

PRECIPITACION DE ESPECIES DE PLOMO, COBRE Y NIQUEL EN EFLUENTES CONTAMINADOS

R. Escudero, F. J. Tavera, J.A. Chávez

Departamento de Metalurgia Extractiva, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, México.

ramgarci@umich.mx

RESUMEN

Los sistemas de flotación diseñados originalmente para el beneficio de minerales son una alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con especies iónicas ó coloides de metales pesados (p.e. aguas ácidas de minas). Este trabajo estudia los procesos de precipitación de especies de cobre, plomo y níquel en medio acuoso, y propone un aruta de limpieza de efluentes contaminados con estos metales pesados.

Se disolvieron sales de cobre, plomo y níquel en agua destilada, individualmente y de manera conjunta, para primeramente identificar mediante DRX los precipitados formados en el rango de pH de 3 hasta 13. Con los datos experimentales de concentración de especies precipitadas y en solución, se realizó el análisis termodinámico de los sistemas metal-agua, para construir los respectivos diagramas de equilibrio que permitan establecer y predecir la coexistencia de especies sólidas y en solución.

Los resultados experimentales muestran que a pH 2 y 3 la única especie detectada por DRX es el sulfato de plomo ($PbSO_4$). El plomo residual en solución es de 0.1 ppm, mientras que el cobre y el níquel permanecen en el agua contaminada.

Por otra parte al modificar el pH del medio en 7, el análisis químico del cobre en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica indican un contenido de 0.2 ppm y el níquel permanece completamente en solución en el medio acuoso.

Finalmente a pH 11 el precipitado residual corresponde al hidróxido de níquel y prácticamente los tres metales son removidos de la solución.

Se observa gran concordancia entre lo establecido por la termodinámica a través de los diagramas de Pourvaix y la evidencia experimental, al lograr limpiar total y selectivamente el medio líquido contaminado con los metales pesados incluidos en este trabajo.

Lo anterior propone la ruta de limpieza de efluentes mediante sedimentación y flotación.

Tópico 6: Innovación

Palabras clave: Tratamiento de efluentes, columnas de flotación, diagramas de Pourvaix.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados causan considerables problemas de contaminación y de salud cuando se encuentran en forma disuelta en efluentes y no se aplica el tratamiento adecuado para su remoción. Trabajos relacionados con el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados reportan la precipitación de especies al variar el pH de la solución (Reyes Pérez M. 2005; Barakat M. A. 2008), aunque en estos trabajos no se lleva a cabo el análisis termodinámico que explique tal comportamiento.

Por otra parte la interacción galvánica entre especies en los sistemas sólido-líquido y sólido-sólido durante el procesamiento de minerales alteran las propiedades superficiales de las partículas y por lo tanto el rendimiento metalúrgico de la concentración (Yoon R. H., 2000, Manouchheri H. R., 2000). La interacción de las especies en los sistemas líquido-líquido y sólido-líquido está gobernada por las siguientes expresiones:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

Donde I es la fuerza iónica, que es una medida de intensidad del campo eléctrico en el sistema (Cisternas L. A., 2009, Garrels, R. M., 1965.), m es la molalidad de i , y z es la carga del ión i , i representa cada una de las especies que participan en una reacción particular. En este trabajo las especies involucradas en la reacción son la sal $Pb(NO_3)_2$, el agua H_2O y los reactivos modificadores de pH H_2SO_4 y KOH .

La actividad química es una concentración corregida (López F. Y., 2000.). Físicamente es la cantidad efectiva de reactivo que participa en la reacción química, en este caso es la concentración de los iones metálicos en solución, ya que de la concentración real que se adiciona de reactivos esa cantidad no reacciona completamente, la cantidad que realmente reacciona es la de la actividad.

