



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa
Ciencias Básicas e Ingenierías
Dpto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Posgrado en Ingeniería Química

**Desulfuración de sulfato de plomo (PbSO_4) con iones
carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxilo (OH^-) en soluciones acuosas**

Tesis que presenta

Rivera Vega Carlos

Para obtener el grado de

Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesora

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Jurado Evaluador

Presidente **Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine**

Secretario **Dr. Jorge Juárez Gómez**

Vocal **Dr. Robinson De Jesús Torres Gómez**

Ciudad de México. Enero 2018



Desulfuración de sulfato de plomo ($PbSO_4$) con iones carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxilo (HO^-) en soluciones acuosas.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:30 horas del día 22 del mes de enero del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
DR. ROBINSON DE JESUS TORRES GOMEZ
DR. JORGE JUAREZ GOMEZ

CARLOS RIVERA VEGA
ALUMNO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: CARLOS RIVERA VEGA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARANSASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

VOCAL

DR. ROBINSON DE JESUS TORRES GOMEZ

SECRETARIO

DR. JORGE JUAREZ GOMEZ

Agradecimientos

Dra. Gretchen T. Lapidus, muchas gracias por haberme permitido esta magnífica experiencia, dándome gran libertad de poder llevar a cabo mis ideas y proyectos.

A todos mis profesores quienes son parte importante en mi educación y desarrollo, pero especialmente al Dr. Hugo J. Ávila, quien debajo de esa apariencia tranquila, guarda a una gran persona. En éé no sólo encontré a un profesor, sino también a un gran apoyo en mi vida personal, apoyándome y aconsejándome en todo momento, además de ser la base para mi formación como un futuro docente-investigador. Gracias Profe

A mi equipo de laboratorio de hidrometalurgia, particularmente a dos personas que pasaron de ser mis instructores, colegas y finalmente convertirse en mis amigos Lizet Alvarado y Robinson Torres. Gracias

A mis tres alumnos de servicio social, Inci, Jorge e Hilda. De quienes he aprendido demasiado siendo su tutor en sus respectivos proyectos, dándome la mejor experiencia como asesor e impulsándome a ser mejor cada día. Gracias muchachos

A Aurelio Nieto, Jonathan Miranda y Jaime Cervantes, quienes estuvieron conmigo en los momentos más difíciles durante mi estancia en la maestría, sin ellos no hubiera logrado salir adelante. Les estoy totalmente agradecido

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por su apoyo en mi estudio de maestría.

Por último y con igual de importancia, a mi familia, Lucina Vega, Sandra y Beatriz Rivera. Quienes me han brindado su apoyo incondicional en todos y cada uno de los proyectos personales, académicos y laborales en los que me he involucrado ya que han sido mi pilar para salir adelante. Muchas gracias

Gracias a todos.

Índice

Resumen	6
Introducción.....	7
Antecedentes.....	8
Desulfuración de anglesita con sales de carbonato.....	8
Desulfuración de anglesita previamente disuelta por precipitación de Na_2CO_3	12
Desulfuración de anglesita con NaOH.....	13
Justificación.....	14
Objetivo General.....	14
Objetivos Particulares.....	15
Análisis termodinámico.....	15
Metodología.....	16
Desulfuración sin citrato.....	18
Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S).....	18
Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S).....	18
Caso 1.3: pH-Sulfato (H-S).....	19
Desulfuración con citrato.....	20
Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C).....	20
Caso 2.2: Citrato-Carbonato-Sulfato (c-C-S).....	20
Caso 2.3: Citrato-Sulfato:Carbonato (c-S:C).....	21
Caso 2.4: Citrato-Sulfato-pH (c-S-H).....	22
Caso 2.5: Citrato-pH-Sulfato (c-H-S).....	23
Resultados.....	24
Desulfuración de anglesita.....	24
Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S).....	24
Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S).....	27
Caso 1.3: pH-Sulfato (H-S).....	29
Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C).....	29
Caso 2.2: Citrato-Carbonato-Sulfato (c-C-S).....	31
Caso 2.3: Citrato-Sulfato:Carbonato (c-S:C).....	34
Caso 2.4: Citrato-Sulfato-pH (c-S-H).....	36
Caso 2.5: Citrato-pH-Sulfato (c-H-S).....	37

Efecto de la concentración de PbSO_4 para los casos C-S, C:S y c-S-C.....	38
Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)	38
Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S).....	40
Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C).....	41
Efecto del tamaño de partícula de PbSO_4 para los casos C-S, C:S y c-S-C	43
Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)	43
Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S).....	45
Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C).....	46
Caracterización de productos por DRX para los casos C-S, C:S y c-S-C	48
Conclusiones.....	49
Proyectos a futuro.....	50
Referencias	51
Apéndice A: Disolución de PbSO_4 en solución con citratos	53
Apéndice B: Cuantificación de SO_4^{2-} en un sistema aniónico de cit^{3-} - CO_3^{2-} - OH^-	56

Resumen

Ante el aumento en la demanda de plomo metálico y su forma convencional de producción (tostación-reducción) que generan un alto impacto ambiental, al emitir gases tipo efecto invernadero (CO_2 , CO y SO_2) y partículas suspendidas de plomo en el aire, así como un alto consumo energético (521 kJ/mol Pb) por sus elevadas temperaturas de operación ($800\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$), se han tendido que desarrollar nuevas alternativas de producción de este metal que sean responsables con el medio ambiente. Una opción es el proceso hidrometalúrgico que se llevan a cabo a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y pH neutro (7), el cual se centra en la lixiviación selectiva y electrodeposición directa. Aunque se han reportado inconvenientes en la etapa de lixiviación, por la presencia de iones SO_4^{2-} en licores con Pb^{2+} debido a su baja solubilidad con este, no se deja de lado esta posibilidad, dándole solución al retirar los sulfatos antes de entrar a dicho proceso.

Ante dicha problemática se estudió el remplazo del ion sulfato en anglesita grado analítico con iones carbonato, a partir de distintas sales de carbonato para la formación de carbonato de plomo (II). Sin embargo, en la práctica, se ha tenido que resolver la dificultad que conlleva el uso de este proceso, ya que se ha observado una capa que pasiva la reacción de desulfuración cuando se utiliza carbonato de sodio ($\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$), la cual, al presentar una morfología poco porosa, no permite la interacción de los iones CO_3^{2-} con la superficie de anglesita. Mientras que, con el uso de otra sal de carbonato (K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ y NaHCO_3), se ha observado que la reacción es controlada por la difusión de los iones CO_3^{2-} a través del producto depositado en la superficie de PbSO_4 reduciendo así su conversión de desulfuración. Dos soluciones que eviten estos fenómenos son el intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ a partir de NaOH y la precipitación de PbCO_3 a partir de lixiviados con Pb^{2+} disuelto.

En el siguiente escrito se muestra la investigación realizada. En un inicio se describen antecedentes reportados en la literatura, que fueron fundamentales para saber a los problemas a los cuales nos enfrentamos, además de opciones para resolverlos, así como las variables que influyen en este proceso (pH, temperatura, relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$, concentración y velocidad de agitación por mencionar). Seguido se plantea una justificación que sustenta la investigación, del mismo modo se esbozan los objetivos del proyecto. Se propone un sistema de estudio y se realiza un análisis termodinámico. Posteriormente, se procede a plantear una metodología experimental para las posibles opciones de realizar la desulfuración de anglesita y se reportan los resultados experimentalmente obtenidos, para optimizar dos variables del proceso (cantidad y tamaño de partícula de PbSO_4) y caracterizar el producto obtenido por la técnica de difracción de rayos X. Con base en los resultados obtenidos, se realizan las conclusiones pertinentes y se plantean proyectos a futuro. Por último, se describen etapas experimentales en apéndices que, aunque no son el tema central de la investigación, fueron útiles para que se llevara a cabo esta.

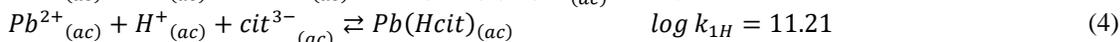
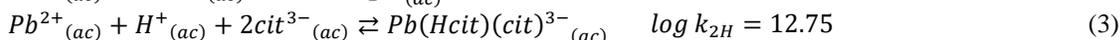
Introducción

El plomo es uno de los metales base más utilizados en la vida cotidiana. Entre sus principales aplicaciones, se emplea en acumuladores plomo ácido (80%), en la fabricación de municiones (3%), la elaboración de pigmentos (5%) y en recubrimientos para cables (1%) [CAMIMEX, 2014].

De acuerdo con cifras obtenidas por el ILZSG (International Lead and Zinc Study Group), en los 5 años entre 2011 y 2015, se ha producido en promedio 10.8 millones de toneladas anuales de plomo a nivel mundial, esto, a partir de procesos convencionales (pirometalúrgicos), del cual, un 44.9 % proviene de su fuente primaria (minería) y el 55.1 % es a partir de su fuente secundaria (reciclaje) [ILZSG, 2017]. México se encuentra entre los cinco primeros países productores de plomo, contribuyendo con un 4.7 % de la producción mundial para el año 2014 [CAMIMEX, 2016].

Actualmente los procesos pirometalúrgicos usan como materia prima el mineral Galena (sulfuro de plomo-PbS) y la pasta de los acumuladores de plomo ácido usados (74.0 % en masa de Pb en la pasta) para su reciclaje; el contenido promedio de esta última es PbSO₄ (sulfato de plomo-anglesita 27.0%), PbO (5.4 %), PbO₂ (10.8 %) y Pb⁰ (56.8 %) [Fronteras Comunes, 2013]. Dichos procesos tienen un impacto ambiental elevado, al emitir gases tipo efecto invernadero (CO₂, CO proveniente del carbón mineral y SO₂ a partir del PbSO₄) y vapores de plomo que forman partículas en el aire y que precipitan en los alrededores de las plantas. Además, estos procesos precisan de un alto consumo energético (521 kJ/mol Pb), debido a que se llevan a cabo en hornos que operan a temperaturas entre 800 y 1200 °C. Ante esta situación, las empresas han tenido que implementar controles de emisiones rigurosos, que suman a los costos del procesamiento [Bastida, 2008].

En los últimos años se han desarrollado procesos hidrometalúrgicos (lixiviación selectiva) a nivel laboratorio, con el propósito de sustituir a los procesos pirometalúrgicos, para la obtención de plomo metálico a partir del reciclaje de los acumuladores de plomo ácido usados (APAU). Uno de ellos es el desarrollado por la Universidad Autónoma Metropolitana; este proceso consiste en una etapa de lixiviación basada en citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) y la otra es una electrodeposición directa de los lixiviados, para obtener plomo metálico. Toda la operación se lleva a cabo a pH neutro y temperatura ambiente. En pruebas a nivel laboratorio se obtuvieron disoluciones del 100% y recuperación de Pb metálico con eficiencia mayor al 98 % [Gómez y Rivera, 2014, Lapidus y Zarate, 2014]. En las ecuaciones 1-5 se muestran las principales reacciones de complejación entre el Pb²⁺ con Cit³⁻ y sus respectivas constantes de equilibrio (k_i) [NIST, 2004, MEDUSA®, 2010].



Una de las ventajas de esta propuesta es que, una vez electrorecuperado el plomo, la solución se puede reciclar nuevamente a la etapa de lixiviación. Sin embargo, debido a la recirculación que se presenta dicho proceso, la eficiencia de lixiviación se ve afectada por la acumulación del ion sulfato en la solución, ya que existe una baja solubilidad entre el los iones SO_4^{2-} con Pb^{2+} (Ecuación 6) respecto a las reacciones de complejación entre los iones Pb^{2+} con Cit^{3-} , ocasionado que la lixiviación de plomo con los iones citrato disminuya y en su lugar se forme $PbSO_4$ [MEDUSA®, 2010].



Consecuentemente, es necesario purgar de la solución lixivante el exceso del ion SO_4^{2-} , lo cual representa gastos elevados tanto en reactivos como de inversión. Por lo anterior, sería conveniente un pretratamiento para remover el ion SO_4^{2-} presente en la pasta de los APAU y de esta manera los gastos se disminuirían.

El propósito de la presente investigación consiste en estudiar diferentes métodos y sus limitaciones para transformar la anglesita ($PbSO_4$) a un compuesto distinto que no perjudique el proceso, antes de que el plomo entre al circuito cerrado lixiviación/electrólisis, o bien separar el ion sulfato de los iones de plomo disuelto, precipitando éstos. El entendimiento de ambas técnicas volvería más eficiente el mismo proceso convencional (tostación-reducción) o cualquiera de las alternativas hidrometalúrgicas propuestas

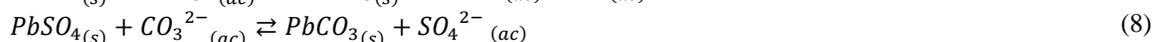
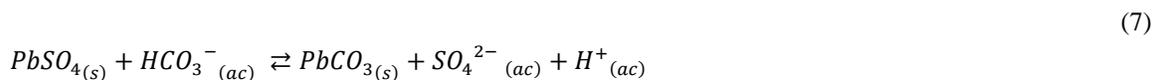
Antecedentes

A través de los años varios científicos han estudiado el problema de la eliminación del azufre presente en los compuestos de plomo que lo contienen, como es el sulfato de plomo (contenido en APAU) y el sulfuro de plomo (a partir de minerales). La información recabada de la literatura sobre métodos propuestos de desulfuración/desulfatación hidrometalúrgica de anglesita ($PbSO_4$) se dividió en tres secciones: la primera y más extensa es la conversión de $PbSO_4$ a $PbCO_3$ a partir de diferentes sales de carbonato disueltas en agua (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$ y $(NH_4)HCO_3$); la segunda es la precipitación de plomo previamente disuelto en solución acuosa con carbonato de sodio y la tercera, es la desulfuración de anglesita por conversión $PbSO_4$ a $Pb(OH)_2$ con hidróxido de sodio.

Desulfuración de anglesita con sales de carbonato.

