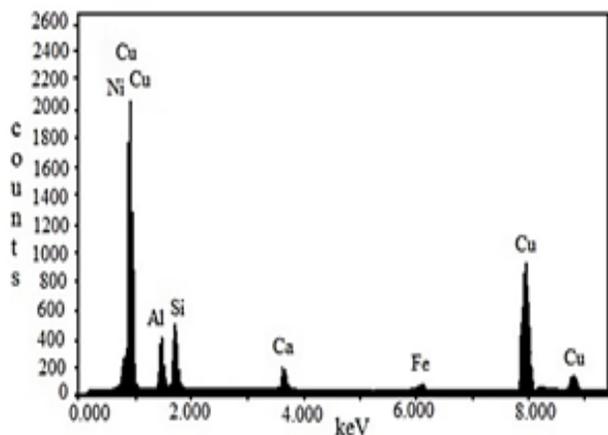


Figura 3. Espectro EDS realizado a una muestra de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras.

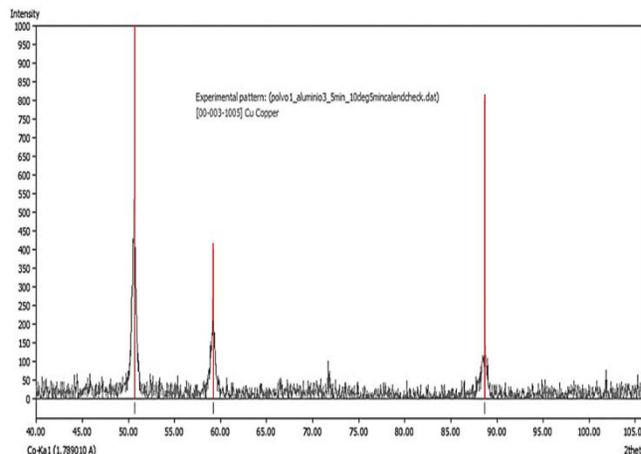


Figura 4. Difractograma de rayos X.

Tabla 1. Microanálisis correspondiente a la figura 3.

Proza Correction Acc. Volt.+AD0-30 kV Take-off					
Angle = 42.73 deg Number of Iterations = 5					
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt%	Wt%Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6018	1.065	45.99	64.74	1.02
Ni-K	0.0006	0.993	0.1	0.34	0.18
Fe-K	0.0052	0.879	0.38	0.47	0.15
Al-K	0.0346	4.020	23.19	14.26	0.29
Si-K	0.0499	3.280	26.05	16.35	0.43
Ca-K	0.032	1.193	4.29	3.84	0.23
Total			100.00	100.00	

3.1 Lixiviación dinámica básica (medio O_2 - $S_2O_3^{2-}$)

Para la elección de un modelo cinético y para determinar la etapa controlante que describa el proceso de disolución del cobre, múltiples experimentos se llevaron a cabo, encontrando que en repetidas ocasiones los resultados se ajustaron al modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión, X , que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada (ec.1):

$$X = \frac{Xt}{X\tau} \quad (1)$$

donde X es la fracción de cobre que ha reaccionado, Xt es la cantidad de cobre en la solución a cualquier tiempo t y $X\tau$ es la cantidad de cobre al final de la reacción.

3.2 Efecto concentración de $[S_2O_3^{2-}]$

El efecto de la concentración de tiosulfatos se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $T = 318 \text{ K}$, 500 mL , 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $\text{pH}=10$, masa de la muestra 5 g , 10800 segundos y variando la concentración de tiosulfatos en un rango de $[0.1\text{M}-0.5\text{M}]$. La figura 5, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluado para las concentraciones de tiosulfato estudiadas usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo [10]. Las líneas rectas cuyas pendientes representan las constantes de velocidad experimental (K_{exp}) fueron evaluadas y se obtuvo un orden de reacción cercano a cero lo que indica que las velocidades obtenidas están determinadas por algún factor diferente de la concentración de reactivos [11]. En este contexto, se encontró que la máxima recuperación de cobre fue de 97.35% a una concentración de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[S_2O_3^{2-}]$.

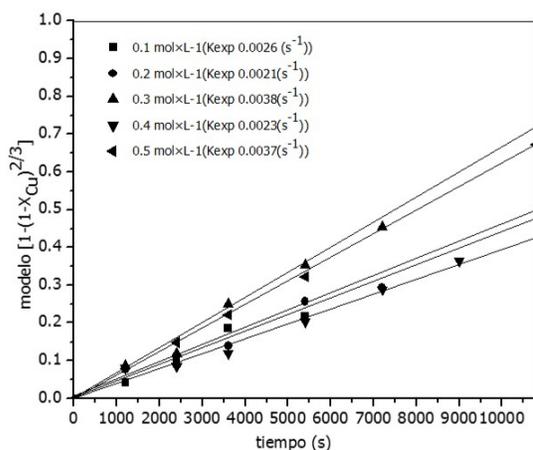


Figura 5. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de tiosulfatos.

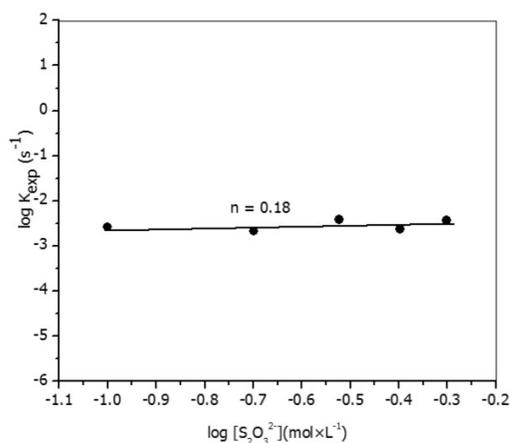


Figura 6. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de $[S_2O_3^{2-}]$ (orden de reacción).

3.3 Efecto de la temperatura

Este efecto se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2}=1 \text{ atm}$, $pH=10$, 5g de muestra y variando la temperatura en un rango de 289K-318K. La figura 7, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluando para cada temperatura estudiada usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo; en esta figura, se muestra el efecto de la variable evaluada sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre, notándose el incremento de las constantes experimentales con el aumento de la misma indicativo de la dependencia de la velocidad de reacción con esta variable. [11], [12], [13], [14].

Al hacer la representación gráfica de los valores de $\ln k_{exp}$ frente al recíproco de la temperatura se obtiene una recta de pendiente negativa la cual permite determinar la energía de activación, E_a , del sistema, que se calcula de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ec.2).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

La representación gráfica se muestra en la figura 8, encontrando que la energía de activación calculada en el rango de temperaturas evaluadas es, $E_{a289-318K} = 24.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor indica un posible control mixto del sistema para la lixiviación del cobre, es decir, la reacción química y el transporte de materia ocurren a velocidades comparables, sin embargo, será necesario evaluar que sucede con esta variable a mayores temperaturas.

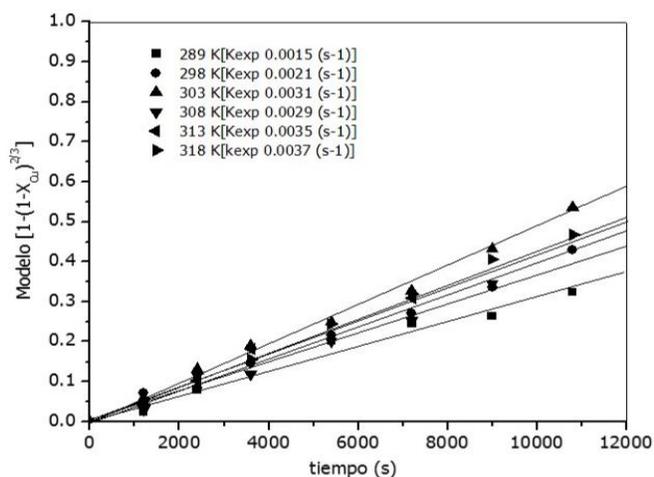


Figura 7. Lixiviación de cobre.
Efecto de la temperatura.

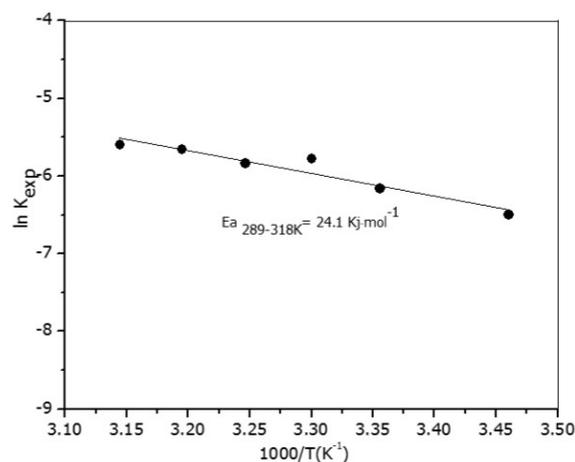


Figura 8. Lixiviación de cobre. Efecto de la temperatura (energía de

4. CONCLUSIONES

La caracterización llevada a cabo al polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras revela que el cobre es el elemento metálico presente mayoritariamente. El análisis químico realizado a la muestra original revela un 71.96% de cobre presente en la materia prima de estudio.

El orden de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfatos fue de $n = 0.18$ mostrando una mínima dependencia de la velocidad de reacción con el reactivo de estudio esto debido a la presencia del oxígeno en el sistema el cual actúa como el principal oxidante del cobre y de ahí que el reactivo tenga un pobre efecto sobre la velocidad de lixiviación del cobre.