El coeficiente de actividad es el factor numérico constante para determinada reacción que multiplicado por la concentración real del reactivo en cuestión proporciona el valor de la actividad. El coeficiente de actividad promedio se calcula de la siguiente manera:

$$\gamma_{\pm} = 10^{\left[A |z_+ z_-| \sqrt{I} \right]} \quad (2)$$

Donde A es el valor de la constante de la ecuación de Debye-Hückel para soluciones acuosas (1 atm), $|z_+ z_-|$ es la suma de los valores absolutos de las cargas de los iones disueltos.

La actividad (a) de la especie i está dada por:

$$a[i] = \gamma_i m_i \quad (3)$$

Donde m es la molalidad de la especie i .

Para el cálculo del potencial electroquímico se empleó la ecuación propuesta por Garrels, (1965):

$$Eh = E^\circ - \left(\frac{0.05916}{Z} \right) \log Q \quad (4)$$

Donde Eh es el potencial electroquímico, E° es el potencial estándar, Z es el número de electrones que participan en la reacción y Q es el cociente de reacción. El potencial estándar se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{ZF} \quad (5)$$

Donde ΔG° es la energía libre de Gibbs de la reacción, y F es la constante de Faraday con valor de $96487 \text{ C/mol} = 23\,060.9 \text{ Cal/Vol}\cdot\text{mol}$.

El conocimiento de los anteriores parámetros fisicoquímicos permite entonces elaborar un diagrama de estabilidad que ayude a establecer las condiciones a las que determinadas especies iónicas o precipitadas son estables bajo ciertas condiciones de pH.

En este trabajo se disolvieron nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$), sulfato de cobre ($CuSO_4$) y sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) en agua destilada y se calcularon los valores de fuerza iónica, coeficiente de actividad, actividad y potencial electroquímico en un rango de pH de 3 hasta 13. Se identificaron los precipitados de plomo, cobre y níquel y se establecieron las reacciones de transformaciones de fase, para elaborar el diagrama de Pourvaix de los sistemas metal- H_2O , que

permitirán en principio establecer una ruta de tratamiento de efluentes contaminados con estos metales pesados a través de la vía sedimentación-flotación ó filtración-flotación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación de disoluciones de plomo, níquel y cobre en agua destilada.

Se disolvieron nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$), sulfato de cobre ($CuSO_4$) y sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) en agua destilada. El pH de la solución se varió en 3, 5, 7, 9, 11, y 13. Cada solución se dejó reposar durante 24 horas previo a su centrifugación para separar los precipitados. Los sólidos fueron filtrados y secados a temperatura ambiente para su análisis. Como modificadores de pH se utilizaron ácido clorhídrico (H_2SO_4) e hidróxido de potasio (KOH). La concentración inicial de cada metal en la solución fue de 160 ppm.

Caracterización y análisis de las soluciones.

El análisis químico de las soluciones y precipitados se realizó mediante las técnicas de difracción de Rayos X, microscopia electrónica de barrido (microanálisis y mapeo), y espectrofotometría de absorción atómica.

Análisis termodinámico de las soluciones Metal- H_2O .

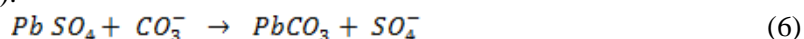
Con los datos obtenidos del análisis de absorción atómica se calcularon los valores de actividad, coeficiente de actividad, fuerza iónica y potencial electroquímico, con ello se calcularon líneas de transformación de fases derivándose el diagrama de equilibrio potencial electroquímico contra pH, específico para el sistema de estudio de este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

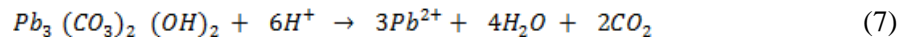
Precipitación de especies de plomo

Del análisis químico cualitativo a los precipitados, mediante difracción de rayos x, a pH 3 se detectan las especies sulfato de plomo ($PbSO_4$) y nitrito de plomo hidratado $Pb(NO_2)_2(H_2O)$, lo que indica la descomposición e hidratación de la sal de nitrito de plomo originalmente disuelta en agua destilada. Los sólidos precipitados en el rango de pH de 7 a 11 corresponden al hidroxycarbonato plumboso ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) o $2PbCO_3Pb(OH)_2$ también conocido como hidrocercusita.