Entre los primeros investigadores en reportar la eliminación del sulfato de la anglesita se encuentran Arai y Toguri [1984]. Ellos mencionaron que en un intervalo de pH 6-10.89 a 25 °C, la sustancia que se obtiene al reaccionar $PbSO_4$ con iones de carbonato (CO_3^{2-}) en agua, es $PbCO_3$, explicando la formación de este a partir de las siguientes reacciones químicas (Ecuaciones 7 y 8, cabe señalar que no se reportaron sus respectivas constantes de equilibrio).

Sin embargo, a pH mayores de 10, se obtiene hidrocerusita ($Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$) [Arai y Toguri, 1984].



Dichos autores realizaron un barrido de concentración para los iones carbonato con relación molar 1:1 a 1:3 de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$, aunque su contenido de anglesita era bajo (5 g/L). A relaciones molares de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ mayores de 1:1.5, se obtienen conversiones cercanas al 100 % en un tiempo de 60 minutos, mientras que a una relación molar 1:1 de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ solo se logra alrededor del 90 % [Arai y Toguri, 1984]. Además, encontraron poca dependencia de la temperatura respecto con la cinética de transformación, debido a la baja energía de activación (4.7 kJ/mol) y una relación inversamente proporcional con el radio de partícula.

En años posteriores Gong y colaboradores [1991 y 1992] estudiaron la conversión de sulfato de plomo a carbonato en un pH 10 a 30 °C y diferentes relaciones molares de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ (entre 1:3 y 1:121 molar), con Na_2CO_3 disuelto previamente (entre 0.01 y 0.4 M). A una relación de 1:6 molar de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ (relación en concentración reportada 0.003:0.02 M), se obtuvo una conversión completa a $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ en un tiempo de 60 minutos, mientras que se obtiene la misma conversión en 10 minutos para una relación molar 1:30 de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ (relación en concentración reportada 0.003:0.1 M) [Gong et al. 1991].

También se estudió la morfología del producto obtenido a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope) [Gong et al, 1991]. En la Figura 1, se muestran partículas sólidas parcialmente transformadas, en donde el centro de la partícula es el $PbSO_4$ sin reaccionar y la zona (2) es hidrocerusita ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$). Se puede observar que el producto formado es poroso, permitiendo que el ion carbonato difunda hacia la anglesita y la transformación continúe.

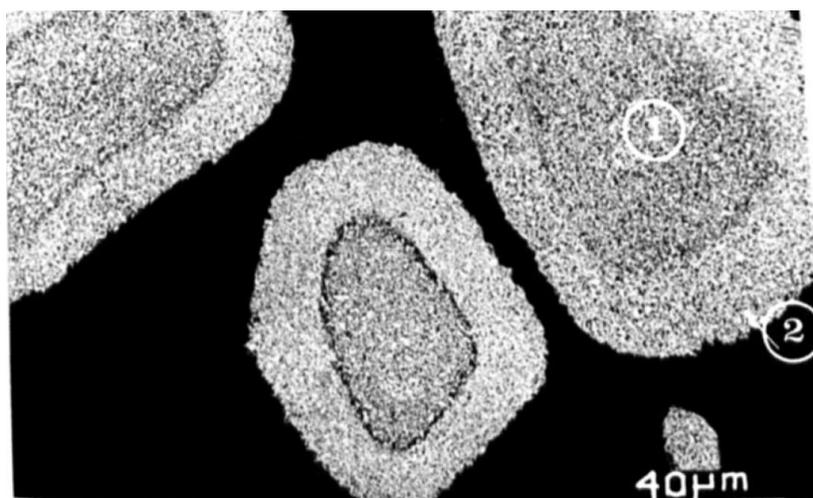
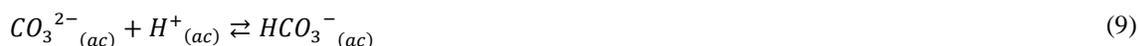
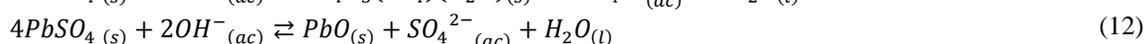
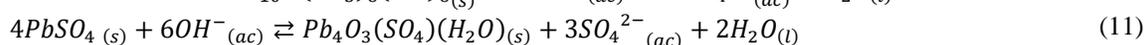
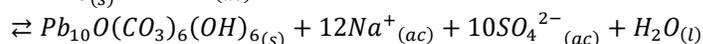


Figura 1. Microfotografía por SEM para partículas sólidas obtenidas a relación molar 1:6 de $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$. pH 10 y 30 °C (1)= $PbSO_4$; (2)= $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ [Gong et al. 1991].

Los mismos autores además realizaron experimentos en un intervalo de pH de 7 a 12, con la relación molar 1:30 en $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ a una temperatura de 30°C. De los resultados dedujeron que al pH de 7 la velocidad de conversión era relativamente baja, debido a que la mayor concentración del ion H^+ , afecta el equilibrio carbonato/bicarbonato (ecuación 9), dificultando el intercambio del ion CO_3^{2-} con el ion SO_4^{2-} .



A pH 11.5 llega la reacción de desulfuración (ecuación 8) a su máxima velocidad, decayendo gradualmente desde el pH 11.5 a 12. Ellos mencionan que en ese intervalo de pH pueden existir algún compuesto de Pb^{2+} que interactúa con los iones OH^- el cual no permite la reacción con el ion CO_3^{2-} (Ecuaciones 10 y 11) o el sulfato de plomo reaccione de tal manera que se forma un óxido de plomo (Ecuación 12). Cabe señalar que a un pH 12, la velocidad de reacción vuelve a aumentar [Gong et al. 1991].



Gong y col. [1991] mencionan que a pH 11.3, 30 °C y una relación molar $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ de 1:30 se forma como único producto $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (hidrocerusita), pero para un tiempo mayor de 24 horas, se transforma a $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$, como la única sustancia presente. Por último, estos investigadores observaron que a concentraciones mayores de 0.5 M de Na_2CO_3 , en un tiempo mayor de 1 hora y temperaturas mayores de 65 °C, la sustancia que predominaba era $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$ [Gong et al. 1991].

Gong y colaboradores [1992] estudiaron más a fondo el fenómeno de pasivación, publicando nuevos resultados sobre el intercambio aniónico $SO_4^{2-}-CO_3^{2-}$, utilizando un disco rotatorio de $PbSO_4$, en contacto con soluciones de Na_2CO_3 . De sus resultados dedujeron que las velocidades de transformación obtenidas son debido a una pasivación por parte de los productos. Al realizar pruebas experimentales de desulfurización con Na_2CO_3 , K_2CO_3 y $(NH_4)_2CO_3$, concluyeron que el ion CO_3^{2-} actúa de la misma manera, independientemente de la sal de origen [Gong et al., 1992]. Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) caracterizaron los productos y se reportó que después de 24 horas hidrocerusita se producía en mayor cantidad y trazas de $NaPb_2(CO_3)_2(OH)_2$ a una temperatura de 50 °C, sin embargo, a temperaturas de 80 °C predominan las especies $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$ y $Pb_2O(SO_4)$.

Respecto a la influencia en el aumento de la concentración de carbonato presente en la solución (0.05-2.0 M), tanto la velocidad de reacción, como la conversión de SO_4^{2-} a CO_3^{2-} , disminuyeron progresivamente a un mínimo en 0.7 M, mientras que a concentraciones mayores de 0.7 a 2.0 M, la velocidad de reacción y la conversión aumentaron [Gong et al.,

1992]. Para uno de los experimentos (0.1 M Na_2CO_3) se realizó una microfotografía por SEM para conocer la morfología de los productos que se depositan en la superficie del disco e identificaron tres regiones distintas (Figura 2): la primera (1) identificada por PbSO_4 , la segunda (2) $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y la tercera (3) $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ [Gong et al. 1992]. Se puede observar en dicha figura que esta última fase es poco porosa y probablemente sea la causante de la pasivación de la reacción de transformación.

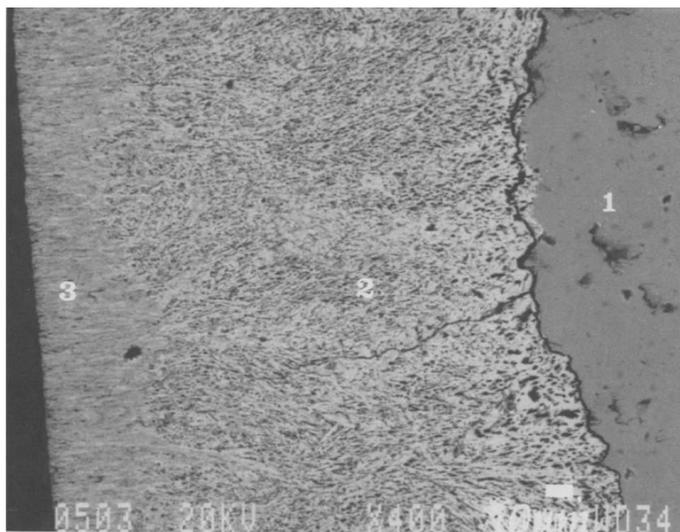


Figura 2. Microfotografía por SEM para corte longitudinal del disco rotatorio (1)= PbSO_4 ; (2)= $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$; (3)= $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ [Gong et al. 1992].

Lyakov y colaboradores [1999] retomaron el estudio del intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ para anglesita presente en la pasta de los APAU (17.22 % en masa del ion SO_4^{2-}), con carbonato de potasio. Primero, realizaron experimentos en un barrido de concentraciones de 0.4 a 0.9 M de SO_4^{2-} con relación molar 1:1.13 de $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$. Para una concentración de 0.5 M SO_4^{2-} , en 3 horas se observaron conversiones entre 94 y 96.5% a las temperaturas de 20 y 70 °C. Cabe mencionar que, estos autores no reportan la formación de una fase pasivante como producto, sin embargo, al no obtener conversiones del 100 %, se infiere que la reacción de desulfuración está controlada por difusión de los iones carbonato a través del producto sólido despostado en la superficie de anglesita.

Lee en 2009 realizó nuevamente la desulfuración de anglesita, utilizando Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NH_4HCO_3 , a una temperatura de 30 °C, con una cantidad de sólido que correspondía a una concentración disuelta de 0.3 M PbSO_4 (100 g/l de polvo de APAU) en un pH 10. Primero realizó el intercambio $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ en un barrido de relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$ de 1:1 hasta 1:3 por un tiempo de reacción de 1 hora; para los cuatro tipos de sales de carbonato se obtuvieron conversiones mayores de 90% para relaciones molares de 1:2 y 1:3 [Lee, 2009], de manera que, se necesita un exceso en carbonatos disueltos, independientemente de la procedencia de la sal de carbonato, para así obtener conversiones mayores del 90 %, a partir de muestras de APAU.

Yang y sus colaboradores [2012], también estudiaron la desulfatación de anglesita (64.5 % en peso) contenida en muestras de pasta de APAU, con tres tipos de sal de carbonato distintos: Na_2CO_3 , NaHCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los autores mencionan utilizar 100 g de polvo/L a las soluciones con relaciones molares de $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$ de 1:1 a 1:2.5, durante una hora. Como en los casos anteriores, a relaciones molares mayores de 1:2 en $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$, las conversiones que obtuvieron fueron cerca del 98 %, independiente del tipo de la sal de carbonato [Yang et al., 2012].

Los productos se caracterizaron por la técnica de DRX (Figura 3) en los que se observan picos característicos de PbCO_3 al utilizar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NaHCO_3 , mientras que la especie $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ fue obtenida por el uso de Na_2CO_3 [Yang et al., 2012]. Con estos resultados, se puede inferir que cada tipo de catión asociado al carbonato genera una fase diferente de carbonato de plomo.

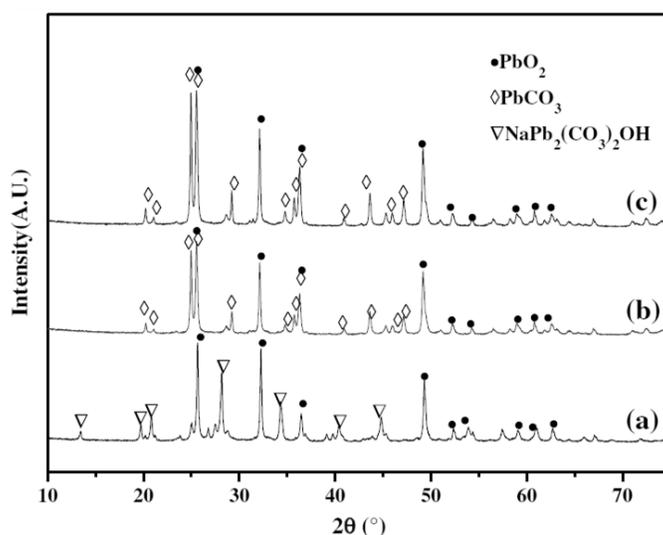


Figura 3. Difractogramas para los productos obtenidos por el intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ con el uso de (a) Na_2CO_3 , (b) NaHCO_3 y (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [Yang et al., 2012].

En la práctica, a nivel industrial, se ha sabido que el proceso de desulfuración de PbSO_4 contenido en la pasta de los APAU, no ha tenido altas conversiones. Debido probablemente a la pasivación que ocurre por la reacción al utilizar carbonato de sodio a elevadas concentraciones.

Desulfuración de anglesita previamente disuelta por precipitación de Na_2CO_3 .

Yang y colaboradores [2013] también reportaron una ruta para la obtención de PbCO_3 , a partir de polvos de APAU (79.8 % en masa de plomo). El proceso consistió en disolver el plomo de los polvos con un ácido, en una relación molar $\text{Pb}:\text{H}$ de 1:2.5, donde Pb es el plomo y H es el ácido nítrico o acético. Se observó que, en una hora, el plomo se disuelve hasta un 98 % con ácido nítrico, siendo más eficiente y rápido que el ácido acético, por lo que, estos licores son los utilizados para la precipitación a carbonato de plomo.