La energía de activación calculada en el rango de temperaturas estudiadas de 289-318 K fue de $E_a = 24.106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, este valor es indicativo de un posible control mixto del sistema, sin embargo, será necesario estudiar este efecto a mayores temperaturas y también evaluar el efecto de la presión parcial de oxígeno y de la velocidad de agitación afín de corroborar que estas variables surtan algún efecto sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre. Se encontró que bajo ciertas condiciones experimentales de estudio tal como: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.5\text{M}$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 10$, 5g de muestra, 338 K y un $t = 10800$ segundos, es posible lixiviar hasta un 97.35% de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de apoyo 370508, al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A de C.V, quién proporcionó el polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Yildirim, O. Jude A y P. T. Williams: Waste Biomass Valor, 2015, vol. 6, pp. 959-965.
- [2] Y. Zhou y K. Qiu: Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 175, pp. 823-828.
- [3] Y. F. Guimarães, I. D. Santos y A. J. Dutra: Hydrometallurgy, 2014, vol. 149, pp. 63-70.
- [4] K. Huang, J. Guo y Z. Xu: Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 164, pp. 399-408.
- [5] A. C. Marques, J.-M. Cabrera y C. d. F. Malfatti: Journal of Environmental Management, 2013, pp. 298-306.
- [6] UNEP, «Recycling – From E-Waste to Resources, Final report,» 2009.
- [7] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann y H. Böni: Environmental Impact Assessment Review, 2005, vol. 25, pp. 436– 458.
- [8] J. Szalatkiewicz: Pollution Journal Environmental Stud. 2014, vol. 23, pp. 2365-2369.
- [9] J. Cui y L. Zhang: Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 158, pp. 228-256.
- [10] I. Rivera, P. F, A. Roca y M. Cruell.: Hydrometallurgy, 2015, vol. 156, pp. 63-70.
- [11] A. Akcil, C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin y A. Tuncuk: Waste Management, 2015, vol. 45, pp. 258-271.
- [12] P. Breuer y M. Jeffrey: Minerals Engineering, 2000, vol. 13, pp. 1071-1081.
- [13] M.G.Aylmore y D. Muir: Minerals Engineering, 2001, vol. 14, pp. 135-174.
- [14] Octave Levespiel: Ingeniería de las reacciones químicas, tercera edición, LIMUSA, S.A de C.V. México, D.F. 2013, 566-579.

- [15] S. R. Eleazar, H. Á. Juan, R. L. Isauro, C. S. Eduardo, R. V. M. Isabel, C. C. Manuel y R. M. Daniel: *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 160, pp. 6-11.
- [16] M. Aylmore y D. Muir: *Minerals Engineering*, 2000, vol. 14, pp. 135-174,.
- [17] C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglió y S. Ubaldini: *Hydrometallurgy*, 1995, vol. 39, pp. 265-276.
- [18] G. Senanayake: *Gold Bulletin*, 2005, vol. 38, pp. 170-179.

II.3-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE LA JAROSITA DE TALIO EN MEDIO CaO

Hernán Islas^{a*}, Francisco Patiño^b, Martín Reyes^a, Mizraim U. Flores^c, Iván A. Reyes^d, Sayra Ordoñez^a.

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca – Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

mar_77_mx@hotmail.com, sayraoh@hotmail.com

^b Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo. Boulevard acceso a Tolcayuca 1009, Ex Hacienda San Javier, C.P. 43860, Tolcayuca, Hidalgo, México.

franpac@infosel.net.mx

^c Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo. Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, C.P. 43642, Tulancingo, Hidalgo, México.

uri_fg@hotmail.com

^d Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Sierra Leona No. 550, Lomas 2da. Sección, C.P. 78210, San Luis Potosí S.L.P. México.

ivanalejandro2001@hotmail.com

* Autor de correspondencia: islas_79hv@yahoo.com.mx

RESUMEN

En éste estudio de descomposición alcalina se empleó una jarosita de talio sintetizada de fórmula $[Tl_{0.86}(H_3O)_{0.14}]Fe_{3.11}(SO_4)_{2.11}(OH)_{6.11}(H_2O)_{0.44}$; de acuerdo a la caracterización utilizada, cuyas partículas son de geometría semiesféricas de un tamaño promedio de 38 μm . Los experimentos de la descomposición se realizaron en medio CaOH y de acuerdo a la curva de descomposición presenta; un periodo inducción, seguido de un periodo de conversión y una zona de estabilidad; indicando que la reacción a terminado al no haber cambios en la concentración de los iones SO_4^{2-} y Tl^+ que se liberan durante la descomposición de la jarosita de talio. Los puntos experimentales en la reacción de descomposición en CaOH, se adaptan preferentemente al modelo de núcleo decreciente de partículas esféricas de tamaño constante, donde la reacción química controla al proceso de descomposición y los productos sólidos de la descomposición total, corresponden a un compuesto amorfo de acuerdo a DRX. Mediante MEB-EDS fueron estudiados sólidos parcialmente descompuestos; presentando un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y una capa de ceniza.

Palabras clave: Jarosita de talio, descomposición, modelo, alcalina, reacción.

ABSTRACT

In this study of the decomposition alkaline was used one thallium jarosite synthesized of formula $[Tl_{0.86}(H_3O)_{0.14}]Fe_{3.11}(SO_4)_{2.11}(OH)_{6.11}(H_2O)_{0.44}$; according to the characterization used, whose particles are hemispherical geometry an average size of 38 μm . The decomposition experiments were performed in CaOH medium and according to the decomposition curve presented; one induction period followed by a period of conversion and stability zone; indicating that the reaction ended no change in the concentration of SO_4^{2-} and Tl^+ ions that are released during the decomposition of jarosite thallium. Experimental points in the decomposition reaction CaOH, are preferably adapted to model decreasing

core of spherical particles of constant size, where the chemical reaction controls the process of decomposition and solid products of total decomposition, correspond to an amorphous compound of according to XRD. By SEM-EDS they were studied partially decomposed solids; presenting a core has not reacted, a front reaction and layer of ash.

Keywords: Thallium jarosite, decomposition, model, alkaline, reaction.

1. INTRODUCCIÓN

El talio (Tl) es considerado un metal más tóxico para los humanos en comparación con el mercurio (Hg), cadmio (Cd) y Plomo (Pb) [1]. La solubilidad de los compuestos de talio es relativamente alta, de manera que el talio monovalente es transportado fácilmente a través de rutas acuosas en el medio ambiente [2].

En la mayoría de los concentrados minerales de cinc, el talio se encuentra en cantidades trazas que van desde 20 a 100 ppm, el cual es considerado una impureza indeseable en los circuitos de procesamiento hidrometalúrgicos del cinc (Zn), debido a que puede co-precipitar en la electrolisis y contaminarlo, además de ser un elemento químico (Tl) nocivo inclusive a concentraciones bajas [3,4].

El proceso de nucleación y crecimiento de partículas de jarosita se emplea en la hidrometalurgia del cinc, como un medio de precipitación del hierro, metales alcalinos como el talio y iones sulfatos, en un compuesto fácilmente de filtrar, de fórmula general: $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, donde M puede ser: Tl^+ , H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , $\frac{1}{2} Pb^{2+}$ y $\frac{1}{2} Hg^{2+}$. Sin embargo, poco se sabe del comportamiento que puedan presentar este tipo de compuestos en medios alcalinos [3,4 y 5].

Este compuesto se puede considerar como un residuo industrial potencialmente peligroso, el cual es contenido en lugares abiertos expuesto directamente a los agentes atmosféricos, estas condiciones pueden influir en la descomposición de la jarosita y liberación de elementos tóxicos contenidos en ella hacia el ambiente.

El trabajo de investigación realizado permitió dilucidar la estabilidad del talio durante la descomposición alcalina de los precipitados sólidos de una jarosita de talio obtenidos sintéticamente en laboratorio. El estudio de la descomposición, se basó en trabajos previos correspondientes en la naturaleza de la reacción y sus expresiones cinéticas en compuestos tipo jarosita argentíferas [6,7,8 y 9], así como también en la movilidad de metales tóxicos como el arsénico de sólidos tipo jarosita mediante el estudio de la cinética de descomposición de la jarosita con arsénico en medio alcalino de NaOH y $Ca(OH)_2$ [10,11 y 12], estableciendo el modelo cinético que mejor se ajusta a la descomposición de la jarosita de talio y la etapa controlante que describe dicho proceso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Naturaleza de la reacción de descomposición en medio CaO de la jarosita de Talio

Las condiciones y la metodología empleadas en el estudio de la naturaleza de descomposición en medio alcalino, se basó en trabajos realizados por Patiño y Col. ^(8, 10 y 11) y Reyes y Col. ⁽¹²⁾.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de medio litro, montado sobre una parrilla de calentamiento equipada con un controlador de temperatura y agitación magnética y para el monitoreo de la reacción un sistema de medición de pH, como se muestra en el esquema de la figura 1.



Figura 1. Esquema del equipo empleado en el estudio de descomposición de la jarosita de talio en medio CaO (pH 12.25, 30 °C, 650 rpm).

El procedimiento experimental de la descomposición alcalina de la jarosita de talio sintética, consistió en agregar al reactor 0.2 g del producto previamente sintetizado con un diámetro de partícula de 38 μm a una disolución 1.0 g L^{-1} [CaO] (pH 12.25), a 30 °C y 650 rpm. Durante el desarrollo de la reacción se toman alícuotas de 5 ml a distintos tiempos, para determinar por ICP las concentraciones del ion SO_4^- y TI^+ en la solución. Los sólidos residuales fueron caracterizados por DRX, SEM y EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de Talio en medio CaO

La naturaleza de la reacción de la jarosita de talio sintética, consistió en descomponer el producto obtenido en medio CaO. La reacción fue monitoreada en distintos intervalos de tiempo, con la finalidad de establecer el modelo cinético que mejor se ajuste al proceso y determinar la etapa controlante que describa la reacción de descomposición.

3.1.1 Modelo cinético

Para la determinación del modelo cinético que describe la reacción, se realizaron experimentos de descomposición parcial de las partículas de jarosita de talio, los sólidos fueron caracterizados por MEB-EDS (microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 6701F), la imagen de la figura 2 muestra el perfil de reacción de la partícula, en la cual se observa un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de ceniza, por donde los iones (TI^+ y SO_4^{2-}) difunden hacia la solución, como se muestra en los análisis puntuales por EDS del halo de cenizas y del núcleo presentes en la figura 3. Los elementos Au (oro) y C (carbono) corresponden al modo de preparación de la muestra para su estudio por MEB-EDS.

En base a estos resultados del comportamiento real de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, el modelo de núcleo sin reaccionar es el que mejor lo describe.

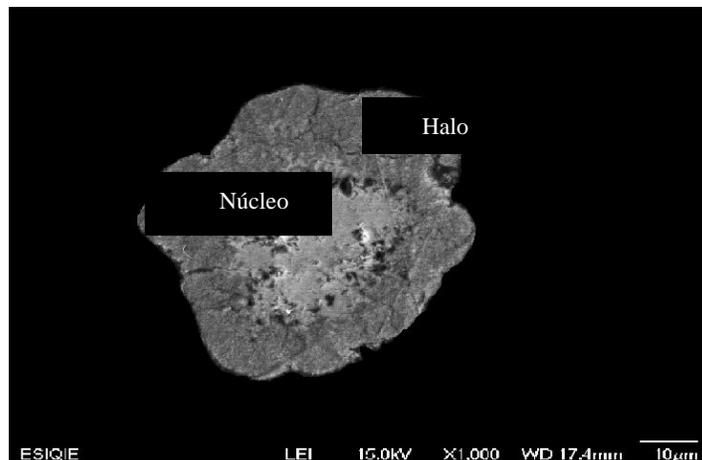


Figura 2. Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio CaO (pH 12.25, 30 °C, 650 rpm y 40 min de reacción).