La formación de especies carbonatadas de plomo se explica considerando el reemplazo de los sulfatos o sulfitos a carbonatos en el sistema abierto al aire de acuerdo a la siguiente reacción (Azareño y colaboradores, 2002):



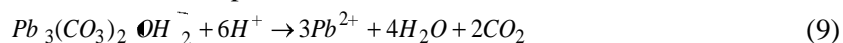
Partiendo el hecho de que la formación de la hidrocercusita se presenta bajo condiciones alcalinas y no se tiene la presencia del ión sulfato, la reacción de formación de la especie carbonatada de plomo que se propone es la siguiente:



De las especies precipitadas e identificadas las reacciones de transformación que se proponen son, en el caso de la descomposición del sulfato de plomo:



Relativo a la formación del hidroxycarbonato de plomo:



Precipitación de especies de cobre

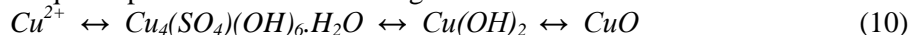
Del análisis químico cualitativo por difracción de rayos x las especies cristalinas detectadas son hidroxisulfato de cobre hidratado $Cu_4SO_4(OH)_6H_2O$ en el pH desde 3 hasta 10; hidróxido cúprico $Cu(OH)_2$ a pH's desde 8.5 hasta 9.5 y óxido cúprico CuO a partir de pH 8 hasta 13.

A pH de 8 coexisten las especies sólidas $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ junto con el Cu^{2+} que obviamente se encuentra en solución. A valores de pH entre 10.5 y 13 se encuentra únicamente el CuO .

En el intervalo de pH de 8.5 a 9.5 coexisten las tres fases sólidas y una pequeña concentración de Cu^{2+} .

En el rango de pH de 3.0 a 5.5 no precipitan especies de cobre. El rango de pH de 8.0 a 10.0 coexisten las tres especies cristalinas, mientras que en los valores de pH de 6.0 a 7.5 y 10.5 a 13.0 precipitan por separado las especies hidroxisulfato de cobre hidratado y el óxido cúprico, respectivamente.

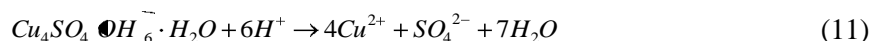
El mecanismo de reacción que se puede establecer es el siguiente:



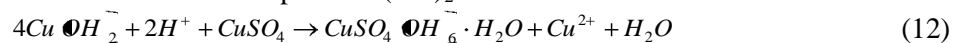
Donde el compuesto $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ en un determinado intervalo de pH se transforma y coexiste con las otras dos especies sólidas y finalmente el hidroxisulfato convertido totalmente en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se transforma a CuO a partir del pH 10.5.

Para el sistema de reacción de este trabajo y las especies precipitadas identificadas, se proponen las siguientes reacciones:

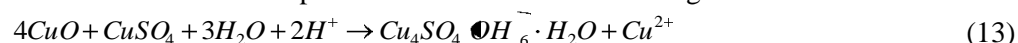
En el caso de la formación del hidroxisulfato hexahidratado de cobre:



Relativo a la precipitación del hidróxido cúprico $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Mientras que la formación del óxido cúprico está definida mediante la siguiente reacción:



Precipitación de especies de níquel

Del análisis químico cualitativo por difracción de rayos x la única especie cristalina detectada fue el hidróxido de níquel en el pH desde 9 hasta 13. También se tiene la referencia de H. B. Liu (2006) que en su artículo de caracterización del hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ muestra unos difractogramas de rayos x con picos no muy definidos en donde menciona que dentro de ese espectro se encuentran levantamientos de picos que pertenecen a dos fases de la especie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ una especie alfa α y una especie beta β a ángulos específicos, la especie α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presenta picos a los ángulos 12.52° , 23.68° y 35.16° , y la especie β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ presenta sus picos a los ángulos 19.2° , 38.7° y 52.0° , las muestras de este sistema presentan las dos fases que de cualquier forma viene siendo la misma especie. El mecanismo de reacción que se puede establecer es el siguiente:



Las reacciones (8), (9), (11), (12), (13) y (14), de transformación de los precipitados dependen solamente de la actividad de iones hidrógeno y específicamente del pH del medio.