A partir del plomo disuelto, los autores llevaron a cabo la precipitación del mismo con Na_2CO_3 a una relación $\text{Pb}^{2+}:\text{CO}_3^{2-}$ de 1:1.5 y una temperatura de 25 °C a un pH de 8. En 30 minutos se logró una conversión del 99.8 % obteniéndose únicamente el PbCO_3 [Yang et al. 2013], de modo que, mediante esta ruta de desulfuración, se logró obtener el producto deseado evitando así, la formación de otras fases de carbonato de plomo causantes de la pasivación de la reacción de desulfuración.

Desulfuración de anglesita con NaOH.

Vassilev y colaboradores [2007] reportaron otra manera de retirar sulfatos de muestras pulverizadas de APAU, el cual tiene un 6.45 % en masa de SO_4^{2-} , 59.85 % de plomo y un 33.70 % de otros metales como antimonio, arsénico, cloro, cobre y zinc. Su técnica consistía en disolver NaOH a una relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{OH}^-$ de 1:2 con concentraciones de OH^- alrededor 1.0 M, a 40 ° y 48 °C. Se observó una conversión máxima del 95.7% en 30 minutos a 40°C y 97.4% a 48°C, de modo que, a partir de esta otra ruta alterna (proceso hidrometalúrgico) se puede desulfurar PbSO_4 sin la necesidad de utilizar sales de carbonatos.

Tabla 1. Condiciones experimentales reportadas (1984-2013)

Año	Autores	Na_2CO_3	NaHCO_3	K_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	NaOH	$\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$ * $\text{SO}_4^{2-}:\text{OH}^-$	M PbSO_4	Tamaño de malla (μm)	T (°C)	pH	RPM	% conversión	t (min)	observaciones
1984	Arai y Toguri	X						1:1.5	0.0165	-149 +99 -239	25	10.89	1550	100	60	
1991	Gong y col.	X						1:30	0.0033	+149	30	11.3		100	10	
1992	Gong y col.	X		X	X			*		*	30		800			*Disco rotatorio PbSO_4
1999	Lyakov y col.			X				1:1.13	0.5		65			94	40	
2007	Vassilev y col.						X	1:2*	0.54	500 -74	48	12.5	*	98.5	60	*Sólidos en suspensión
2009	Lee	X	X		X	X		1:2	0.3	+44 -149	30	10		90	60	
2012	Yang y col.	X	X		X			1:2	0.2	+125	35		*	98	60	*Sólidos en suspensión
2013	Yang y col.	X						1:1.5	0.4	-149 +125	25	8		99.8	30	Disolver el Pb con HNO_3 Pb:H 1:2.5

Con base en la información reportada en la literatura (tabla 1), se deduce que, la desulfuración de anglesita por procesos hidrometalúrgicos a partir de muestras de APAU y PbSO_4 grado analítico, está limitada por la pasivación al formarse $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}_{(s)}$ como producto secundario cuando se utiliza carbonato de sodio. Esta especie tiene una morfología menos porosa que el producto deseado ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(s)}$), impidiendo la difusión de los iones CO_3^{2-} a través de la capa de producto (hidrocerusita) para reaccionar con la anglesita que todavía no se ha transformado. Por tal motivo, se propone el uso de otras sales de carbonato

(K_2CO_3 y $(NH_4)_2CO_3$) con la finalidad de determinar si el catión asociado a carbonato también influye en la pasivación de la reacción.

Puesto que, la baja relación molar $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ (1:1.13 a 1:2.0) pudiese evitar la formación de este tipo de fase ($NaPb_2(CO_3)_2OH_{(s)}$), se plantea una relación molar de 1:1.1, con una concentración 0.11 M de carbonatos, el equivalente a utilizar 0.1 M de $PbSO_4$.

Debido a que la temperatura y la velocidad de agitación, no son variables de las cuales afecte mayormente al avance de reacción y la formación de una fase pasivante [Arai y Toguri, 1984, Yang et al., 2012, Vassilev et al., 2007], se realizó el proceso a temperatura ambiente (25 °C) y se mantuvo una agitación mecánica baja, pero suficiente para que los sólidos permanezcan en suspensión.

Dado que la desulfuración de $PbSO_4$ por el intercambio directo entre los aniones $SO_4^{2-}-CO_3^{2-}$ no es la única opción para la eliminación de sulfato a partir de una vía hidrometalúrgica, se estudió una ruta alterna, la cual consiste en disolver la anglesita con un agente complejante, seguido de precipitar el plomo en forma de carbonato o hidróxido, y de esta manera evitar la formación de productos pasivantes de la reacción de desulfuración.

Justificación

La presencia de iones sulfato en soluciones acuosas, disminuye la solubilidad de plomo debido a la formación de compuestos con estos por su baja solubilidad ($\log k_s=2.75$) Por otro lado, la formación de óxidos de azufre para la obtención de plomo por métodos convencionales (tostación-reducción), también se suman a los gastos en los procesos pirometalúrgicos. En este trabajo de investigación, se pretende retirar el sulfato contenido en anglesita ($PbSO_4$), a partir de un proceso hidrometalúrgico, logrando la desulfuración de anglesita, se puede implementar esta técnica como pretratamiento para la obtención de plomo metálico y así evitar problemas ambientales y de procesamiento.

Para esto, se plantearon distintas formas de retirar el sulfato de anglesita en un medio acuoso, ya sea por intercambio aniónico directo entre carbonato-sulfato o hidroxilo-sulfato, evitando la pasivación por la formación de un producto no-poroso en la superficie del reactivo sólido.

Objetivo General

Desarrollar una ruta de desulfuración para la anglesita, a partir de un proceso hidrometalúrgico a nivel laboratorio, el cual evite la formación de productos pasivantes (no poroso) de la reacción de desulfuración.

Objetivos Particulares

Determinar los parámetros termodinámicos (pH) y de proceso (relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$, concentración), que intervienen en la desulfuración de anglesita por una vía hidrometalúrgica a partir del uso de sales de carbonato (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y K_2CO_3) e iones hidroxilo.

Desarrollar una metodología de las posibles rutas por las cuales eliminar sulfato de anglesita por una vía hidrometalúrgica.

Analizar las rutas de desulfuración y discriminar las que presente pasivación por la formación de productos superficiales no-porosos.

Análisis termodinámico

Cabe recordar que, el uso principal de citratos para la desulfuración de anglesita consiste en evitar la formación de productos pasivantes de la reacción, ya que servirá como agente complejante para disolver PbSO_4 y posteriormente ser depositado el plomo en forma de carbonato o hidróxido, dependiendo de la sustancia que se añada.

El estudio para la desulfuración de la anglesita se clasifica en dos categorías generales (Figura 4), sin el uso de citratos en la solución y con el uso de estos iones (concentración 1 M revisar apéndice A). En ambos casos se espera la formación de una sal de carbonato de plomo al utilizar Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y K_2CO_3 y la aparición de hidróxido de plomo(II) usando NaOH . Para saber el pH al cual son predominantes los productos esperados, se realizaron distintos diagramas de distribución de especies con el software MEDUSA® [MEDUSA® 2010].

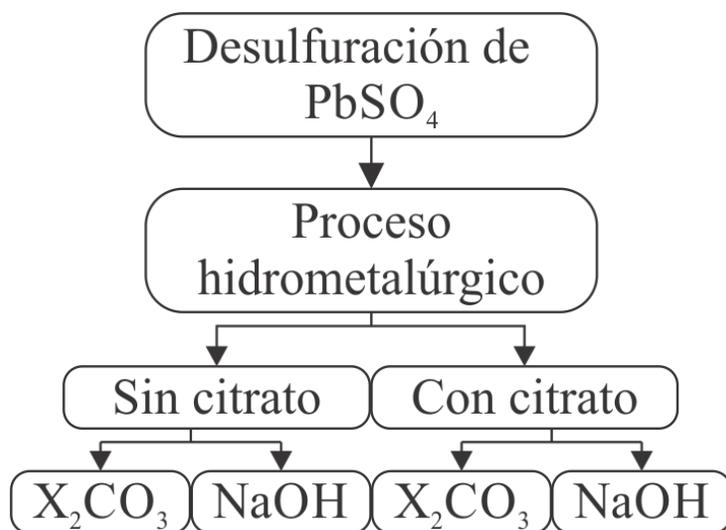


Figura 4. Diagrama de desulfuración de anglesita por una vía hidrometalúrgica.

En la Figura 5 se muestran los diagramas de distribución de especies sin citrato. En el diagrama 5a) (con iones carbonato), se observa que en un intervalo de pH 6.5 a 9 el PbCO_3

es la especie sólida que se forma en su totalidad. En tanto que en el diagrama b), Pb(OH)_2 es la única especie formada a partir de un pH 8.

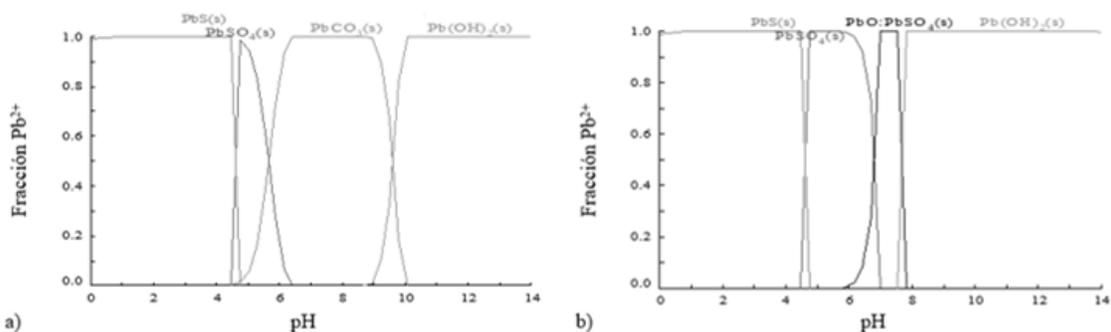


Figura 5. Diagrama de distribución de especies a 25 °C, 0.31 V, 0.1, 0.1 y 0.11 M de Pb^{2+} , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} respectivamente; a) iones carbonato y b) iones hidroxilo. Se realizó con el software MEDUSA®.

Los diagramas de distribución de especies en presencia de iones citrato se muestran en la Figura 6. Se observa en el diagrama c) (con iones carbonato) que a pH 9 se encuentra la máxima conversión a PbCO_3 . Mientras que en el diagrama d) a partir de un pH 9, Pb(OH)_2 es el sólido formado.

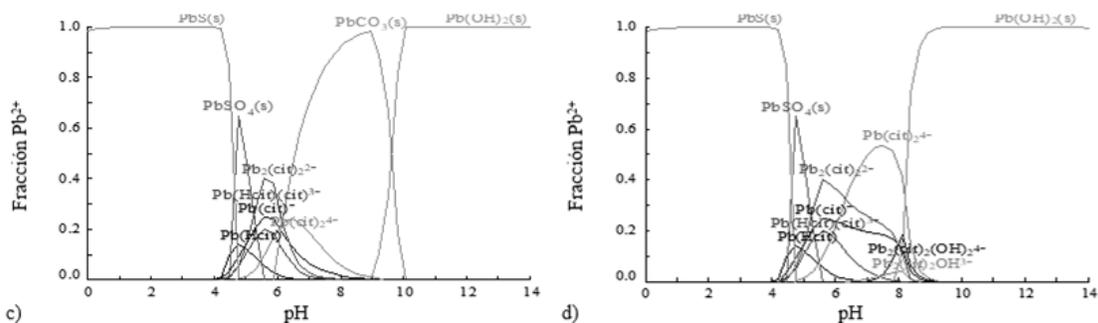


Figura 6. Diagrama de distribución de especies a 25 °C, 0.31 V, 1, 0.1, 0.1 y 0.11 M de cit^{3-} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} respectivamente; a) iones carbonato y b) iones hidroxilo. Se realizó con el software MEDUSA®.

Con base en estos cuatro diagramas de distribución de especies, podemos inferir que a un pH 9, se puede obtener como producto PbCO_3 en presencia de carbonato y Pb(OH)_2 en su ausencia. Además, este valor sirve como punto de referencia para poder comparar su conversión al producto deseado.

Metodología

El sólido utilizado para la desulfuración fue PbSO_4 grado analítico (99.288%, MEYER). Inicialmente, este reactivo se trituró manualmente con un mortero de ágata y se separó a distintos tamaños de partícula, obteniendo tres fracciones a -841+400, -400+250 y -250+177 μm y caracterizarlo por DRX. El PbSO_4 con tamaño de partícula -250+177 μm , fue el reactivo utilizado para experimentar en todas las rutas de desulfuración planteadas, con la

finalidad de utilizar el material con mayor área superficial y posteriormente los otros dos tamaños de sólido para las rutas de desulfuración y deducir la influencia que tiene el tamaño de partícula en este tipo de reacción.

El sistema (reactor) para la elaboración de todos los experimentos consistía en utilizar vasos de precipitados de 100 mL, junto con agitadores magnéticos de longitud igual al diámetro del recipiente (4 cm de longitud), con la finalidad de que el agitador abarcara toda la superficie del recipiente y minimizar los espacios vacíos de mezclado. Para un control constante de temperatura, el vaso de precipitados se mantuvo sumergido en un baño de agua a 25 °C.

La medición de pH y potencial ORP inicial, se realizó con un potenciómetro CONDUCTRONIC pH120, un electrodo Hanna Hi 1131 y un electrodo de Ag/AgCl Hanna Hi 4112. Para la calibración del equipo, se utilizaron soluciones buffer de pH 2 (HYCEL), 7 (MEYER) y 10 (J.T.Baker). El ajuste de pH para las soluciones de estudio se realizó manualmente por goteo con soluciones de ácido nítrico (8 N, J.T.Baker) e hidróxido de sodio (5 M, MEYER).

Previamente se realizaron pruebas de mezclado para determinar la velocidad de agitación, al cual los sólidos permanecían suspendidos, agregando 30 g/L de PbSO₄ con tamaño de partícula -250+177 μm en un volumen de 50 mL. Se observó que 300 rpm era un valor adecuado para dicho propósito, mismo que fue utilizado para los experimentos posteriores.