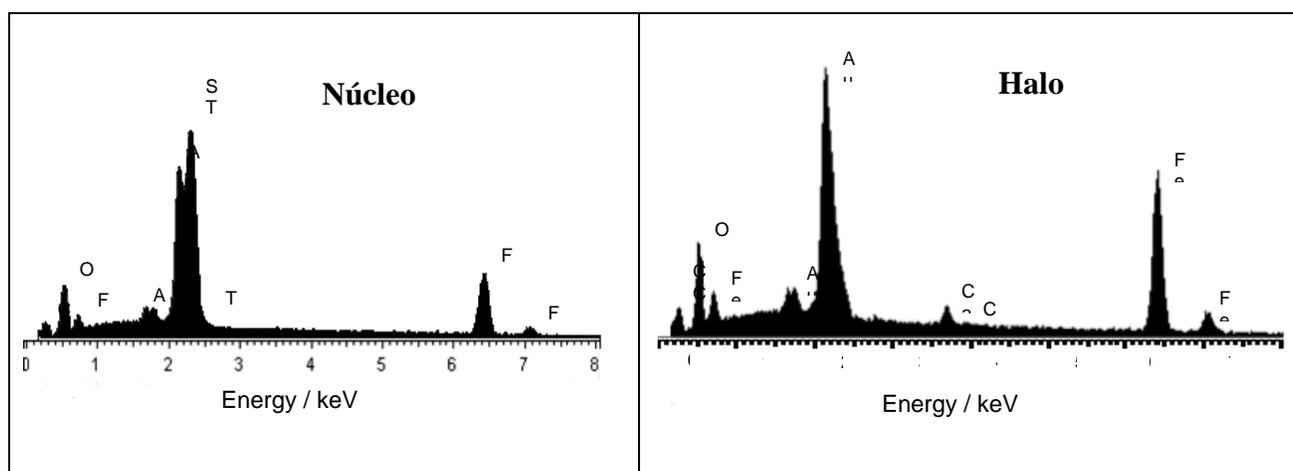


Figura 3. Análisis puntuales de EDS correspondientes al núcleo y halo de la partícula de jarosita parcialmente descompuesta.

La difusión de los elementos talio (Tl) y azufre (S) de forma iónica en la reacción de descomposición también se puede visualizar a través de un mapeo realizado a la misma partícula de los elementos que componen la jarosita de talio (S, Tl, Fe, O). En la figura 4 se observa que los elementos Fe y O se encuentran distribuidos en toda el área de la partícula, en cambio los elementos Tl y S solamente se encuentran en el núcleo, ratificando los resultados por EDS correspondiente al núcleo y al halo de la partícula parcialmente descompuesta, cabe mencionar que éstos mismos estudios muestran la presencia del elemento calcio (Ca), el cual proviene del medio de descomposición y sólo se presenta en el área reaccionada (halo).

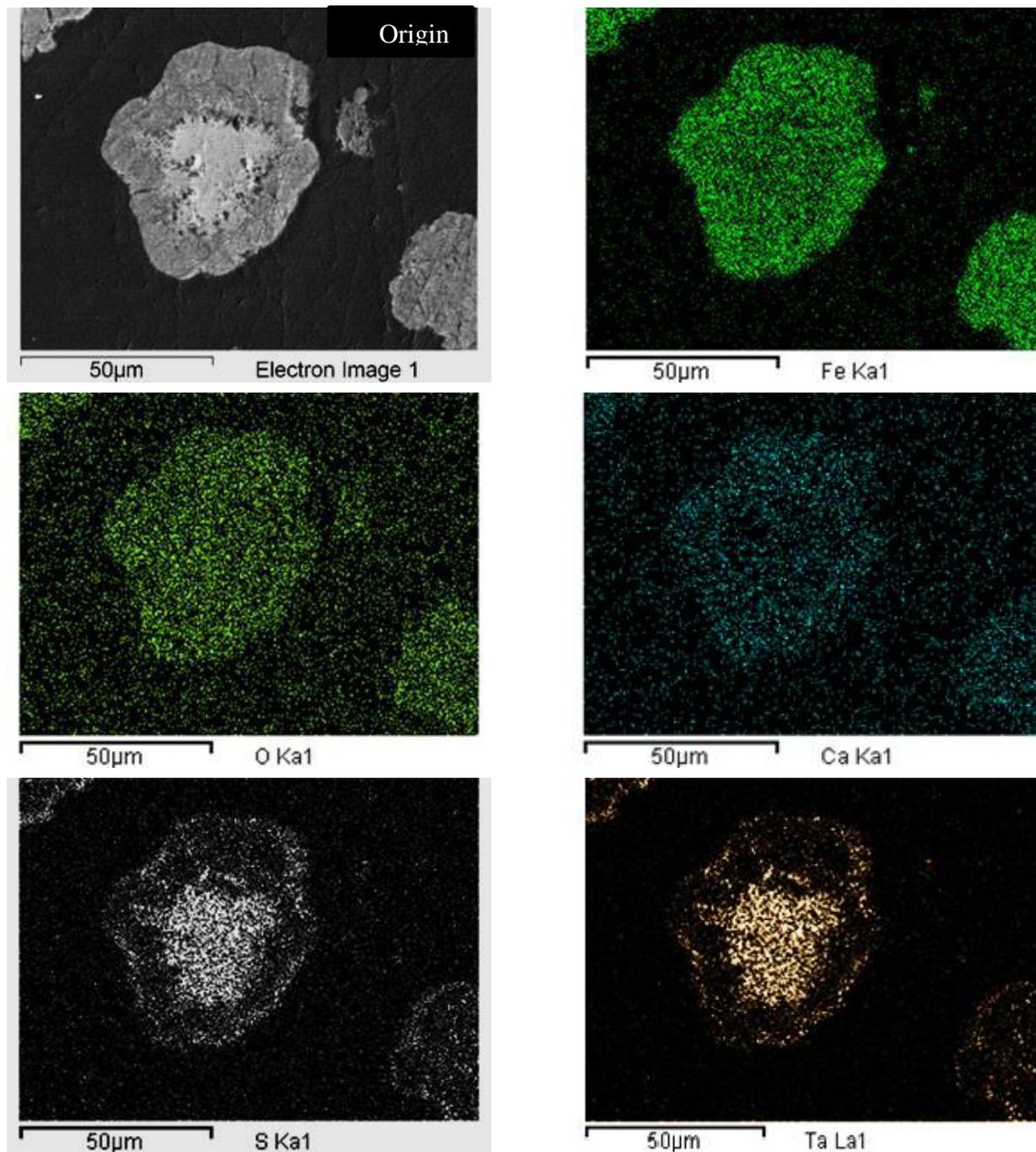


Figura 4. Mapeos de cada elemento (Fe, O, S, Tl y Ca), que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio(original).

3.1.2 Etapa controlante

La determinación de la etapa controlante de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, se realizó a través de la concentración de los iones SO_4^{-2} y Tl^+ en solución, mediante la técnica de espectrometría de acoplamiento inducción acoplado (ICP); empleando un equipo de la marca Perkin

Elmer-Optima 3000-XL. Los resultados se muestran en la tabla 1 y se representan como la fracción reaccionada (X), donde se observa que el ion sulfato y talio difunden del sólido hacia el seno del líquido, cuya concentración se va incrementando conforme la reacción avanza hasta la descomposición total de la jarosita de talio.

Tabla 1. Datos de la fracción de descomposición del ion sulfato (SO_4^{2-}) y talio (Tl^+) a diferentes tiempos de reacción.

Espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP).		
t (min)	$X_{\text{SO}_4^{2-}}$	X_{Tl^+}
0	0	0
1	0.00946329	0.00012792
2	0.01824083	0.00046906
3	0.03149858	0.00449157
4	0.04727073	0.00834352
5	0.05019658	0.01485346
7.5	0.1027247	0.03782301
10	0.15881869	0.06629332
15	0.24417116	0.15584046
20	0.34945598	0.23927566
25	0.44911767	0.34189954
30	0.53826461	0.4519146
35	0.64889824	0.53677119
40	0.77278961	0.61949569
50	0.8802231	0.82559627
60	0.92136783	0.88302016
70	0.94559751	0.91457486
80	0.97897047	0.96730818
100	1	1
120	0.97439883	0.95849561

Con los datos resultantes se realizan las curvas tipo **S** de descomposición del SO_4^{2-} y Tl^+ , como se aprecia en la figura 5, presentando en ambos casos un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y una zona de estabilización de iones sulfato y talio, que indica que la reacción de descomposición ha terminado.

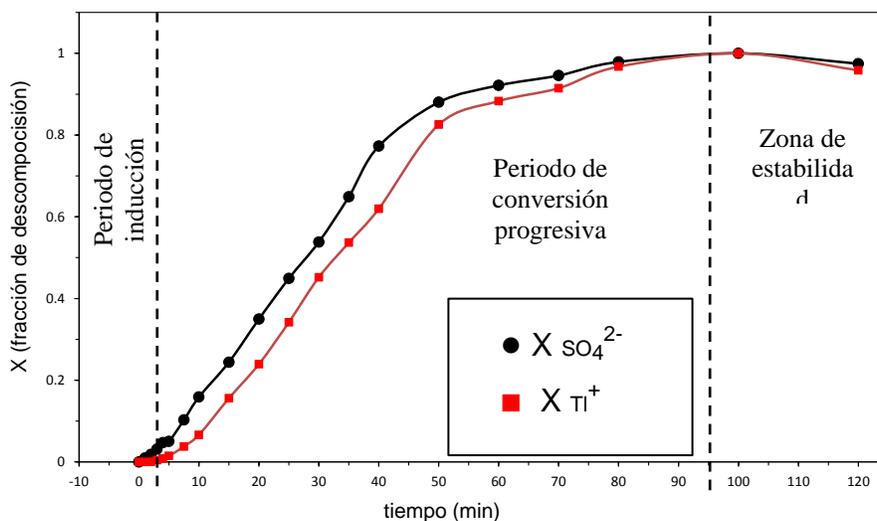


Figura 5. Curva de descomposición en medio CaO 1.0 gL⁻¹, 30 °C, 38 μm de tamaño y 650 rpm, seguido mediante ICP.