Con la información anterior se construyó el diagrama de equilibrio Eh – pH que incluye los tres metales: cobre, plomo y níquel. La Figura 1 muestra este diagrama de Pourvaix.

De acuerdo al diagrama de equilibrio, es posible establecer un procedimiento selectivo de limpieza de un efluente contaminado con estos tres metales, basado en la precipitación individual de las especies.

Fijando por lo tanto, el pH del medio a valores menores a 4, se espera que precipite solamente el plomo y permanecerán en solución tanto el cobre como el níquel. Al modificar el pH del efluente en 7 cristalizará el cobre en forma de hidroxisulfato y finalmente al establecer el pH de la solución en valores mayores a 10 precipitará el níquel en forma de hidróxido.

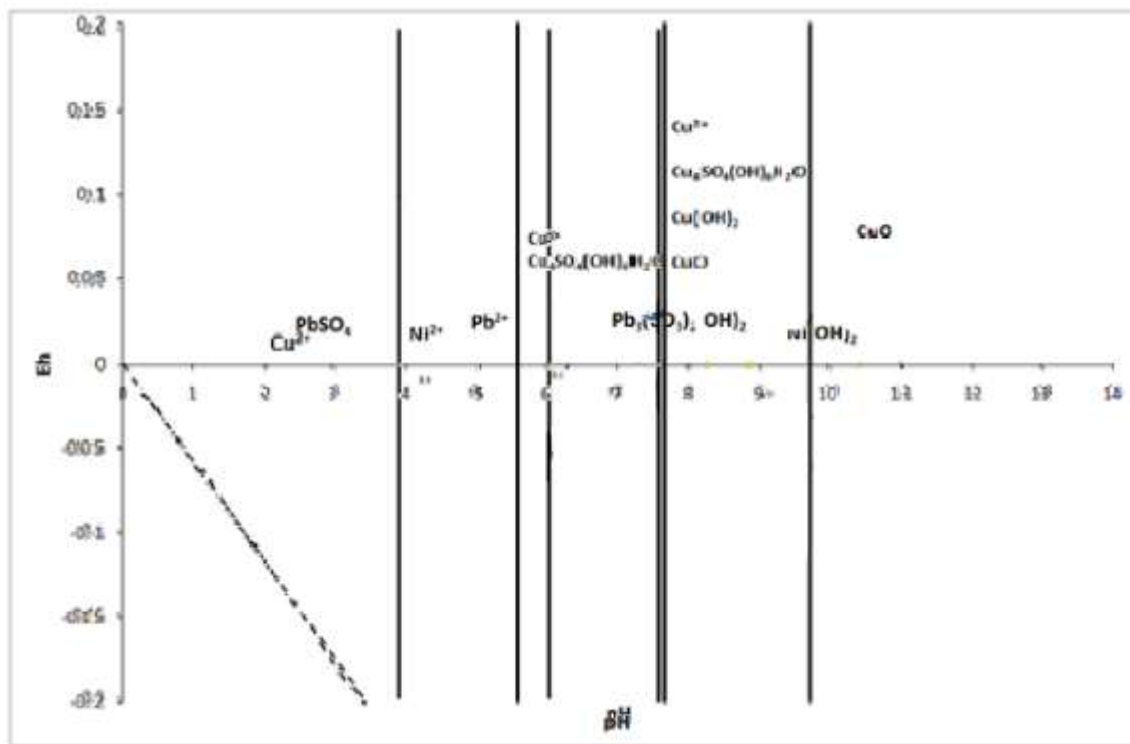


Figura 1.- Diagrama de Pourbaix para el sistema acuoso contaminado con cobre, plomo y níquel.