Las sales de carbonato y citrato grado analítico que se utilizaron fueron Na₂CO₃ (MEYER, tamaño de partícula -100+200 μm al 99.5 %), (NH₄)₂CO₃ (MEYER, partícula -100+200 μm al 90 %), K₂CO₃ (MEYER, partícula -80+200 μm al 99 %), y Na₃cit (MEYER, partícula -100+200 μm al 99 %). Las características de tamaño de partícula para estos reactivos son los comerciales.

Para saber las concentraciones de Pb²⁺ y SO₄²⁻ en las soluciones, se tomaron dos alícuotas para cada tiempo de muestreo (1 mL aproximadamente) empleando jeringas comerciales de 3 mL de capacidad y se retiró el sólido con filtros pirinola (tamaño de abertura de 0.22 μm). Se cogieron con una micropipeta (Thermo Fisher SCIENTIFIC) 500 μL de cada alícuota filtrada y se agregaron en tubos de ensayo. Para cuantificar Pb²⁺, se diluyó la muestra contenida en los tubos de ensayo a una relación volumétrica 1:30, y por espectrofotometría de absorción atómica (Varian SpectraAA 220FS), se midió la concentración de este catión disuelto en la solución (Apéndice A). Con respecto a la concentración de los iones SO₄²⁻, se diluyeron las muestras en una relación volumétrica 1:10 y se calculó indirectamente por un método gravimétrico la cantidad de sulfato disuelto en la solución (Apéndice B).

Como ya se mencionó con anterioridad, la desulfuración de anglesita se clasificó en dos sistemas químicos, soluciones sin y con citrato, para la formación de carbonato e hidróxido de plomo, bajo las condiciones experimentales para todos los experimentos: pH 9, 25 °C, 300 rpm, 0.11 M CO₃²⁻, 30 g/L PbSO₄, relación molar SO₄²⁻:CO₃²⁻ de 0.1:0.11 y 1 M de cit³⁻.

Desulfuración sin citrato

Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)

Este primer caso de estudio consiste en disolver por un tiempo de 30 minutos la sal de carbonato X_2CO_3 (Ecuación 13, donde X puede ser el catión Na^+ , $(NH_4)^+$ o K^+) en agua destilada a pH 9, para tener una concentración del 0.11 M de CO_3^{2-} . Seguido se añaden 30 g/L g de $PbSO_4$ y se dejan reaccionar los reactivos esperando formar carbonato de plomo (Ecuación 14), el diagrama experimental explícito se muestra en la Figura 7.

La finalidad de esta ruta es ver si se logra la reproducibilidad con los resultados reportados en la literatura, ya que se deduce que es la forma a la cual realizaron los experimentos de la Tabla 1. Además, es importante saber si bajo estas condiciones de concentración, pH, temperatura y relación molar $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$, se logran conversiones mayores al 90 %, evitando la formación de una fase pasivante de la reacción de desulfuración. Por otra parte, saber cuán importante es que los iones de CO_3^{2-} estén disueltos previamente, ya que se podría ahorrar el tiempo de disolución (30 minutos) de la sal X_2CO_3 si se contempla este proceso para ser llevado a nivel industrial.

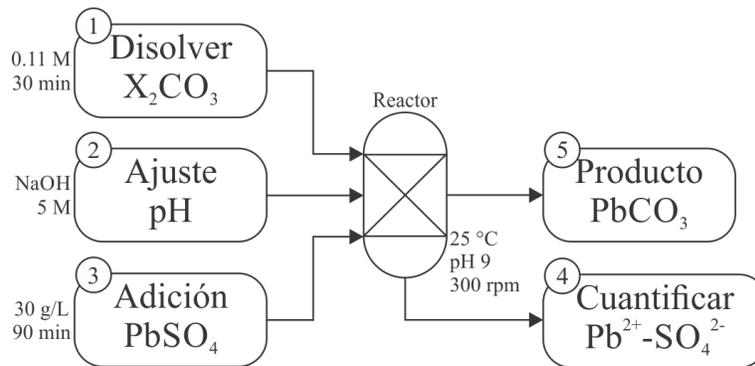
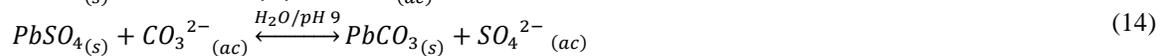


Figura 7. Diagrama experimental para el caso C-S.



Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S)

Este nuevo caso, consiste en primero ajustar a un pH 9 en agua destilada y después agregar simultáneamente la sal de carbonato junto con anglesita, dejando reaccionar los mismos (Figura 8 y ecuación 15), para formar el carbonato de plomo. Lo anterior implicaría que el tiempo necesario para que el carbonato se disuelva puede ser eliminado, disminuyendo el tiempo de desulfuración.

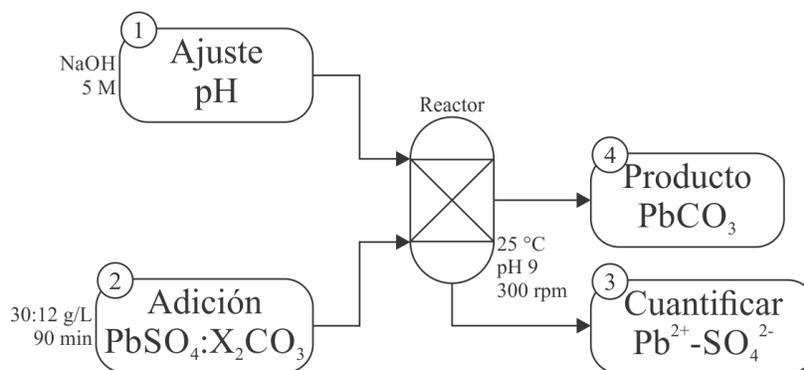
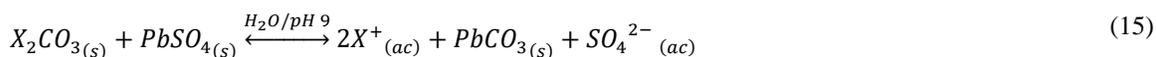


Figura 8. Diagrama experimental para el caso S:C.



Caso 1.3: pH-Sulfato (H-S)

En este último caso de la categoría desulfuración sin citrato, se planteó el siguiente procedimiento experimental (Figura 9), con la finalidad de obtener hidróxido de plomo(II) a pH 9 por el intercambio directo en entre los iones $SO_4^{2-}-OH^-$, dado que termodinámicamente es posible la formación de este producto.

Inicialmente se ajustó el agua destilada a pH 9 y después se agregó 30 g/L de $PbSO_4$ (Ecuación 16). Si se lograra retirar sulfatos con esta ruta, se evitaría el uso de sales de carbono, lo que minimiza gastos de inversión en la recuperación de plomo metálico a nivel industrial.

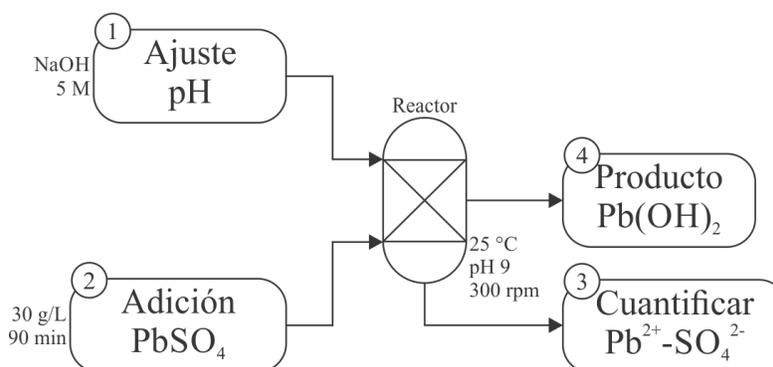
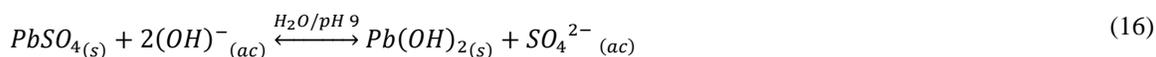


Figura 9. Diagrama experimental para el caso H-S.



Desulfuración con citrato

Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C)

Esta ruta de desulfuración consiste en disolver el citrato de sodio y ajustar la solución a un pH de 7 con ácido nítrico (Ecuación 17); después se agregan 30 g/L de anglesita por un tiempo de 90 minutos (Ecuación 18-apéndice A). Pasado dicho tiempo se eleva el pH a 9. Por último, se adiciona la sal de carbonato para que reaccione con los iones Pb^{2+} y así precipitar a carbonato de plomo (Ecuación 19).

A partir de esta ruta de desulfuración, se evitaría la pasivación de la reacción por la formación del producto en la superficie del sólido $PbSO_4$, dado que la reacción no sería por el intercambio aniónico directo entre SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , más bien, sería por la precipitación de Pb^{2+} disuelto en solución acuosa formando carbonato de plomo. El diagrama experimental se muestra en la Figura 10.

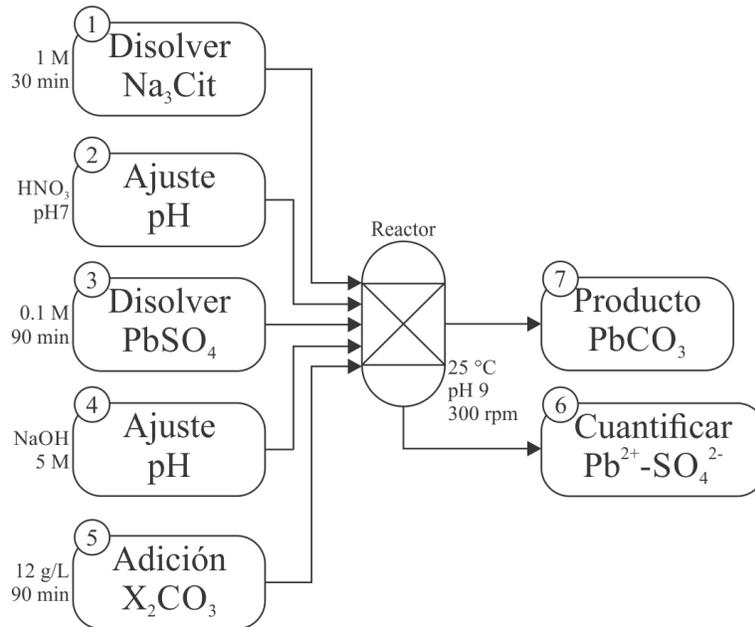
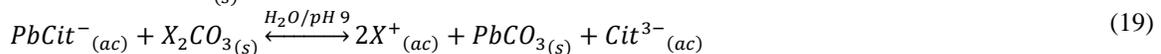
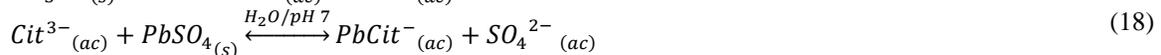


Figura 10. Diagrama experimental para el caso c-S-C.



Caso 2.2: Citrato-Carbonato-Sulfato (c-C-S)

Este caso consiste en disolver el citrato de sodio en agua por un tiempo de 30 minutos, seguido de disolver la sal de carbonato X_2CO_3 y ajuste a pH 9 de la solución con hidróxido

de sodio (Ecuación 20), finalmente agregar anglesita y dejar reaccionar Pb^{2+} con los iones cit^{3-} y CO_3^{2-} (Figura 11).

Se planteó esta ruta de reacción esperando que en el momento al cual se agrega $PbSO_4$ a la solución, el Pb^{2+} en la superficie de la partícula sólida se compleje primeramente con los iones citrato (Ecuación 21) y después precipite a carbonato de plomo con los iones CO_3^{2-} disueltos (Ecuación 22), evitando así, que carbonato de plomo se deposite en la superficie de la partícula de anglesita, ya que el producto formado en la superficie de $PbSO_4$ puede ser pasivante para la reacción. La suposición de este mecanismo se realizó con base en resultados experimentales [Gómez y Rivera, 2014], debido a que no se ha reportado en la literatura el mecanismo de reacción entre los iones Pb^{2+} , CO_3^{2-} y cit^{3-} en un medio acuoso.

Logrando que sea efectiva esta vía de desulfuración, se eliminaría el tiempo de disolución de anglesita necesario para el caso anterior (90 minutos para c-S-C), formando carbonato de plomo y evitando la pasivación de la reacción.

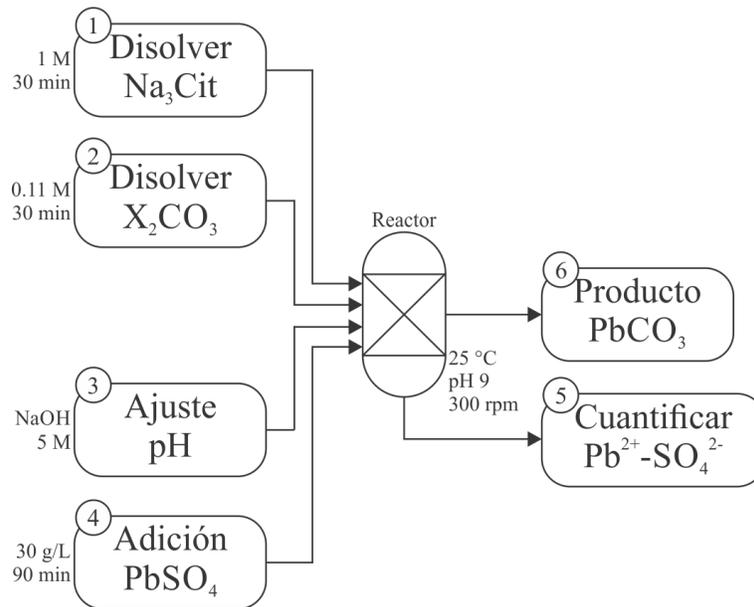
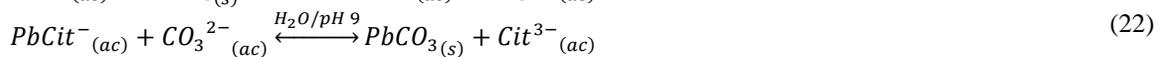
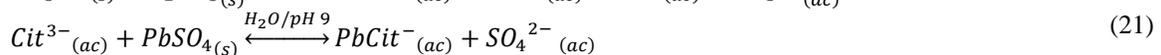
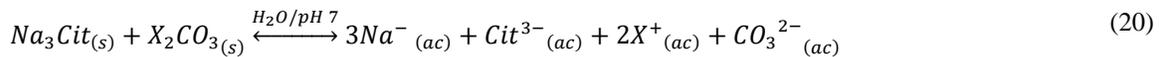


Figura 11. Diagrama experimental para el caso c-C-S.