Mediante la caracterización de DRX, en la figura 6 se presentan una serie de espectros realizados a sólidos recuperados de distintos tiempos de descomposición (de 0 a 300 min), en donde se observa que las intensidades de reflexión de los planos reticulares de la jarosita de talio inicial van disminuyendo conforme el tiempo de reacción se incrementa hasta desaparecer indicando que la descomposición total se llevó a cabo, dando lugar durante la reacción a la formación de un sólido amorfo probablemente constituido de hidróxido de hierro. Estos sólidos no evolucionan a fases cristalinas incluso para tiempos superiores al término de la reacción. Para éstos análisis se empleó un difractor modelo SIEMENS D-50.

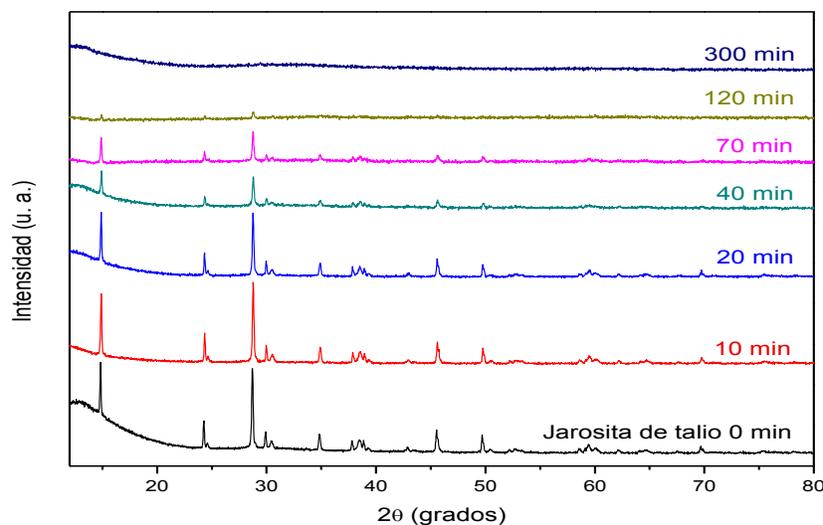


Figura 6. Difractogramas de la jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio CaO 1.0 gL⁻¹.

En la tabla 2 se presentan los resultados generados de la cinética de descomposición; en las columnas correspondientes al control químico y control difusivo, se presentan los resultados de la aplicación de sus ecuaciones, con las que se elaboraron las gráficas de la figuras 7 (control químico y control por transporte), relativas al periodo de conversión progresiva, donde se observa que los puntos experimentales dan por resultado un coeficiente de regresión $R^2 = 0.99$ para el control químico y $R^2 = 0.96$ para el control por transporte, estos valores indican que la velocidad de la reacción después del periodo de inducción está regida por la etapa de control químico.

Tabla 2. Aplicación de los modelos de control químico y control por transporte a los datos experimentales.

t (min)	X_{SO_4}	Control Químico $1 - (1 - X_{SO_4})^{1/3}$	Control por transporte $1 - 3(1 - X_{SO_4})^{2/3} + 2(1 - X_{SO_4})$
3	0.03726052	0.01257771	0.00047062
4	0.05534135	0.01879828	0.00104684
5	0.05815457	0.01977326	0.00115748
7.5	0.11775758	0.04090275	0.00488224
10	0.18012363	0.06405688	0.01178416
15	0.27394813	0.10121486	0.02865956
20	0.3878109	0.15089409	0.06143566
25	0.49293403	0.20257811	0.10648691
30	0.58421402	0.25362581	0.16034866
35	0.69637859	0.32788416	0.25202372
40	0.81991093	0.43528527	0.40346995
50	0.90398223	0.54208605	0.56297999
60	0.95507641	0.64451211	0.71073226
70	0.96866087	0.68472055	0.76447488
80	0.99090913	0.79129391	0.88750704
100	1	1	1

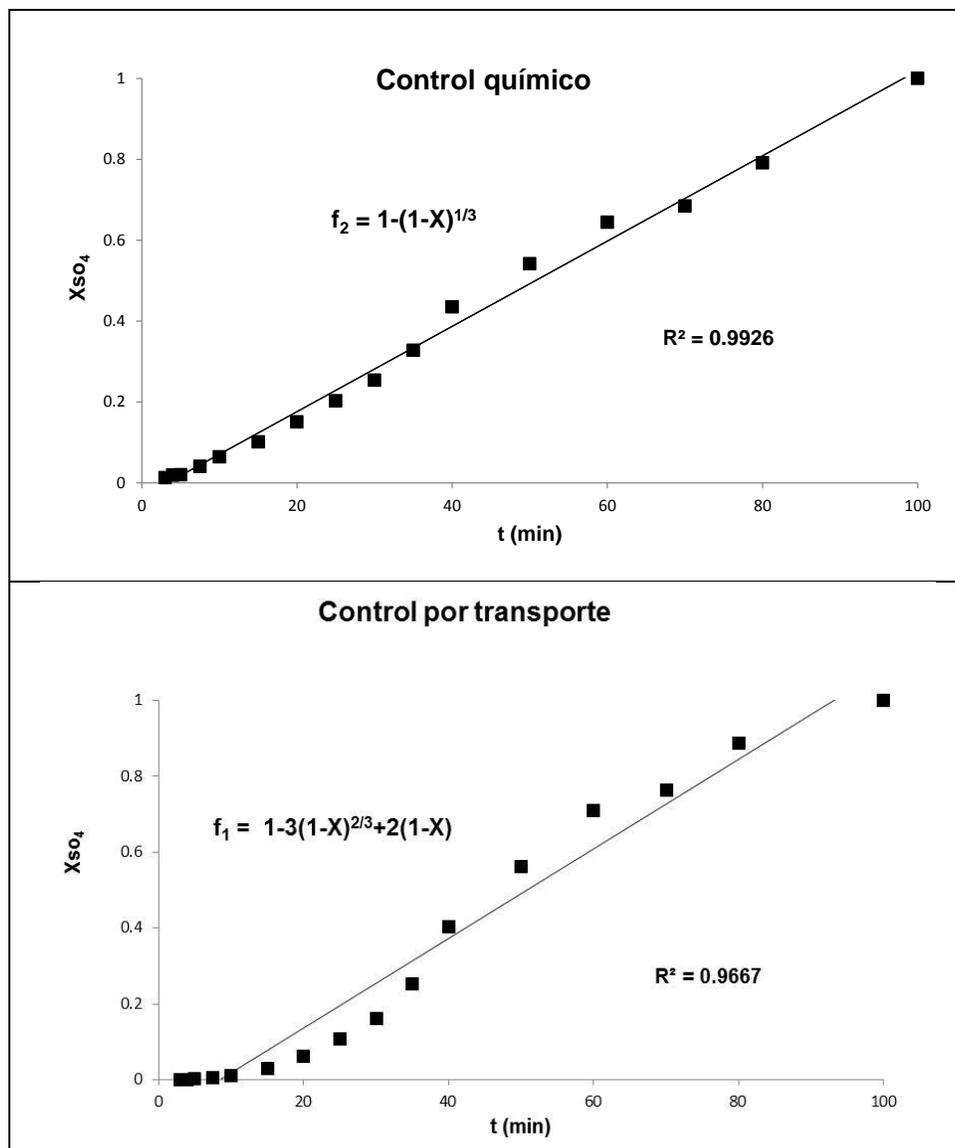


Figura 7. Aplicación de los modelos; control químico y control por transporte para la descomposición de la jarosita de talio, en medio CaO 1.0 gL^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $38 \text{ }\mu\text{m}$ de tamaño y 650 rpm .

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de la naturaleza de la reacción de descomposición en medio CaO indicado en los gráficos, presentan un periodo de inducción, en donde los iones sulfatos y talio se mantiene en niveles insignificantes, seguida de un periodo de conversión progresiva en el cual se lleva a cabo la difusión de estos iones hacia la solución y la formación de subproductos sólidos amorfos, de acuerdo a los resultados por DRX, y finalmente la zona de estabilización, en donde se indica que la reacción de descomposición ha concluido al no haber cambios en la concentración de los iones sulfato y talio en la solución.

Se estableció que el modelo cinético para la descomposición de la jarosita de talio en medio CaO es el modelo de núcleo sin reaccionar, determinado mediante micrografías, mapeos y EDSs, de una partícula parcialmente descompuesta. Se determinó la etapa controlante que describe el proceso de descomposición con los datos experimentales de la concentración de los iones sulfato en solución, indicando que la velocidad de la reacción después del periodo inducción está determinada por etapa de control químico. Por lo tanto, para estudios posteriores de cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio CaO es recomendable utilizar dicho modelo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Cheam: *Water Qual Res J. Can.*, 2001, vol. 36(4), pp. 851-77.
- [2] A. John Peter and T. Viraraghavan: *Environment International*, 2005, vo.31, pp. 493– 501.
- [3] J. Dutrizac: *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, vol. 28B, pp. 765-776.
- [4] J. Dutrizac, S. Chen and S. Beauchemin: *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 79, pp. 138– 153.
- [5] J. Dutrizac and S. Kaiman: *Hidrometallurgy*, 1975, vol. 1, pp. 51-59.
- [6] F. Patiño, A. Arenas, I. Rivera, D. Córdoba, L. Hernández and E. Salinas: *Revista de la Sociedad Química de México*, 2002, vol. 1(46), pp. 67-72.
- [7] F. Patiño, A. Roca, M. Reyes, M. Cruells, I. Rivera and L. Hernández: *J. Mex. Chem. Soc.*, 2010, vol. 54(4), pp. 216-222.
- [8] F. Patiño, I. Reyes, I. Rivera, M. Reyes, J. Hernández and M. Pérez: *J. Mex. Chem. Soc.*, 2011, vol. 55(4), pp. 208-213.
- [9] Roca A., Patiño F., Rivera I., Hernández L., Pérez M., Salinas E. and Reyes M.: *J. Mex. Chem. Soc.*, 2007, vol. 51(2), pp. 47-54.
- [10] F. Patiño, M. Flores, I. Reyes, M. Reyes, J. Hernández, I. Rivera and J. Juárez: *Geochemical Transactions*, 2013, vol. 14:2, pp. 1-9.
- [11] F. Patiño, I. Reyes, M. Flores, T. Pandiyan, A. Roca, M. Reyes and J. Hernández: *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 137, pp. 115–125.
- [12] I. Reyes, F. Patiño, I. Rivera, M. Flores, M. Reyes and J. Hernández: *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, vol. 22, no.12, pp. 2260-2267.