4. CONCLUSIONES

Del estudio de precipitación selectiva de especies de plomo, cobre y níquel en un medio acuoso y del análisis termodinámico de los sistemas metal-agua, se derivan las siguientes conclusiones:

1. Es posible la limpieza de efluentes contaminados con los metales pesados cobre, plomo y níquel mediante la precipitación de especies modificando solamente el valor de pH del medio.
2. Se propone una secuencia de eliminación de metales pesados. A pH del medio menor a 4 precipitará solamente el plomo y permanecerán en solución tanto el cobre como el níquel. Al fijar el pH del efluente en 7 cristalizará el cobre en forma de hidroxisulfato y finalmente al establecer el pH de la solución en valores mayores a 10 precipitará el níquel en forma de hidróxido.
3. Los análisis químicos al efluente mediante espectrofotometría de absorción atómica indican que se eliminaron totalmente los metales en solución.
4. Con la información obtenida se puede establecer o diseñar un procedimiento de limpieza de efluentes contaminados con estos metales pesados, basado en la sedimentación de especies metálicas, variando solamente el pH del medio contaminado.

REFERENCIAS

1. Aksu S. and Doyle F. M., Potential-pH Diagrams for Copper in Aqueous solutions of various organic complexing agents,
2. Azareño O.A., Núñez J. P., Figueroa L. A., León D. E., Fernández S. S., Orihuela S. R., Caballero R. M., Bazán R. R., and Yi Choy A. S. Flotación de Minerales Oxidados de Plomo. Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica. Vol. 5 No. 10, 2002, pp 34-43.
3. Barakat M. A., Removal of Cu (II), Ni (III) and Cr(III) Ions from Wastewater Using Complexation - Ultrafiltration Technique, Journal of Environmental Science and Technology 1 (3): 151-156, 2008
4. Cisternas L. A., Diagramas de fases y su aplicación, Reverte, 2009.
5. Garrels, R. M. and Christ, C. L., Minerals, Solutions, and Equilibria, Harper & Rowe, N. Y. 450pp, 1965.
6. F. J. Tavera, D. Colwell, R. Escudero, and J. Finch. 2000. Estimation of Gas Holdup in Froths by Electrical Conductivity: Application of the Standard Addition Method. Revista de Química Teórica y Aplicada AFINIDAD, Barcelona Tomo 57, No. 486, España. Abril, 2000, pp 139-142.
7. López F. Y., Relaciones hídricas en el continuo agua-suelo-planta-atmósfera, Univ. Nacional de Colombia, 2000.
8. Manouchheri H. R., Hanumantha Rao K., Forssberg K. S. E., Correlation between the Electrical Properties of Quartz, feldspar and Wollastonite Minerals and their Tribo-Electric Separation Potential, Physical separation Processing, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Vol. B, oral sessions, , P. Massacci, Elsevier, Rome, Italy, July 23-27, 2000.
9. Ortiz A.A., Nuñez J. A.A., Figueroa L.A., León D.E., Fernández S.S., Orihuela S. R., Caballero R. M., Bazán R.R., Choy A.S.Y. Notas del Curso "Flotación de Minerales Oxidados de Plomo". Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Peru, pp 34-43.
10. Pankow J. F., Aquatic chemistry concepts, CRC Press, 1991.
11. Taylor P. and Lopata V. J., Stability relationships between some solids in the system PbO-CO₂-H₂O, Research Chemistry Branch, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Man., Canada ROE ILO, Received May 9, 1983, Can. J. Chem. Vol 62, pp 395, 1984.
12. Reyes Pérez M. 2005, Tratamiento continuo, de aguas contaminadas con Cu y Pb, por flotación iónica en celdas con dispersores porosos; efecto de las propiedades de la dispersión aire-líquido en la separación, Tesis de maestría, IIM, UMSNH, 2005.
13. Yoon R. H., The Role of Surface Forces in Flotation Kinetics, Flotation- Kinetics and Modelling, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Vol. B, oral sessions, , P. Massacci, Elsevier, Rome, Italy, July 23-27, 2000.