Caso 2.3: Citrato-Sulfato:Carbonato (c-S:C)

Se espera la formación de carbonato de plomo en presencia de iones citrato disueltos, para esto, se disuelve el citrato de sodio en agua y se ajusta el pH a 9 (Ecuación 23), finalmente se agregan los sólidos sal de carbonato y anglesita al mismo tiempo (Figura 12), esperando reaccione el plomo superficial de la partícula de anglesita con los iones citrato (Ecuación 24),

seguido de reaccionar con el sólido de la sal de carbonato (Ecuación 25) para formar carbonato de plomo.

Se plantea de esta manera la ruta de desulfuración, con la finalidad de eliminar los tiempos de disolución de carbonatos y $PbSO_4$ (120 minutos), esperando no se pasive la reacción por depositarse carbonato de plomo en la superficie de $PbSO_4$. Puesto que consideramos este procedimiento como un pretratamiento para la desulfuración de anglesita, es posible minimizar los tiempos de esta etapa que se vería reflejado en los tiempos de producción y gastos del proceso.

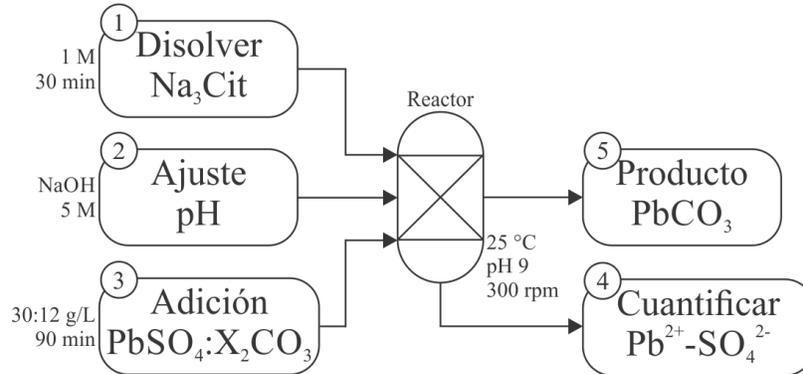
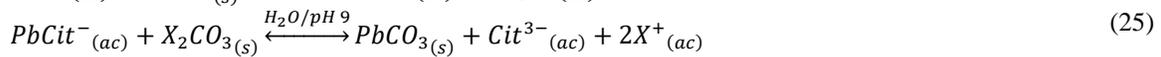
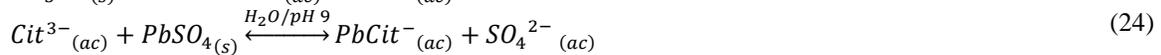
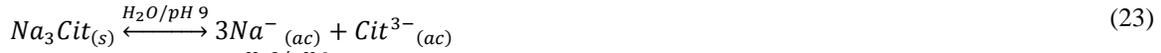


Figura 12. Diagrama experimental para el caso c-S:C.



Caso 2.4: Citrato-Sulfato-pH (c-S-H)

En esta ruta de desulfuración, se espera la formación de hidróxido de plomo (II) en presencia de citrato y sin carbonato en solución acuosa a pH 9. Para esto se disuelve citrato de sodio en agua destilada y se ajustó a pH 7 con ácido nítrico (Ecuación 26), después se agrega 30 g/L de anglesita (Ecuación 27-Apéndice A) y por último se elevó el pH a 9 con hidróxido de sodio (Figura 13). Con el propósito de precipitar el Pb^{2+} disuelto en complejos con citrato, para formar $Pb(OH)_2$ (Ecuación 28).

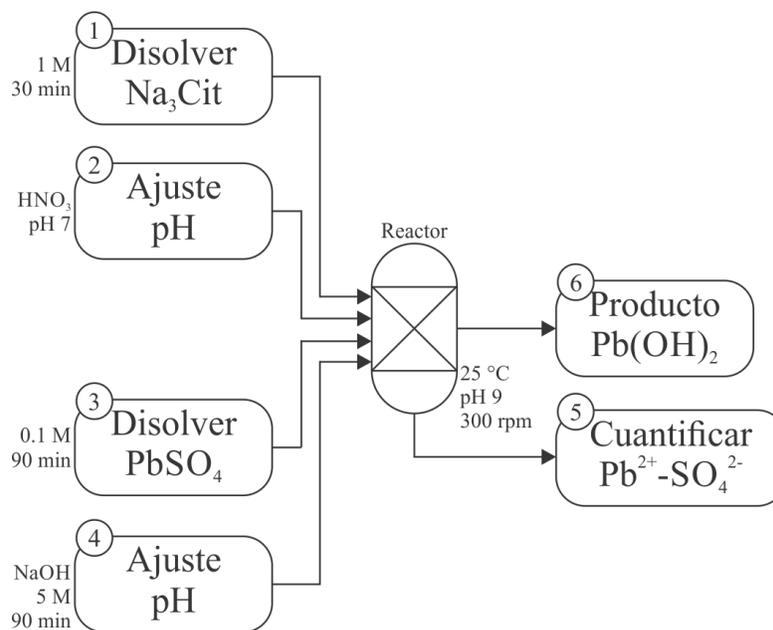
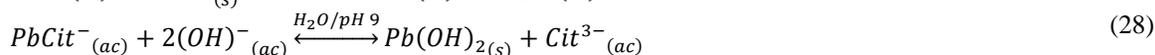
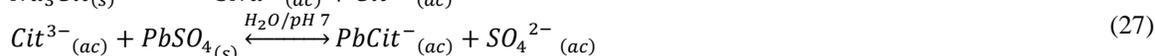


Figura 13. Diagrama experimental para el caso c-S-H.



Caso 2.5: Citrato-pH-Sulfato (c-H-S)

Este último caso, tiene la finalidad de obtener hidróxido de plomo(II) eliminando el tiempo de disolución de anglesita, a partir de la disolución del citrato de sodio en una solución a pH 9 (Ecuación 29), seguido de agregar 30 g/L de PbSO₄ (Figura 14), esperando que la reacción para la formación de Pb(OH)₂ sea la que ocurra al momento que entra en contacto anglesita con los iones OH⁻ disueltos (Ecuación 30) y no la complejación de Pb²⁺ con los iones citrato, ya que termodinámicamente Pb(OH)₂ es el producto formado (log k_s = -17.12).

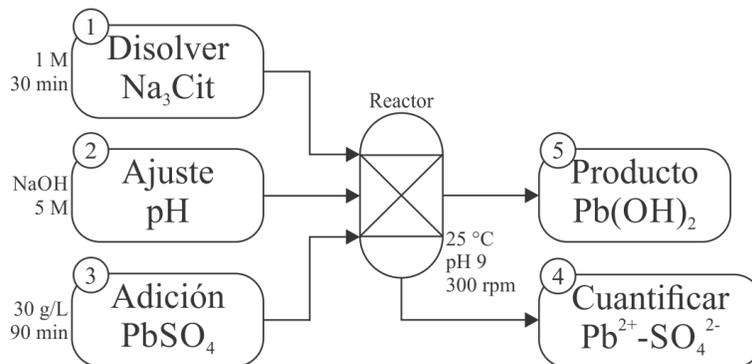
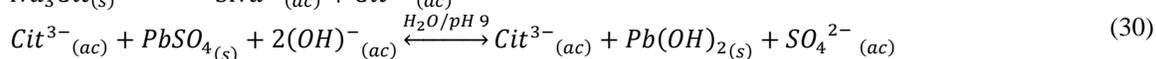


Figura 14. Diagrama experimental para el caso c-H-S.



A partir de las ocho rutas para la desulfuración de anglesita por vía hidrometalúrgica se planteó la matriz experimental (Tabla 2), bajo las condiciones de concentración de carbonato y citrato, relación molar $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$, temperatura, pH y velocidad de agitación mencionadas anteriormente. En esta tabla se contempla el uso de las tres sales de carbonato (Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ y K_2CO_3) obteniendo así un total de 18 experimentos.

Tabla 2. Matriz experimental para la desulfuración de anglesita.

	Con carbonato					Sin carbonato		
	C-S	C:S	c-C-S	c-S-C	c-S:C	c-H-S	c-S-H	H-S
Na_2CO_3								
K_2CO_3								
$(NH_4)_2CO_3$								

Resultados

Desulfuración de anglesita

Los resultados de la desulfuración de anglesita se clasificaron por casos para su mayor comprensión. Cabe señalar que los resultados mostrados a continuación, son el promedio de haber realizado por triplicado cada experimento, con la finalidad de asegurar su reproducibilidad y calcular su incertidumbre. La explicación que se le dio a cada caso de desulfuración fue con base en los fenómenos reportados y a partir del equilibrio termodinámico estudiado.

Se seleccionaron como las mejores rutas de desulfuración aquellos casos que tuvieran conversiones a carbonato de plomo mayores al 90 % (valor mínimo reportado en la tabla 1) para realizar un estudio más detallado sobre la influencia que tiene la carga (concentración) y tamaño de partícula de $PbSO_4$ en el avance de reacción.

Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)

Este caso es el más estudiado y reportado en la literatura, el cual consiste en tener carbonatos disueltos en solución a pH 9 para reaccionar con $PbSO_4$ sólido.

Se observa en la Figura 15 el avance de la desulfuración de $PbSO_4$ con K_2CO_3 a partir de la concentración de los iones SO_4^{2-} . A medida que transcurre el tiempo, la concentración de iones SO_4^{2-} en la solución aumenta hasta un 0.8 M en un tiempo de 60 minutos, lo que corresponde

al 80 % de sulfatos en solución agregados por anglesita. Después de este tiempo hasta los 90 minutos, la concentración de sulfatos permanece constante, lo que puede atribuírselo a una posible pasivación del producto depositado en la superficie de PbSO_4 [Gong et al., 1991 y 1992, Lyakov et al., 1999], que impide la interacción de los iones CO_3^{2-} con los iones SO_4^{2-} en el sólido. Se infiere que el producto obtenido es una sal de carbonato de plomo, debido a que se liberaron iones de sulfato a la solución; por otro lado, el catión Pb^{2+} no puede estar disuelto en agua sin un complejante, por lo que, el único estado de agregación del plomo en este sistema de aniones es sólido.

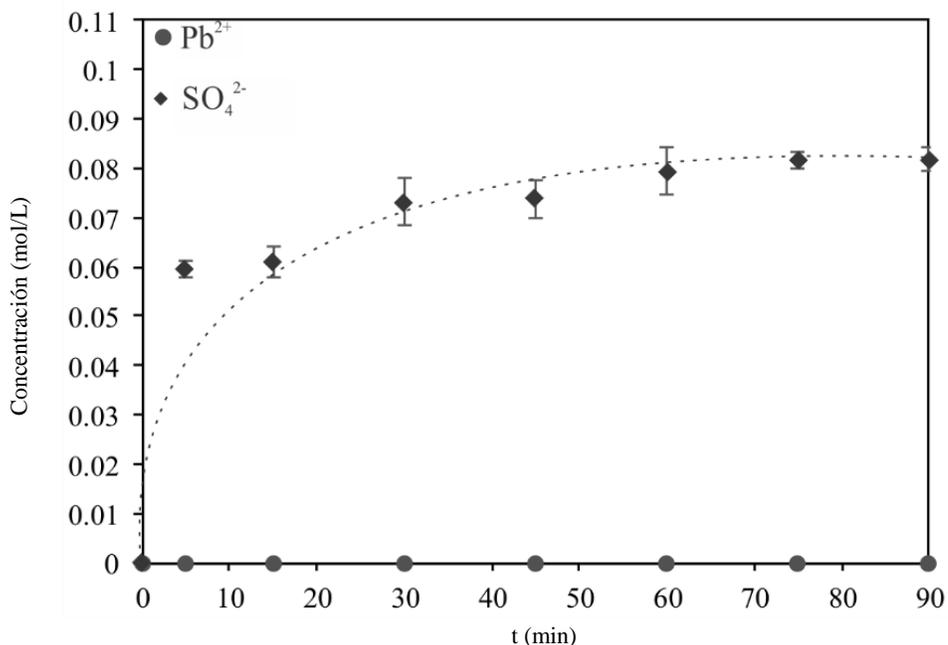


Figura 15. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de K_2CO_3 (0.11 M) agregando PbSO_4 (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Sin embargo, el uso de carbonato de sodio (Figura 16) y de amonio (Figura 17) para el caso C-S, favorece la reacción de desulfuración. Se observa que en un tiempo de 5 y 8 minutos respectivamente, se obtienen conversiones aniónicas SO_4^{2-} - CO_3^{2-} del 100 %, puesto que, en estos tiempos, se libera la mayor cantidad de sulfatos posible en solución acuosa (0.1 M). Se infiere que el producto es carbonato de plomo, ya que el Pb^{2+} no es soluble sin un complejante y al liberarse los iones SO_4^{2-} en la solución acuosa, la manera en que el plomo permanezca como sólido es en forma de PbCO_3 .

A partir del avance de desulfuración mostrado en las Figuras 16 y 17, se puede deducir que, no se produce la pasivación con el uso de Na_2CO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para el caso C-S correspondientemente, porque todo el sulfato contenido en PbSO_4 se transfiere a la solución, formado como producto carbonato de plomo. Cabe señalar que este caso con el uso de estas dos sales de carbono, serán estudiados con profundidad más adelante.