II.4-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE JAROSITA DE MERCURIO EN MEDIO NaOH

Sayra Ordoñez^{a*}, Francisco Patiño^b, Mizraim U. Flores^c, Iván A. Reyes^d, Martín Reyes^a, Hernán Islas^a, Víctor H. Flores^e

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
sayraoh@hotmail.com; mreyes@uaeh.edu.mx; islas_79hv@yahoo.com.mx

^bIngeniería en Energía, UPMH, Hidalgo
fracpac@terra.com.mx; franciscopatinocardona@gmail.com

^cÁrea de Electromecánica Industrial, UTEC, Tulancingo, Hidalgo
mflores@utec-tgo.edu.mx

^dInstituto de Metalurgia, UASLP, San Luis Potosí, México

^dCatedrático CONACYT – Consejo Nacional de Ciencia y tecnología, DF, México.
ivanalejandro2001@hotmail.com

^eEscuela Superior de Zimapán, UAEH, Zimapán, Hidalgo
vicelmaestro@hotmail.com

* Autor de correspondencia: sayraoh@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la naturaleza de la reacción de descomposición en medio alcalino (NaOH) de jarosita de mercurio realizado bajo las siguientes condiciones: 0.05 mol L⁻¹ de NaOH, temperatura de 30 °C (303 K), pH 12.70, d₀ de 38 μm y agitación magnética de 500 rpm, el progreso de la reacción presenta un periodo de inducción, de conversión progresiva y una zona de estabilización. Los resultados obtenidos por MEB-EDS muestran la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas, indicando que la reacción transcurre por la difusión de los iones OH⁻ desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, conjuntamente con la difusión de los iones SO₄²⁻ y Hg²⁺ desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución determinado que el modelo cinético de partícula esférica de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico es apropiado para describir el progreso de la reacción.

Palabras Clave: Jarosita, mercurio, medio alcalino, descomposición, modelo cinético.

ABSTRACT

This paper presents the nature of the decomposition reaction in alkaline medium (NaOH) of mercury jarosite under the following conditions: 0.05 mol L⁻¹ NaOH, 30 °C (303 K) temperature, pH 12.70, d₀ 38 μm and a magnetic stirring of 500 rpm, the reaction's development presents an induction period, a progressive conversion period and a stabilization zone. The results obtained by SEM – EDS show the transversal section of a partially decomposed particle formed by an unreacted core, a reaction front and

an ash halo which indicates that the reaction takes place by OH^- ions diffusion from the solution towards the particle through the ash halo, while the SO_4^{2-} and Hg^{2+} ions diffuse from the unreacted core towards the solution determining that the kinetic model of the spherical particle of constant size and unreacted core with chemical control is appropriate to describe the reaction progress.

Keywords: Jarosite, mercury, alkaline medium, decomposition, kinetic model.

1. INTRODUCCIÓN

El mercurio ha atraído considerable atención como un contaminante grave debido a la capacidad bioacumulativa y toxicidad, causando efectos adversos para la salud de los seres humanos y animales a través de la cadena alimentaria acuática, muchos estados han promulgado leyes y escrito regulaciones con el objetivo de reducir las emisiones de mercurio al aire, tierra y agua [1 - 3]. Diversos métodos han sido estudiados para reducir el mercurio del ambiente como la precipitación, coagulación, reducción, extracción por solvente, separación electroquímica, adsorción y la separación de membrana de intercambio iónico, sin embargo, diversos problemas como la baja capacidad y baja estabilidad térmica hacen el uso de adsorbentes propuestas relativamente ineficiente para la reducción de mercurio [4]. Una tecnología de bajo costo utilizada extensamente en la industria, especialmente en la industria del zinc, es la precipitación de jarosita empleada para eliminar el hierro y otras impurezas metálicas [5,6]. Estos compuestos se representan por la fórmula general $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, donde M es H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$ y $\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$ [7], aunque nueve compuestos de jarosita se pueden sintetizar, solo seis se han encontrado en la naturaleza, siendo las más comunes la jarosita de sodio, potasio, hidronio, también se ha encontrado en la naturaleza jarosita de plata, amonio y plomo, como fases puras se considera jarosita de rubidio, talio y mercurio, ya que pueden sustituir completamente el sitio M [8,9], estos compuestos tipo jarosita han demostrado ser mejor absorbentes para la eliminación de metales peligrosos, diferentes iones pueden ser incorporados en la estructura de jarosita, su precipitación se ha utilizado como un método para concentrar metales en solución y su solubilidad depende del pH, por lo tanto, la disolución de jarosita es de gran importancia cuando se controla la movilidad de los elementos traza adheridos a la estructura [10].

No obstante, la precipitación deliberada de jarosita en los proceso hidrometalúrgicos, genera una gran cantidad de residuos potencialmente peligrosos porque después de su disolución o descomposición, pueden liberarse los metales tóxicos contenidos en estos compuestos en una forma biodisponible en los ecosistemas, por esta razón, es importante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos, distintos estudios se han realizado acerca de la descomposición de compuestos tipo jarosita [11,12], sin embargo, en la literatura son escasos los estudios relacionados con la jarosita de mercurio ($\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y solo describen sus propiedades de formación o posible aparición en la naturaleza [13].

En este trabajo se presenta el estudio de la naturaleza de reacción de jarosita de mercurio en medio hidróxido de sodio (NaOH), para determinar el modelo cinético y la etapa controlante que describe el proceso de descomposición y dilucidar el comportamiento del mercurio contenido en compuestos sintéticos tipo jarosita hacia el medio acuoso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio de naturaleza de reacción se realizó agregando 0.5 gramos de jarosita de mercurio con un diámetro de partícula de 38 μm en medio NaOH 0.05 mol L^{-1} , contenido en un reactor de vidrio de 0.5 L colocado sobre una parrilla de calentamiento manteniendo constante una temperatura de 30 °C (303 K), agitación magnética de 500 rpm y un pH de 12.70, adicionando volúmenes controlados de NaOH 1 mol L^{-1} monitoreado con un pH-metro. Durante el experimento se tomaron muestras de 5 mL a distintos intervalos de tiempo cuantificando el contenido de mercurio y azufre por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para determinar el progreso de la reacción y los sólidos parcialmente reaccionados fueron montados en una probeta epóxica, la cual fue desbastada y recubierta con una capa de Au para que la muestra fuera conductora y examinar la sección transversal de la partícula parcialmente descompuesta, a través de microscopía electrónica de barrido en conjunción con microanálisis de energía dispersiva de rayos X (MEB – EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de jarosita de mercurio en medio NaOH se determinó mediante la naturaleza de reacción, caracterizando por MEB– EDS la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas como se observa en la figura 1a, en el análisis de EDS mostrado en la figura 1b se aprecia el espectro del núcleo sin reaccionar constituido por Hg, S, Fe y O, en cambio, en la figura 1c se observa el espectro del análisis de EDS para el halo de cenizas mostrando los picos de Fe y O, en ambos espectros de EDS la presencia de Au y C se atribuye a la preparación de la muestra. Este análisis indica que el progreso de la reacción se ajusta al modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, donde los iones OH^- difunden desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, mientras los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} se desplazan desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución; considerando este análisis, se indica la siguiente ecuación estequiométrica de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio sintética al interactuar con los iones OH^- del medio alcalino:

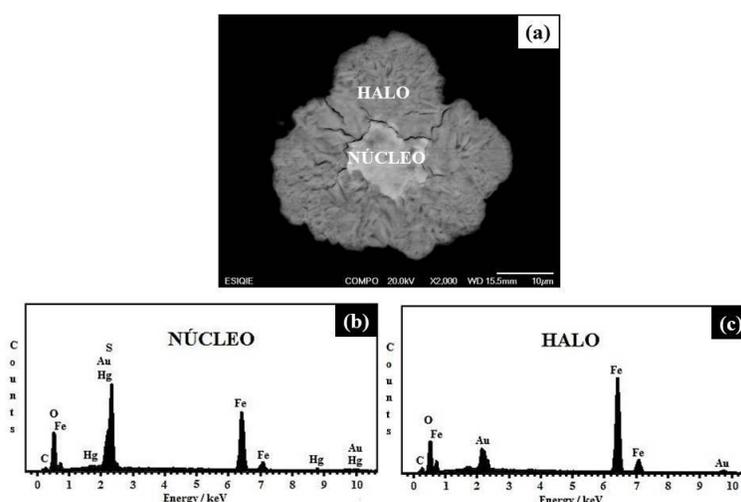
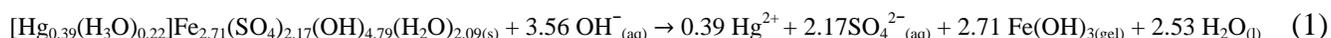


Figura 1. a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de mercurio en medio NaOH, b) EDS del núcleo sin reaccionar, c) EDS del halo de cenizas.

Así mismo, fue realizado un análisis de los iones liberados a la solución alcalina, en la tabla 1 se muestran los resultados y la representación gráfica se aprecia en la figura 2, donde se observa un periodo de inducción con concentraciones trazas de azufre y mercurio, posteriormente se muestra el periodo de conversión progresiva en donde las concentraciones de azufre y mercurio aumentan hasta llegar a un periodo de estabilización donde ha finalizado la reacción.

Tabla 1. Datos de fracción masa de Hg y S en medio NaOH.