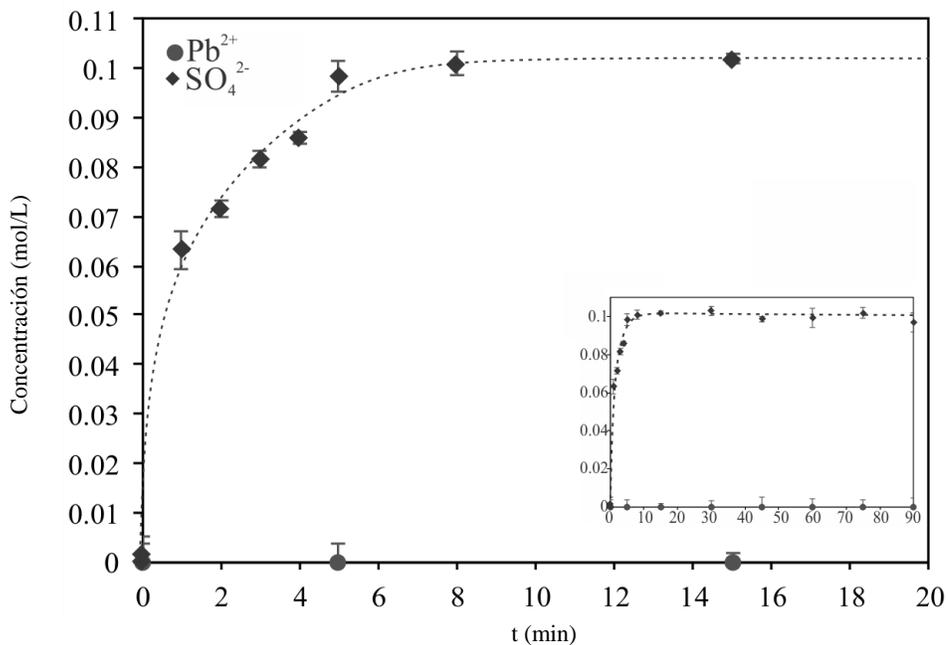


Figura 16. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de Na_2CO_3 (0.11 M) agregando PbSO_4 (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C .

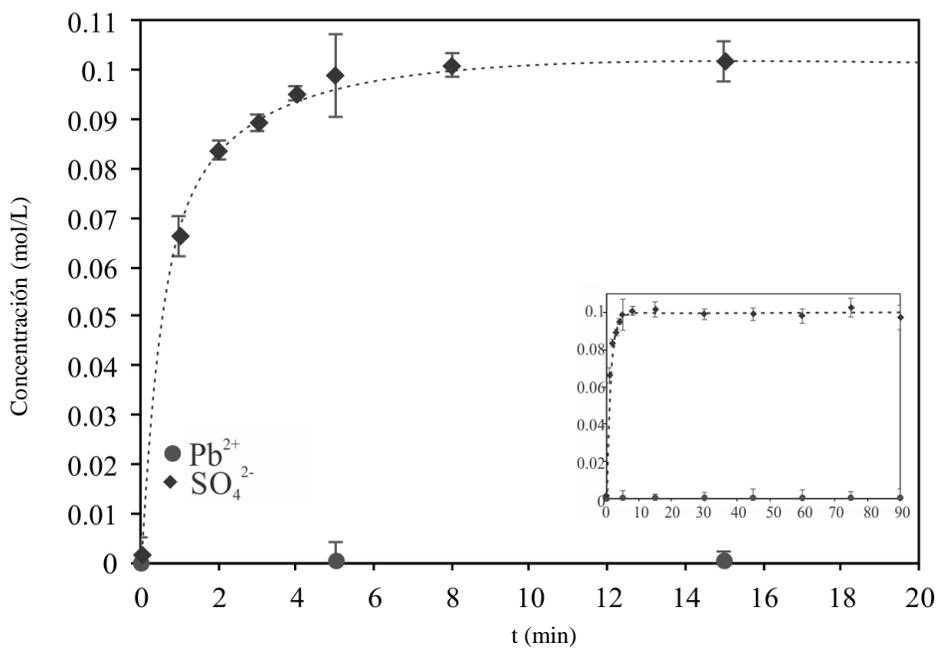


Figura 17. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.11 M) agregando PbSO_4 (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C .

Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S)

Los resultados experimentales obtenidos nos muestran que al utilizar K_2CO_3 , en un tiempo de 15 minutos la concentración de SO_4^{2-} en solución acuosa es de 0.67 M (Figura 18), esto equivale a un 16 % menos en la conversión cuando se tiene la sal de carbonato disuelta previamente (caso C-S utilizando K_2CO_3 -Figura 15), desfavoreciendo la desulfuración de anglesita aún más, debido a la capa pasivante del producto formado sobre $PbSO_4$ [Gong et al., 1991 y 1992, Lyakov et al., 1999].

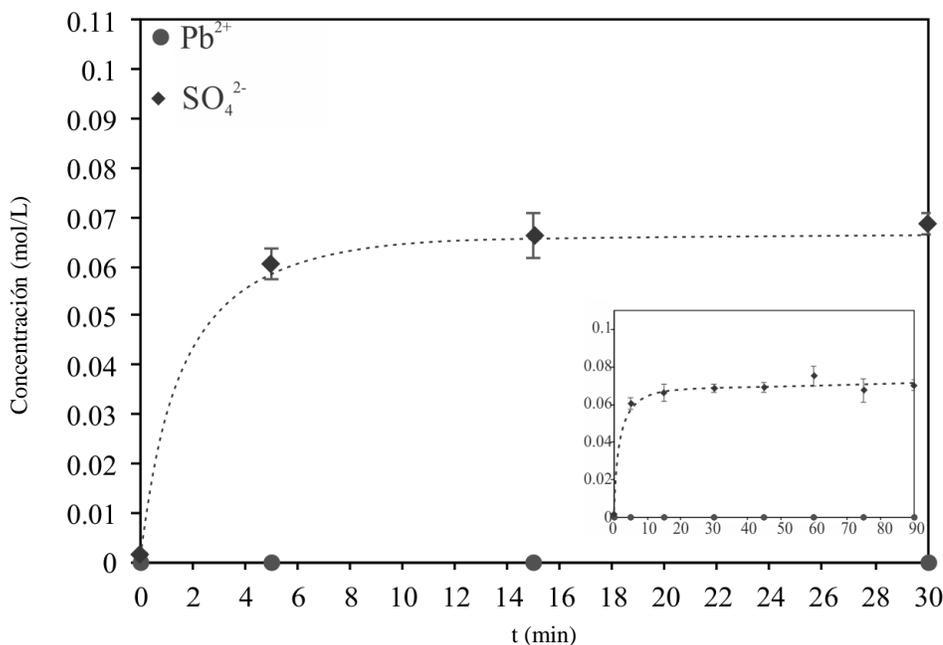


Figura 18. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo con K_2CO_3 (15 g/L) y $PbSO_4$ (30 g/L), agregados simultáneamente, a pH 9, 300 rpm y 25°C.

El uso de Na_2CO_3 para este tipo de caso perjudica la desulfuración de anglesita, ya que al comparar la conversión del caso C-S utilizando la misma sal de carbonato (100 % en 5 minutos), se obtiene menos en la conversión a carbonato de plomo un tiempo de 30 minutos para este caso (87 %-C:S), manteniéndose la misma concentración hasta un tiempo de 90 minutos (Figura 19). Se asume que está ocurriendo la pasivación de la reacción, ya que los productos formados en el exterior de $PbSO_4$ no permite que la reacción continúe [Gong et al., 1991 y 1992, Lyakov et al., 1999]

La presencia de un exceso de iones Na^+ son los que contribuyen en la formación de $NaPb_2(CO_3)_2OH$, el cual es la capa pasivante. Al reaccionar el plomo contenido en $PbSO_4$ con el ion CO_3^{2-} cuando no está disociado de Na^+ , este último al tener interacción directa con anglesita también reacciona para la desulfuración formando $NaPb_2(CO_3)_2OH$ [Gong et al., 1991 y 1992, Lyakov et al., 1999].

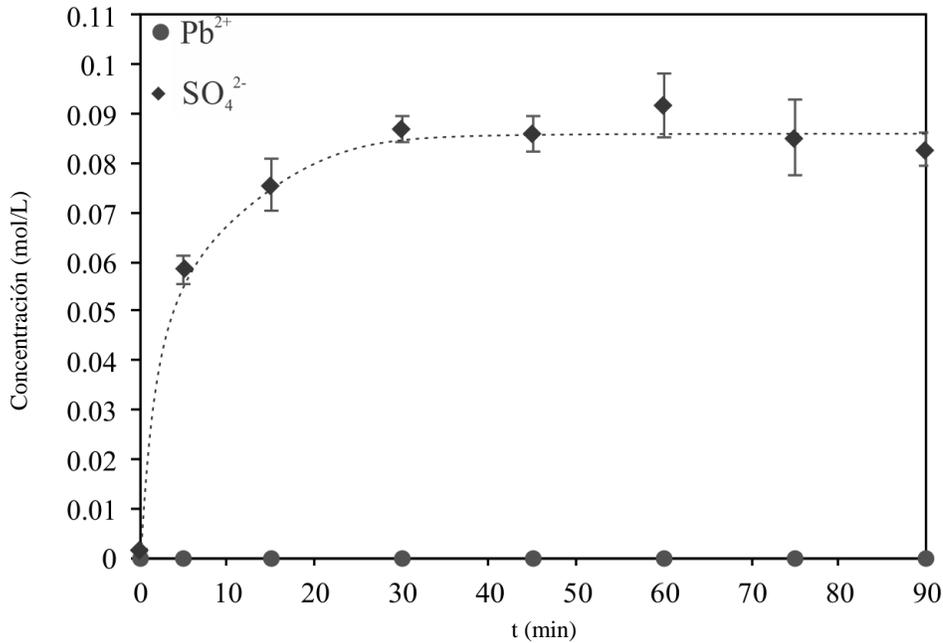


Figura 19. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo con Na_2CO_3 (12 g/L) y PbSO_4 (30 g/L), agregados simultáneamente, a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Cuando se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para la eliminación de sulfatos en anglesita en este caso, se obtiene una conversión del 100% a carbonato de plomo en 8 minutos (Figura 20).

Comparando con el caso C-S y utilizando la misma sal de carbonato ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), se obtienen las mismas conversiones en el mismo tiempo, por lo que, eliminar el tiempo de disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ no afecta al proceso de desulfuración de anglesita.

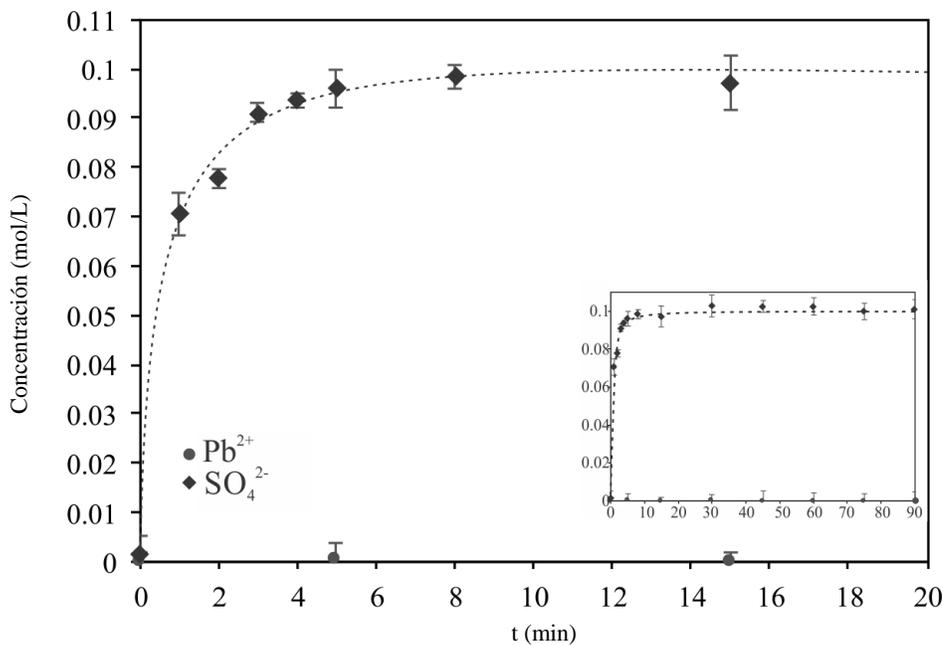


Figura 20. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (12 g/L) y PbSO_4 (30 g/L), agregados simultáneamente, a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Caso 1.3: pH-Sulfato (H-S)

En este último caso de estudio H-S, de acuerdo con los diagramas termodinámico, se espera la formación de hidróxido de plomo II a pH 9. Sin embargo, con base en los resultados experimentales mostrados en la Figura 21, no se observan iones SO_4^{2-} en la solución, lo que significa que, la reacción de desulfuración no se está llevando a cabo. Además, no se detectó una disminución del pH, lo que indicaría que los iones OH^- reaccionen con PbSO_4 . Por lo tanto, bajo estas condiciones experimentales, no es factible la desulfuración de anglesita. Posiblemente se deba a la necesidad de utilizar $\text{Pb}(\text{OH})_2$ como sustancia que active la reacción y se forme en la superficie de este material.

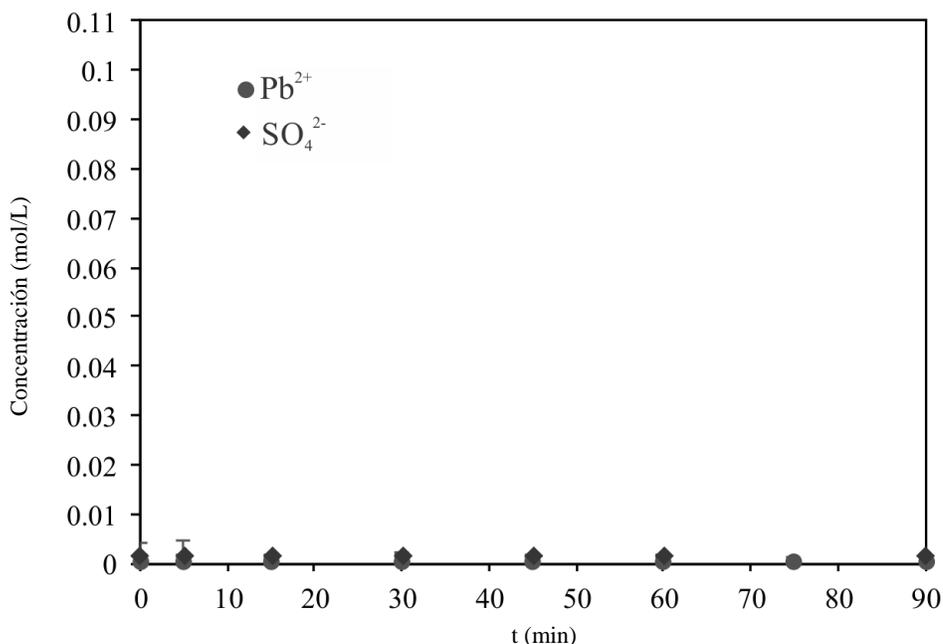


Figura 21. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo con PbSO_4 (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C)

Los resultados experimentales de concentración de Pb^{2+} y SO_4^{2-} que describen la precipitación de plomo para la formación de PbCO_3 se muestran en las siguientes tres figuras (22-24) a partir del uso de carbonato de potasio, sodio y amonio, respectivamente. El comportamiento para los tres tipos de carbonato utilizados en este caso (C-S-C) es similar entre ellos, aunque las evoluciones de la concentración son diferentes. El fenómeno que describe la precipitación de Pb^{2+} es relativamente sencillo. Inicialmente el plomo complejado con iones de citrato reacciona con los iones de CO_3^{2-} , el cual lo precipita en forma de carbonato de plomo [Gómez y Rivera, 2014].

Cuando se utiliza carbonato de potasio y de amonio, se obtiene una conversión a carbonato de plomo del 70 % en un tiempo de 75 y 40 minutos, respectivamente (Figuras 22 y 24), puesto que después de estos tiempos y hasta los 90 minutos, la concentración de Pb^{2+} se mantiene en 0.03 M. Mientras que, al usar carbonato de sodio, se obtiene una conversión de precipitación del Pb^{2+} del 98% en 30 minutos (Figura 23).

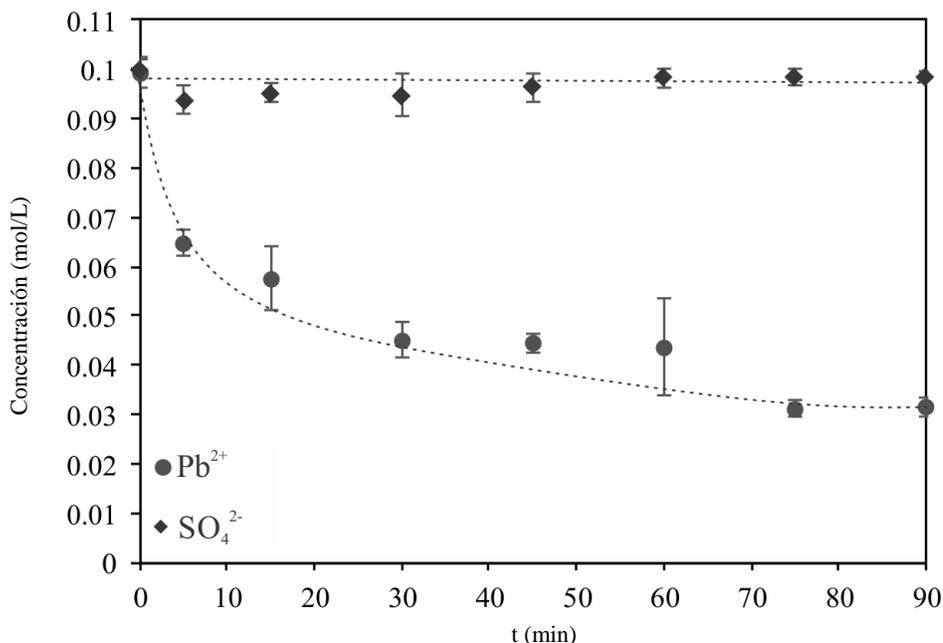


Figura 22. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de $PbSO_4$ (0.1 M) en 1 M cit^{3-} agregando K_2CO_3 (15 g/L), a pH 9, 300 rpm y 25°C.

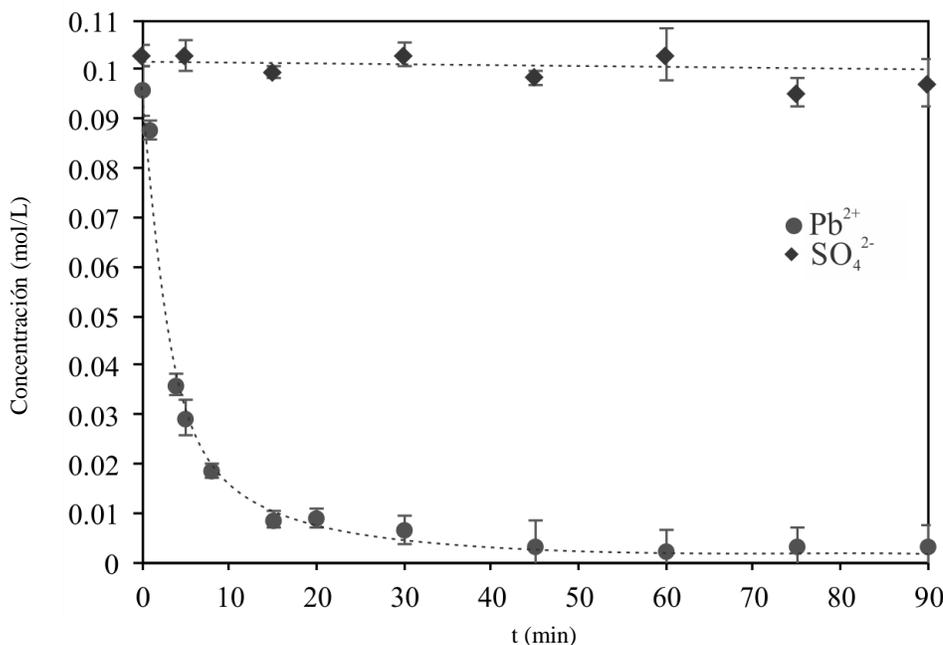


Figura 23. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de $PbSO_4$ (0.1 M) en 1 M cit^{3-} agregando Na_2CO_3 (12 g/L), a pH 9, 300 rpm y 25°C.

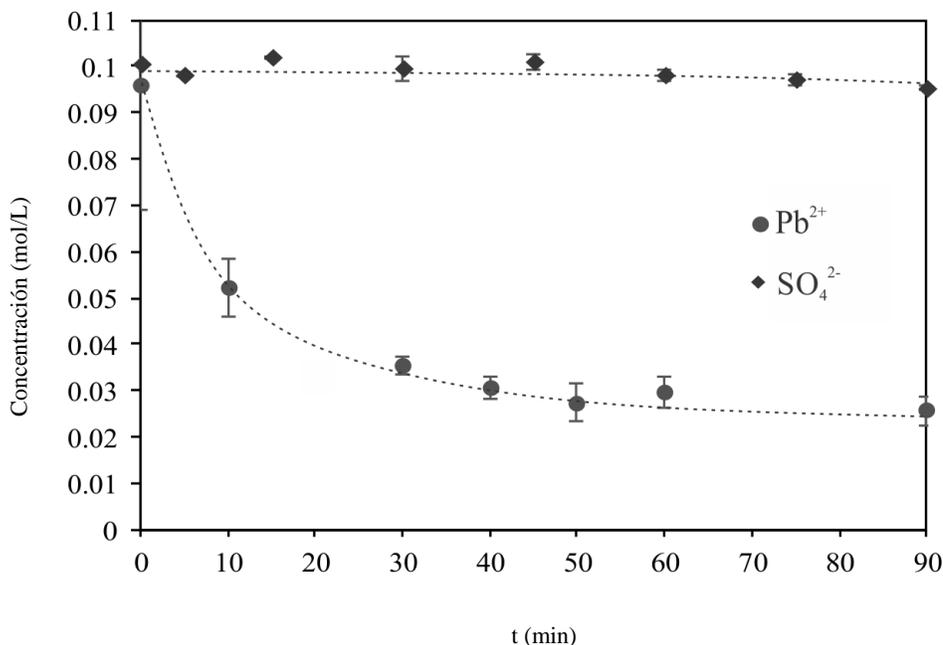


Figura 24 Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de PbSO_4 (0.1 M) en 1 M cit^{3-} agregando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (12 g/L), a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Caso 2.2: Citrato-Carbonato-Sulfato (c-C-S)

Los resultados experimentales con el uso de K_2CO_3 (Figura 25) indican que después de haber agregado PbSO_4 , este primero se disuelve a un 78 % en iones SO_4^{2-} y complejos de Pb^{2+} (0.78 M, ecuaciones 1-5) en un tiempo de 30 minutos. Después de este tiempo y hasta los 90 minutos reportados, comienza a precipitar el plomo, evidenciado por la disminución de la concentración en solución acuosa del catión Pb^{2+} hasta 0.4 M, lo cual corresponde a convertir en un 60 % a PbCO_3 .

Además, en todo momento, el PbSO_4 se sigue disolviendo, llegando a la máxima concertación posible de 0.1 M (100 %) en los 90 minutos. Por lo que se puede inferir que en los primeros 30 minutos solo se disuelve PbSO_4 y después de este tiempo, ocurren dos fenómenos en paralelo, la precipitación a PbCO_3 y la disolución de PbSO_4 en su totalidad, planteando que, se necesita cierta cantidad de Pb^{2+} disuelto en solución para que la reacción de precipitación ocurra y se forme PbCO_3 .

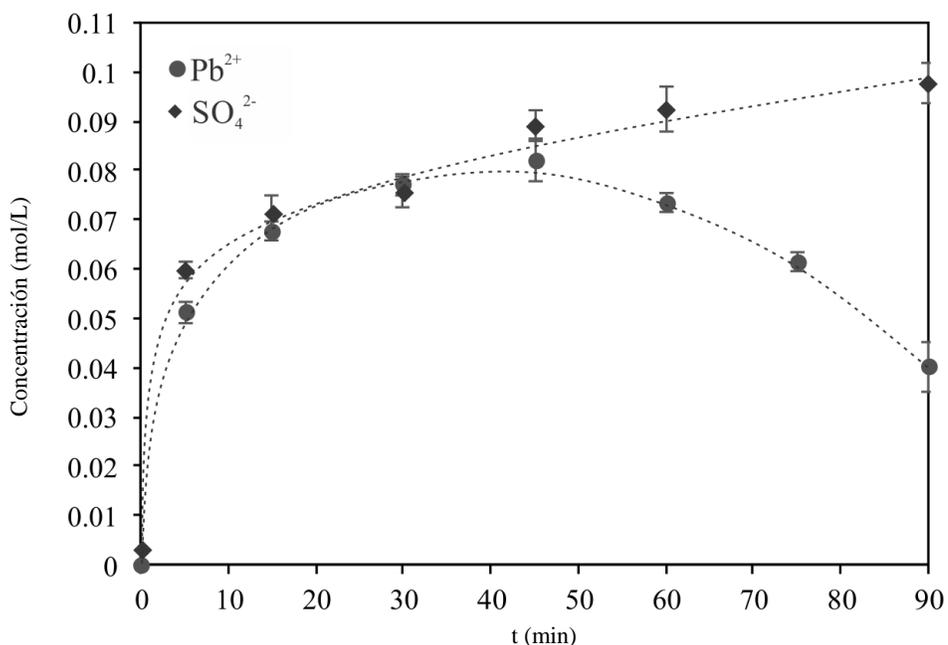


Figura 25. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución con K_2CO_3 (0.11 M) en 1 M cit^{3-} agregando $PbSO_4$ (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Cuando se utiliza Na_2CO_3 en este caso, ocurre un comportamiento distinto al mencionado anteriormente después de agregar $PbSO_4$ (Figura 26): en los primeros 15 minutos pasan dos fenómenos en paralelo, el intercambio aniónico $SO_4^{2-}-CO_3^{2-}$ y la disociación de $PbSO_4$. Se plantea este fenómeno, porque existe una diferencia entre las evoluciones de las concentraciones de SO_4^{2-} y Pb^{2+} en este tiempo, ya que se observa que es más rápido el aumento de la concentración de SO_4^{2-} en solución respecto al Pb^{2+} , debiéndose a que los iones CO_3^{2-} previamente disueltos, reaccionan con Pb^{2+} complejados con citrato, precipitándolo a $PbCO_3$. Por tal motivo, es menor la concentración de Pb^{2+} en solución respecto a SO_4^{2-} si solo existiera la disolución de $PbSO_4$.

Después de los 15 minutos, hasta el tiempo 45 minutos, la concentración de iones sulfato disueltos alcanza su máximo valor posible (0.1 M), mientras que la concentración de Pb^{2+} disuelto decae un 16 % respecto al valor obtenido en el tiempo 15 minutos, debido a la reacción de precipitación de este con los iones CO_3^{2-} .

Del tiempo 45 minutos hasta los 90, las concentraciones de SO_4^{2-} y Pb^{2+} se mantienen constantes (0.1 y 0.51 M respectivamente), por lo que se obtiene sólo una conversión del 49 % a $PbCO_3$.

Este procedimiento no es conveniente, debido a que se obtienen conversiones bajas comparadas en la literatura. Se tendría que aumentar cantidad de CO_3^{2-} para acelerar la precipitación del carbonato de plomo.