Tiempo (min)	Fracción masa de Hg	Fracción masa de S
0	0	0
1	0.009	0.001
2	0.022	0.066
3	0.032	0.176
4	0.108	0.245
5	0.174	0.324
6	0.247	0.416
7	0.342	0.520
8	0.436	0.583
9	0.503	0.622
10	0.568	0.674
11	0.631	0.739
12	0.678	0.791
14	0.768	0.853
16	0.819	0.901
18	0.864	0.946
20	0.930	0.986
25	1	1
30	1	1
35	1	1

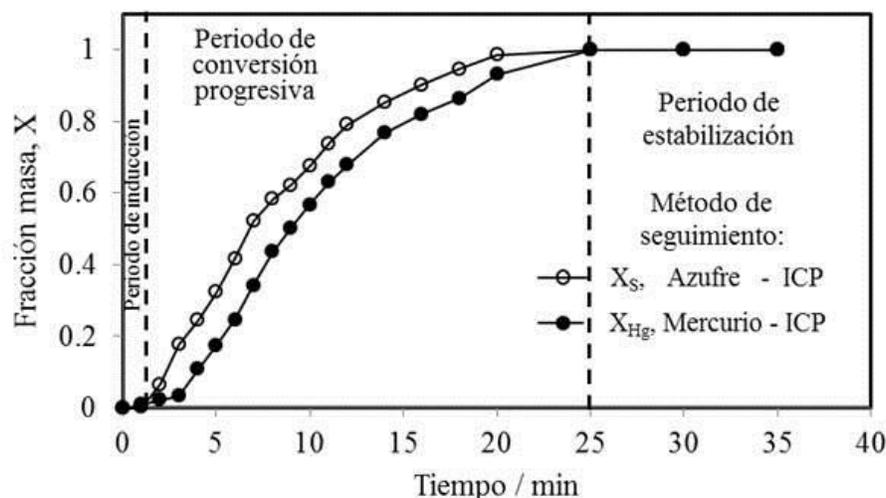


Figura 2. Curva de descomposición alcalina (NaOH) de jarosita de mercurio.

Para determinar la etapa controlante de la reacción de descomposición, fueron evaluados los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando las ecuaciones 2 y 3, correspondientes al control por transporte de materia y de control químico respectivamente, representadas gráficamente en la figura 3 y 4.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_{exp} t \quad (2)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t \quad (3)$$

Donde X es la fracción de jarosita de mercurio que ha reaccionado, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo [14, 15],

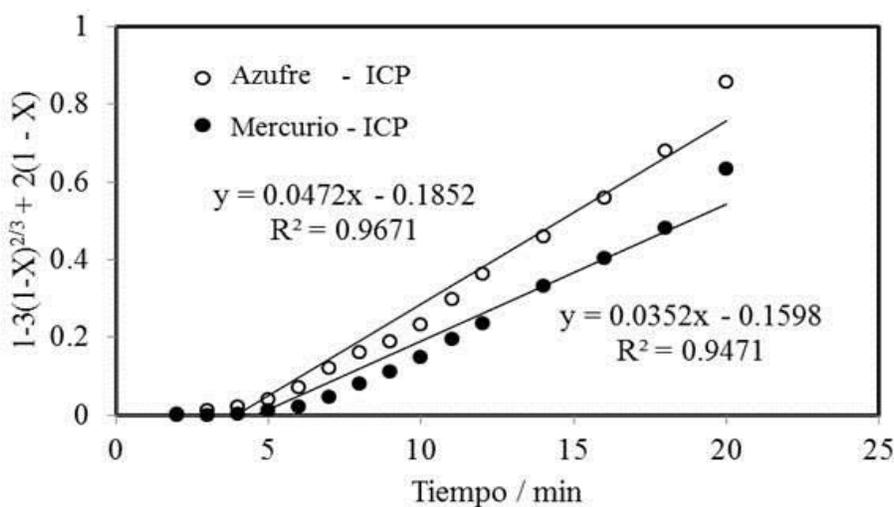


Figura 3. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 2 correspondiente al control por transporte de materia.

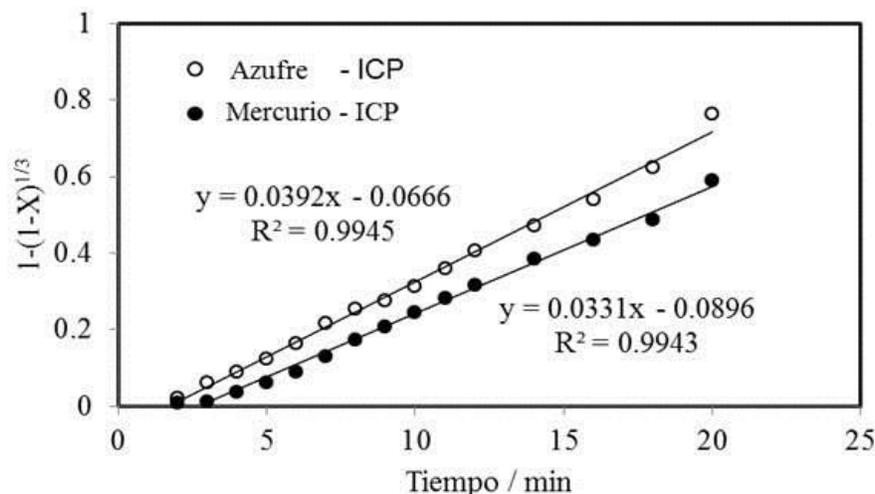


Figura 4. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 3 correspondiente al control químico.

En los gráficos se observa que los datos experimentales tienen un mayor coeficiente de correlación lineal al aplicar la ecuación 3, indicando que la velocidad de la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia, por consiguiente, la constante de la velocidad de reacción para el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH está determinada por control químico.

4. CONCLUSIONES

El estudio de la naturaleza de reacción permitió conocer el progreso de descomposición, confirmando mediante MEB – EDS que la partícula parcialmente descompuesta es conformada por un núcleo con la presencia de Hg, S, Fe y O, también está constituida por un frente de reacción rodeado de un halo de cenizas con la presencia de Fe y O, indicando que la difusión transcurre a través del desplazamiento de los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución, conjuntamente con la difusión de los iones OH^- desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, determinado que el comportamiento que describe el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH, es el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, que se caracteriza por presentar en la curva de descomposición un periodo de inducción, de conversión progresiva y de estabilización. Evaluando los datos del periodo de conversión progresiva se determinó la etapa controlante de la velocidad de reacción a través de control por transporte y control químico, obteniendo coeficientes de correlación lineal para el azufre de 0.9671 y 0.9945, para el mercurio 0.9471 y 0.9943 respectivamente, indicando que la reacción química controla el proceso de descomposición.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirnos realizar el trabajo experimental en el laboratorio de metalurgia extractiva, también agradecemos al Instituto Politécnico Nacional por brindarnos el apoyo para realizar los estudios de MEB–EDS.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Johari, N. Saman, S.T. Song, S.C. Cheu, H. Kong and H. Mat: Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance e Effect of pyrolysis temperatures. *Chemosphere*, 2016, vol. 156, pp. 56 – 68.
- [2] Richard J.C. Brown, Sharon L. Goddard, David M. Butterfield, Andrew S. Brown, Chris Robins, Chantal L. Mustoe and Elizabeth A. McGhee: Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK. *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 109, pp. 1 – 8.
- [3] B. Duo and H. Chen: Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 2011, vol. 269, pp. 260 – 265.
- [4] Mohamad J. Assari, A. Rezaee and H. Rangkooy: Bone char surface modification by nano – gold coating for elemental mercury vapor removal. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 342, pp. 106 – 111.
- [5] K. Alonso, A. L. Delgado. and F.A. López: A kinetic study of the thermal decomposition of ammoniojarosite. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 5821 – 5825.
- [6] F. Patiño, I. Reyes, I. Rivera, M. Reyes, J. Hernández and M. Pérez: Decomposition Kinetics of Argentinian Lead Jarosite in NaOH Media. *Sociedad Química de México*, 2011, vol. 55, pp. 208 – 213.
- [7] F. Patiño, A. Roca, M. Reyes, M. Cruells, I. Rivera and Leticia. E. Hernández: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentojarosite. *Sociedad Química de México*, 2010, vol. 54, pp. 216 – 222.
- [8] Iván A. Reyes, I. Mireles, F. Patiño, T. Pandiyan, Mizraim U. Flores, Elia G. Palacios, Emmanuel J. Gutiérrez and M. Reyes: A study on the dissolution rates of K – Cr(VI) – jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 2016, vol. 17, pp. 1 – 18.
- [9] J. E. Dutrizac and S. Kaiman: Synthesis and properties of jarosite – type compounds. *Canadian Mineralogist*, 1976, vol. 14, pp. 151 – 158.
- [10] I. Mireles, Iván A. Reyes, Víctor H. Flores, F. Patiño, Mizraim U. Flores, M. Reyes, M. Acosta, R. Cruz and Emmanuel J. Gutiérrez: Kinetic Analysis of the Decomposition of the KFe₃(SO₄)_{2-x}(CrO₄)_x(OH)₆ Jarosite Solid Solution in Ca(OH)₂ Medium. *Sociedade Brasileira de Química*, 2016, vol. 26, pp. 1024 – 1025.
- [11] Mizraim U. Flores, F. Patiño, Iván A. Reyes, I. Rivera, M. Reyes and J. Juárez: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition of Potassium Arsenojarosite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2012, vol. 23, pp. 1018 – 1023.
- [12] Iván A. Reyes, F. Patiño, I. Rivera, Mizraim U. Flores, M. Reyes and J. Hernández: Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2011, vol. 22, pp. 2260 – 2267.
- [13] J. E. Dutrizac and T.T Chen: The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite – family minerals. *Canadian Mineralogist*, 1981, vol. 19, pp. 559 – 569.
- [14] F. Patiño, Iván A. Reyes, Mizraim U. Flores, T. Pandiyan, A. Roca, M. Reyes and J. Hernández: Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarosite decomposition in alkaline media: Implications. *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 137, pp. 115 – 125.
- [15] A. Ballester, Luis. F. Verdeja and J. Sancho: *Metalurgia extractiva fundamentos*, 1 st ed, Síntesis, S.A., Madrid, 2000, pp. 171 - 198.

II.5-IMPACTO DEL AMBIENTE FISICOQUÍMICO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE UN MINERAL SULFUROSO

Laura P. Ángeles Palazuelos^{a*}, Martín Reyes P.^a, Elia Palacios B.^b, Francisco Patiño C.^c, Julio C. Juárez T^a, Iván A. Reyes D^d, Mizraim U. Flores G^e

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Abasolo 600 Col. Centro C.P. 42000, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F. Tel-Fax. 5729600.

^c Ingeniería en energía. Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo.

Boulevard acceso a Tolcayuca 1009, Ex-Hacienda San Javier, 43860, Tolcayuca, Hgo.

^d Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2^a. Sección 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

^e Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo, Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, México 43642.

*Autor de correspondencia: laura_angeles_palazuelos@yahoo.com

RESUMEN

Se realizaron una serie de pruebas de molienda para analizar el cambio en las propiedades fisicoquímicas de la pulpa y determinar el impacto en la posterior flotación de un mineral sulfuroso. Se empleó un molino con medios de acero y las variables evaluadas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción (ORP), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (κ) fueron monitoreadas continuamente (5, 10, 15 y 20 minutos). Asimismo, se realizó el análisis químico de la solución acuosa de la pulpa mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP). Los resultados del pH y OD indican que las variables fisicoquímicas tienden a disminuir al principio de la molienda; el ORP muestra un potencial oxidante para todas las pruebas y en lo que respecta a la conductividad eléctrica, presenta un aumento importante debido a la liberación de iones a la solución. El análisis químico revela que únicamente se encuentran en la solución acuosa los elementos azufre, calcio y magnesio; estos dos últimos provenientes de los materiales de ganga. En el caso del azufre, se debe a la oxidación de los sulfuros. No se observa presencia de elementos metálicos en la solución ya que éstos precipitan como óxidos u hidróxidos en la pulpa.

Palabras clave: oxidación, molienda, flotación, sulfuros, variables fisicoquímicas

ABSTRACT

A number of grinding tests were performed to analyze the change in the physico-chemical of the pulp and determine the impact of this change in the subsequent flotation of a sulphide ore. A mill with steel grinding media was used and the variables: hydrogen-ion potential pH, electrical conductivity κ , oxidation - reduction potential ORP and dissolved oxygen DO were continuously monitored (5, 10, 15 and 20 minutes); Furthermore, the chemical analysis of the aqueous solution of the pulp was carried out using Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP). The results of the physicochemical variables

show that pH and DO tend to decrease at the beginning of the grinding; ORP reveals an oxidizing potential for all tests; with respect to electrical conductivity, it presents a significant increase due to the release of ions to the solution. Chemical analysis exposes that in the aqueous solution, only the elements sulfur, calcium and magnesium are present. The latter two from gangue materials. In the case of sulfur, it is due to oxidation of the sulphides. No presence of metal elements in the slurry is observed because they precipitate as hydroxides or oxides in the pulp.

Keywords: oxidation, grinding, flotation, sulphur, physicochemical variables

1. INTRODUCCIÓN

La presente investigación, tiene el objetivo de analizar el cambio que sufren las variables fisicoquímicas; pH, ORP, OD y conductividad eléctrica durante el proceso de molienda de un mineral sulfuroso y evaluar el impacto del estado de estas variables en la posterior flotación secuencial del mineral.

Los minerales sulfurosos son compuestos muy interesantes, debido a la variedad de estados de oxidación, números de coordinación, simetría, estequiometría, densidad y propiedades ácidas-básicas de su superficie [1], asimismo son la fuente principal de la mayoría de los metales base [2]; sin embargo, presentan diferentes problemas a lo largo de las diferentes etapas de su beneficio y extracción. A pesar de esto, los minerales sulfurosos logran ser procesados a escala industrial a través del método de flotación de espumas, obteniendo resultados importantes [3].

El proceso de flotación de sulfuros es altamente complejo, y depende de varios factores afectan el resultado [4]. Se ha demostrado que la eficiencia del proceso de flotación se ve fuertemente influenciada por la adición de reactivos, la composición química de la pulpa (el potencial redox, el pH y el oxígeno) y la propia composición del mineral [5, 6]. Asimismo, diversos estudios establecen que la etapa de molienda, previa a la flotación es de fundamental importancia, ya que su función no se limita únicamente a la disminución del tamaño de partícula y la liberación del mineral, sino que provee a la superficie una condición conductiva que facilita el posterior proceso de flotación selectiva [7].

Durante la molienda, ocurren una serie de mecanismos químicos, tales como la reducción del potencial óxido-reducción (ORP) y el oxígeno disuelto, la formación de una capa de hidróxido de hierro sobre la superficie [8], precipitación desde la solución [9] y una interacción galvánica entre el mineral y los medios de molienda, así como entre los propios minerales, como se puede observar en la Fig.1.

Particularmente, el proceso de interacción galvánica es el que ha recibido mayor atención, por lo que se describe a continuación:

A nivel de la superficie ocurren reacciones de óxido-reducción, debido a la diferencia de potenciales [10]. En la interacción, el mineral con el más alto potencial de electrodo actúa como cátodo y se reduce, mientras que el mineral con menor potencial, se convierte en el ánodo y se oxida [11].

Los medios que contienen hierro, resultan anódicos respecto a los minerales sulfurosos, permitiendo un flujo de electrones desde el hierro hacia el mineral. Como resultado, el medio se corroe a una tasa acelerada y los electrones extra provocarán la reducción del oxígeno disuelto en la interface mineral-agua, asimismo reaccionan con el agua para formar iones hidroxilo [12].

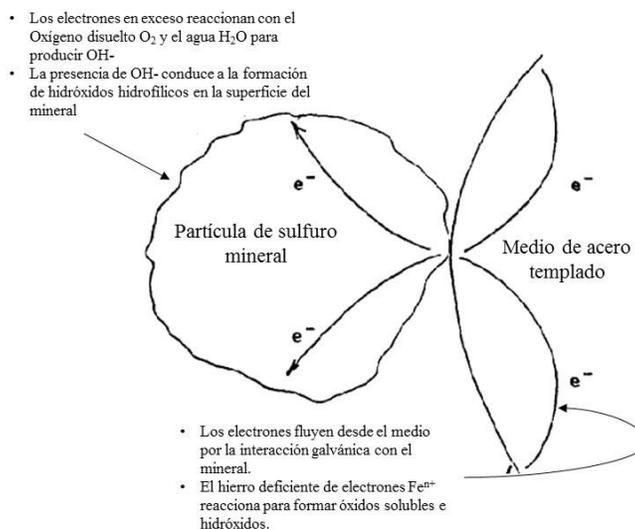


Figura 1. Interacción galvánica entre mineral sulfurado y medios de acero [12].

La presencia de estos iones hidroxilo cerca de la superficie del mineral permite la formación de una capa de hidróxidos metálicos, tanto de minerales valiosos como de ganga, trayendo dificultades para la separación del mineral [13].

Como se puede apreciar a partir de la Fig. 1, el pH de molienda, la concentración de oxígeno en la solución y el contenido de hierro proveniente del medio son los factores dominantes que controlan las especies oxidantes [14].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó mineral proveniente de un yacimiento tipo skarn de paragénesis Zn-Pb-Cu [15] localizado en el distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo, México. El mineral está constituido principalmente por Calcita ($CaCO_3$) y Wollastonita ($CaSiO_3$) y en menor proporción por sulfuros metálicos, como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita ($CuFeS_2$), pirita (FeS_2) y arsenopirita ($AsFeS_2$). El mineral fue previamente quebrado, pulverizado y homogeneizado. Para las pruebas de molienda, se utilizó un molino de laboratorio con bolas de acero. Todos los experimentos emplearon agua desionizada. Cada una de las pruebas se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

A 1000 ml de agua, se le midieron las variables fisicoquímicas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu S/cm$ (κ). Posteriormente, dicha agua fue acondicionada para obtener diferentes valores de pH inicial (7,9,10,11 y 12). Ajustando el valor de pH con hidróxido de sodio por su alta solubilidad en agua y para disminuir el valor se añadió ácido sulfúrico. Una vez alcanzado el pH necesario, se volvieron a evaluar las variables fisicoquímicas. En el molino, se añadió 500 g de mineral disuelto con agua ajustada al pH requerido y se colocó sobre unos rodillos para realizar la molienda del mineral. Para cada valor de pH, se realizaron moliendas individuales con mineral fresco, a 5, 10, 15 y 20 minutos. Se determinaron nuevamente las variables de la solución de la pulpa.

Una muestra de esta solución se analizó mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP) para establecer cuál especie oxidada es la más representativa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variables Físicoquímicas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las variables fisicoquímicas; potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ (κ), para los diferentes pH y tiempos de molienda.

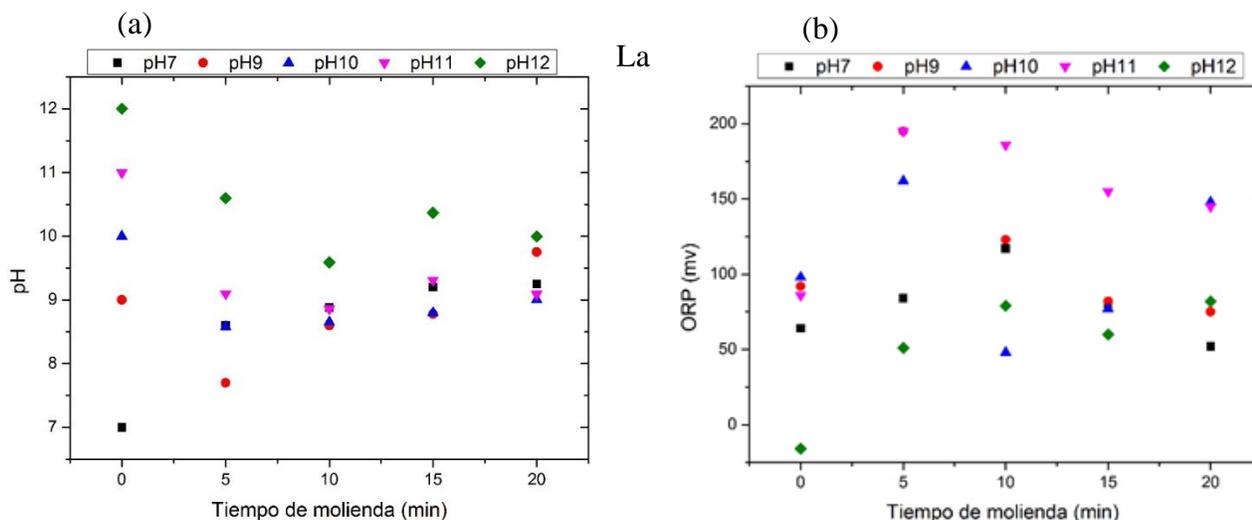


Figura 2. Resultados de las variables pH (a) y ORP (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

Fig. 2 (a) muestra los resultados obtenidos para el potencial de iones de hidrógeno (pH) en función del tiempo de molienda. Como se puede apreciar, esta variable presenta una disminución (para los pH iniciales de 9,10,11 y 12) durante los primeros minutos de molienda y conforme avanza el tiempo vuelve a incrementar ligeramente.

El descenso del pH por efecto de la molienda se debe a que los iones OH^- de la solución son adsorbidos por la superficie del mineral; asimismo disminuye debido a la acidez producida al generarse el ión sulfato por efecto de la oxidación.

Con respecto a la variable ORP, en la Fig. 2 (b) se observa que en todos los casos el valor aumenta durante los primeros minutos de molienda. En el caso del pH 11 se observa una tendencia decreciente después de los primeros 5 minutos. En los pH 7 y 9 el ORP aumenta durante los primeros 10 minutos y después desciende. Para los pH 10 y 12 no se tiene una tendencia. No obstante, en términos generales se percibe que se mantiene un ambiente oxidante. Por lo que la reducción en el potencial de pulpa conforme avanza el tiempo de molienda, concuerda con lo reportado en la literatura [16,17,18] y se debe a las reacciones electroquímicas que consumen el oxígeno disuelto y cambian el potencial hacia uno más reductor.

La Fig. 3 (a) indica los resultados obtenidos para la concentración de oxígeno disuelto. Como se puede observar, esta variable muestra una clara tendencia descendiente hasta el minuto 15, aumentando ligeramente hacia el final del tiempo de molienda. Este comportamiento se presenta debido a la oxidación del mineral y los medios de molienda, disminuyéndose el contenido de oxígeno de la pulpa.

En el caso de la conductividad eléctrica, κ , se puede apreciar en la Fig. 3 (b) que existe un incremento de esta variable desde los primeros 5 minutos de molienda, para todos los pH de inicio. No obstante, conforme avanza el tiempo de molienda, esta variable disminuye con respecto a los primeros minutos.

El aumento de la conductividad eléctrica se explica por la liberación de iones metálicos, de ganga y azufre a la solución, debido a la oxidación del mineral y la posterior disminución de esta variable se debe a la formación de hidróxidos que se adsorben en la superficie del mineral.

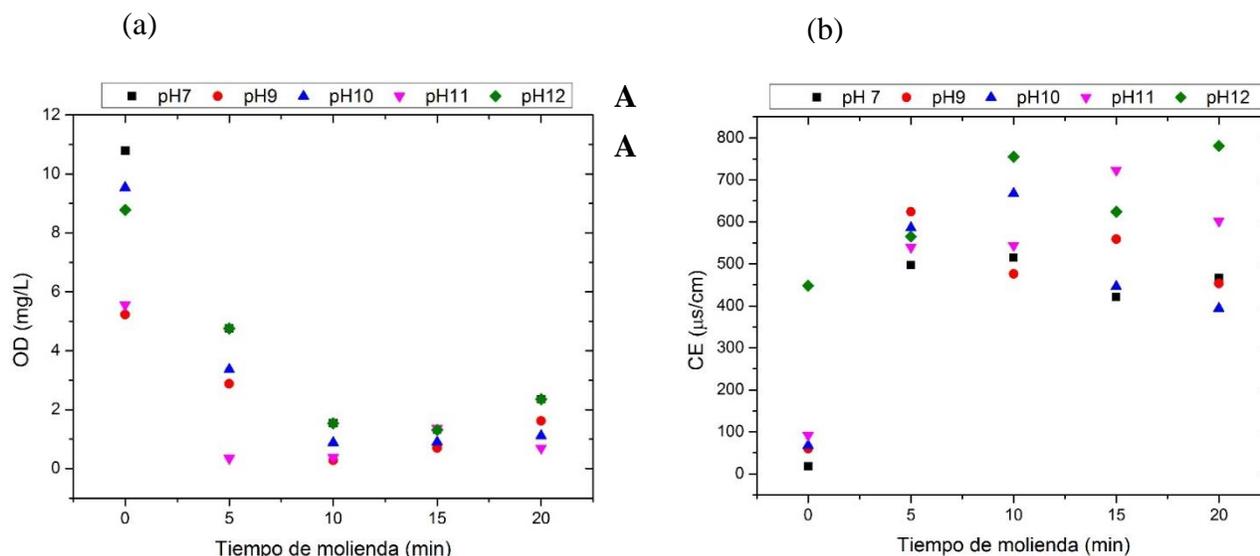


Figura 3. Resultados de las variables OD (a) y conductividad eléctrica (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

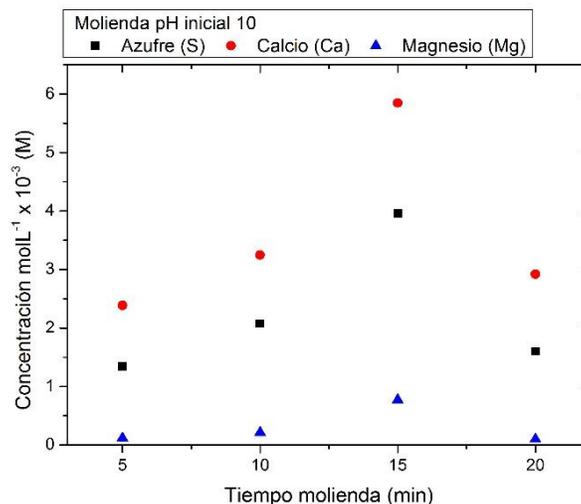


Figura 4. Análisis químico de la solución de la pulpa para pH inicial de 10.

3.2 Análisis químico de la solución de la pulpa

De igual manera se analizaron las soluciones obtenidas en las pruebas de molienda evaluando el contenido de Azufre, plata, cobre, arsénico, calcio, plomo, zinc, magnesio, manganeso, oro, antimonio y estaño usando ICP. Encontrando presentes en solución únicamente azufre, calcio y magnesio. Observando que el comportamiento de estos elementos es de manera uniforme a través de los diferentes valores de pH, como se observa en la Fig. 4 durante el tratamiento a pH 10.

Los tres elementos muestran una tendencia a incrementar a lo largo de los primeros 15 minutos de molienda y posteriormente disminuye su concentración, en parte por la coprecipitación junto con los hidróxidos de metales base.

CONCLUSIONES

De acuerdo al monitoreo de las variables fisicoquímicas, se puede observar que el pH disminuye durante la molienda, debido al consumo de los iones oxidrilo OH^- que son adsorbidos en la superficie del mineral; asimismo esta variable disminuye por la generación del ión sulfato; sin embargo, aunque el valor de pH disminuye, se continúa manteniendo un ambiente alcalino, que se requiere para la posterior flotación. Referente a la variable ORP no es posible observar una tendencia general para los pH de inicio, sin embargo, en todos los casos permanece un potencial oxidante, lo cual es propicio para que se lleve a cabo la adsorción del colector en la superficie mineral.

La concentración de oxígeno disuelto, presenta una disminución debido a la oxidación del medio de molienda y de los sulfuros presentes en el mineral, dicha disminución no beneficia la flotación, sin embargo, los valores de oxígeno disuelto se podrían elevar mediante una etapa de aereación posterior a la molienda. La conductividad eléctrica muestra un incremento evidente debido a que el proceso de molienda libera iones (Ca, S y Mg) a la solución lo que incrementa la conductividad.

Los resultados del análisis químico indican que únicamente están presentes en la solución de la pulpa los elementos calcio, magnesio y azufre. En los primeros minutos de molienda estos elementos presentan una tendencia a incrementar de manera similar; no obstante, conforme el proceso de molienda avanza (después de 15 minutos) la concentración en la solución disminuye. Estos elementos coprecipitan con los hidróxidos de los metales básicos (Cu, Zn, Fe, Pb) que se oxidan primero y sus productos son solubles debido al proceso electroquímico y condiciones químicas de la pulpa (pH), generando la formación de hidróxidos metálicos sobre la superficie mineral y el azufre se oxida encontrándose en la solución formando el ión sulfato. El resto de elementos metálicos precipitan y permanecen como sólidos en la pulpa, debido a su condición química.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Hanumantha Rao y I. Chernyshova: *The Open Mineral Processing Journal*, vol. 4, pp. 7-13, 2011.
- [2] J. Ralston, «Eh and its consequences un sulphide mineral flotation: *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 7-11, pp. 859-878, 1991.
- [3] G. Rao: «Problems associated with complex sulphide ores and their beneficiation practices,» de *Mineral Characterisation and Processing*, Allied Publishers, 2004, pp. 140-142.
- [4] G. Berglund: *International Journal of Mineral Processing*, n° 33, pp. 21-31, 1991.

- [5] G. Hope, R. Woods y C. Munce: Minerals Engineering, vol. 14, nº 12, pp. 1565-1577, 2001.
- [6] N. Cook, «Mineral characterisation of industrial mineral deposits at the geological survey of Norway: a short introduction,» Nor. Geol. Unders. Bull., vol. 436, pp. 189-192, 2000.
- [7] S. Zhao y Y. Peng : Powder Technology, nº 230, pp. 112-117, 2012.
- [8] S. Grano, J. Ralston y R. Smart: International Journal of Mineral Processing, nº 30, pp. 69-97, 1990.
- [9] V. Cullinan: Improving the flotation response of fine galena, University of South Australia, 1999.
- [10] S. Rao, G. Labonté y J. Finch, «Electrochemistry in the plant,» de Innovations in flotation technology, Department of Chemistry, Aristotle University, 1992, pp. 57-100.
- [11] I. Suzuki: Biotechnology, vol. 19, pp. 119-132, 2001.
- [12] C. Martin, M. R.E., J. Finch y S. and Rao: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [13] T. Healy: Pulp chemistry, surface chemistry and flotation, Jones, M.H., Woodcock, J.T., 1984.
- [14] S. G. D. F. J. R. Yongjun Peng: Int. J. Miner. Process, nº 70, pp. 67-82, 2003.
- [15] M. Yta y R. Moreno: La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán. Su papel en la evolución metalogénica del estado de Hidalgo, México, vol. 3, Libro guía de excursión geológica, México., 1997, pp. 73-87.
- [16] F. K.S.E., S. T.V. y L. Nilsson: International Journal of Mineral Processing, vol. 38, p. 157-175, 1993.
- [17] J. H. V. K. R. Leppinen: Minerals Engineering, vol. 11, nº 1, pp. 39-51, 1998.
- [18] C. M. R. F. J. R. S. Martin: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [19] J. Tossel y D. Vaughan, Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences., New York: Oxford University Press, 1992.
- [20] W. Bruckard, G. Sparrow y J. Woodcock: International Journal of Mineral Processing, vol. 100, pp. 1-13, 2011.