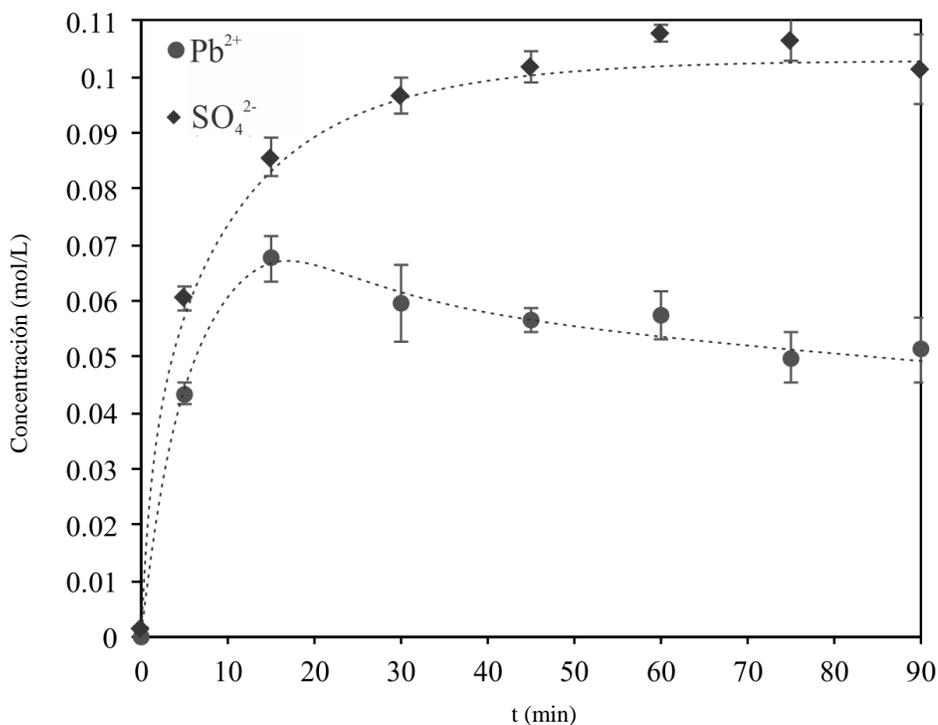


Figura 26. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución con Na_2CO_3 (0.11 M) en 1 M cit^3 agregando PbSO_4 (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C .

El uso de carbonato de amonio para este caso (c-C-S) no favorece la desulfuración de anglesita, ya que sólo ocurre la disociación de PbSO_4 (SO_4^{2-} y complejos de Pb^{2+} con citrato), logrando esta reacción en su totalidad en un tiempo de 45 minutos, sin ocurrir precipitación alguna de Pb^{2+} hasta un tiempo de 90 minutos; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 27. Posiblemente se necesite carbonato de plomo sólida suspendida en la solución que sirva como soporte, para depositar el PbCO_3 formado por los iones Pb^{2+} y CO_3^{2-} disueltos, debido a que no existe la energía necesaria (nucleación) para que se produzca esta especie.

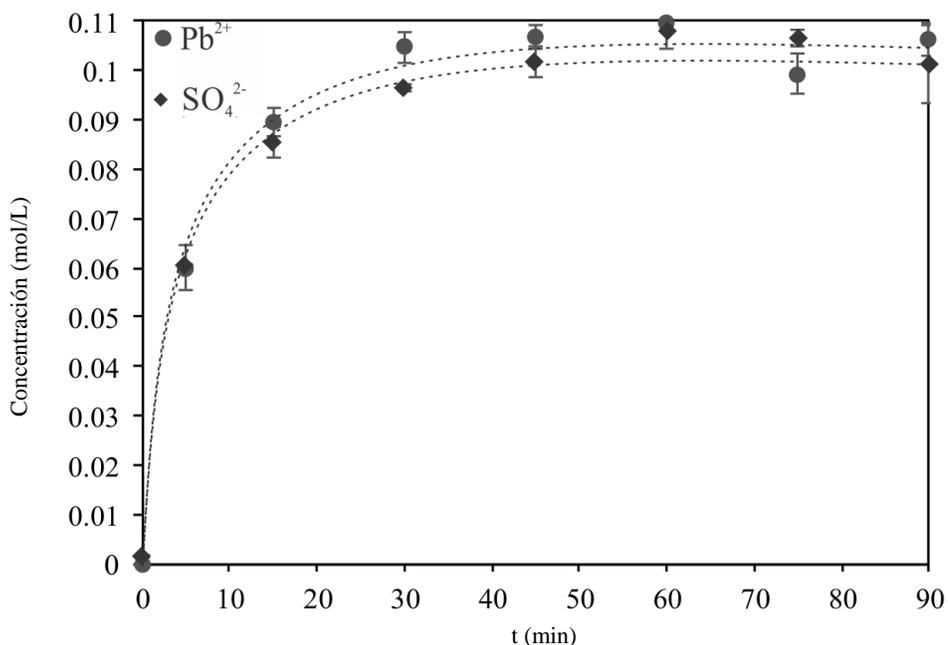


Figura 27. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución con $(NH_4)_2CO_3$ (0.11 M) en 1 M cit^{3-} agregando $PbSO_4$ (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y $25^\circ C$.

Para este caso en general, no se lograron conversiones a $PbCO_3$ mayores del 90 %, por lo que la opción de eliminar el tiempo de disociación de $PbSO_4$ no es factible a este proceso.

Caso 2.3: Citrato-Sulfato:Carbonato (c-S:C)

Cuando se utilizó carbonato de potasio y de sodio al tiempo de 5 minutos de ser agregado los reactivos sólidos (sal de carbonato y anglesita), alcanzan su máxima disolución en SO_4^{2-} (72 % en ambos casos) y complejos de Pb^{2+} con citrato (67 y 63 % para carbonato de potasio y sodio respectivamente). Se observa que la cantidad de SO_4^{2-} es mayor respecto a la de Pb^{2+} en ambos casos, lo que indica que esa diferencia corresponde a una pequeña conversión a $PbCO_3$ (5 y 9 % para soluciones con carbonato de potasio y sodio respectivamente) el cual se depositó en la superficie de anglesita, provocando una pasivación por parte del producto la cual no permite la disolución ni la desulfuración (Figuras 28 y 29) [Gong et al., 1991 y 1992, Lyakov et al., 1999].

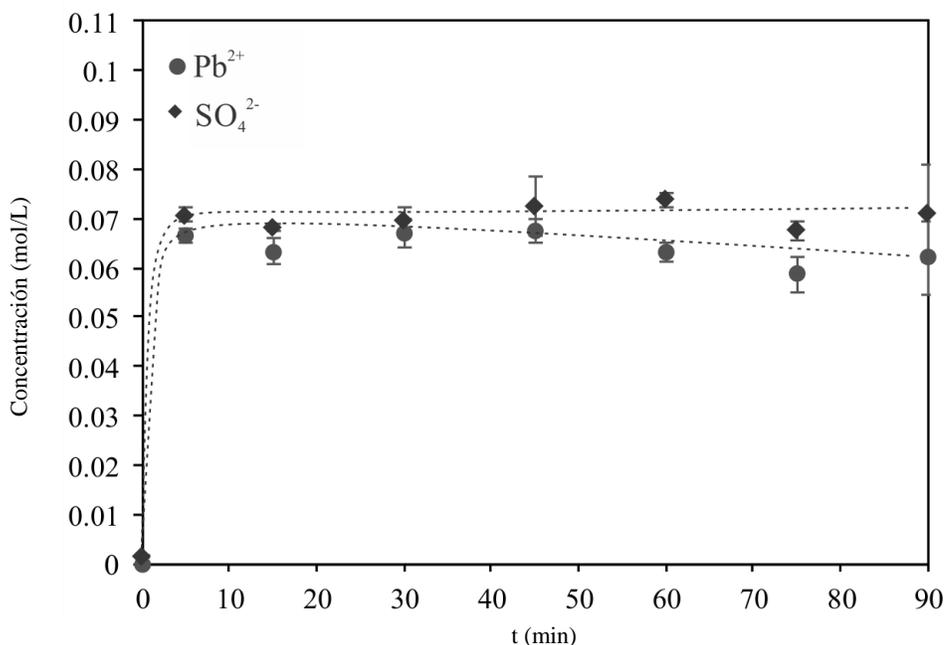


Figura 28. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, con K_2CO_3 (15 g/L) y PbSO_4 (30 g/L) agregados simultáneamente, en 1 M cit³⁻ a pH 9, 300 rpm y 25°C.

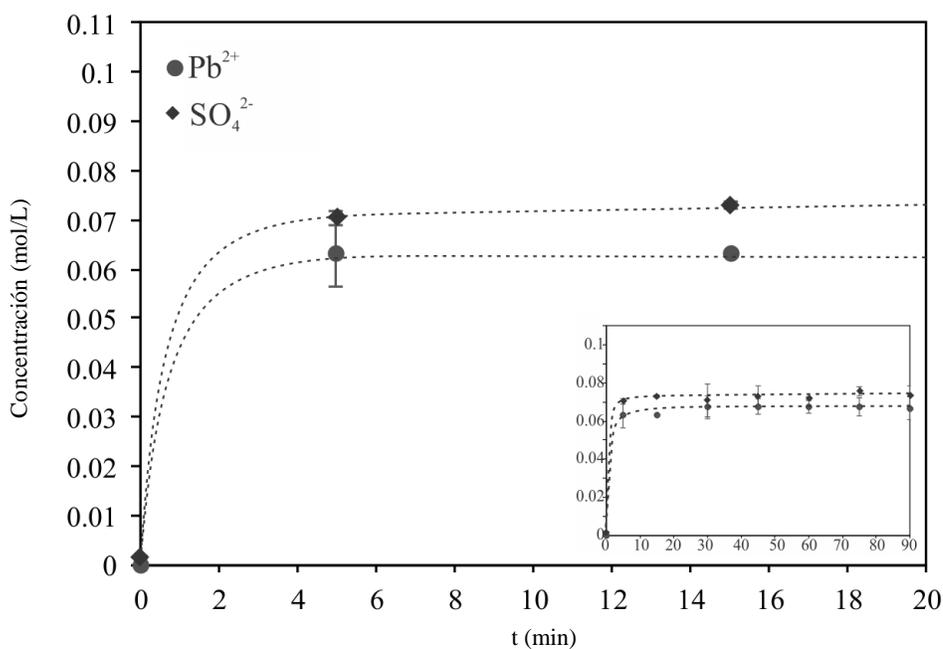


Figura 29. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, con Na_2CO_3 (12 g/L) y PbSO_4 (30 g/L) agregados simultáneamente, en 1 M cit³⁻ a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Cuando se usó carbonato de amonio, el comportamiento fue similar a uno ya descrito con anterioridad (c-C-S con K_2CO_3 -Figura 25). En los primeros 15 minutos ocurre la disociación de PbSO_4 en iones SO_4^{2-} y complejos de Pb^{2+} con citrato, se deduce esto ya que el aumento de la concentración de ambas especies es equimolar. Sin embargo, la concentración de SO_4^{2-} alcanza su máximo valor en este tiempo (0.1 M). A partir de los 45 minutos, las

concentraciones de SO_4^{2-} y Pb^{2+} se mantienen constantes en solución, obteniendo una conversión del 54 % a PbCO_3 (Figura 30).

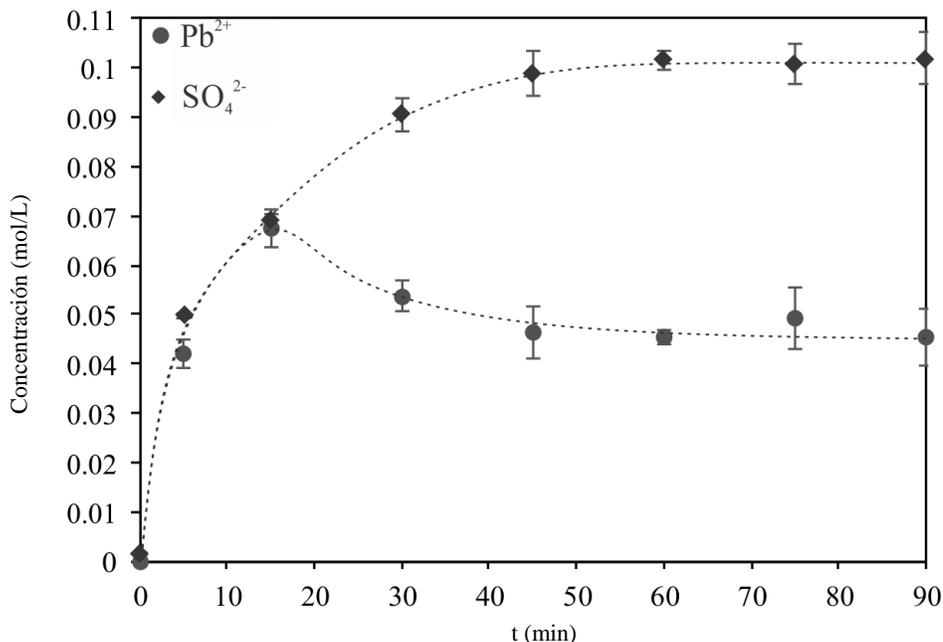


Figura 30. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (12 g/L) y PbSO_4 (30 g/L) agregados simultáneamente, en 1 M cit^{3-} a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Este caso propuesto perjudica el proceso, ya que al utilizar carbonato de potasio y sodio se obtienen conversiones a PbCO_3 del 5 y 9% del plomo agregado como PbSO_4 . Se propone la formación de una capa pasivante sobre PbSO_4 , inhibiendo incluso la disolución de anglesita con los iones citrato [Gong et al., 1991 y 1992]. Por lo tanto, no se estudiará a detalle este caso.

Caso 2.4: Citrato-Sulfato-pH (c-S-H)

De acuerdo con los diagramas de distribución de especies para este caso (Figura 6 b)), se esperaba la formación de hidróxido de sodio a partir de tener disuelto PbSO_4 en solución con citratos a pH 9. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que hasta un tiempo de 90 minutos no ocurre esto, porque los iones de SO_4^{2-} y complejos de Pb^{2+} se encuentran en todo momento a su máxima concentración disueltos (0.1 M-Figura 31), posiblemente se requiera transferir energía cinética al sistema necesaria para que ocurra la nucleación de hidróxido de plomo II o la presencia del mismo sólido para depositarse el producto esperado. Por consiguiente, este proceso no es factible para el estudio de desulfuración de anglesita bajo estas condiciones.

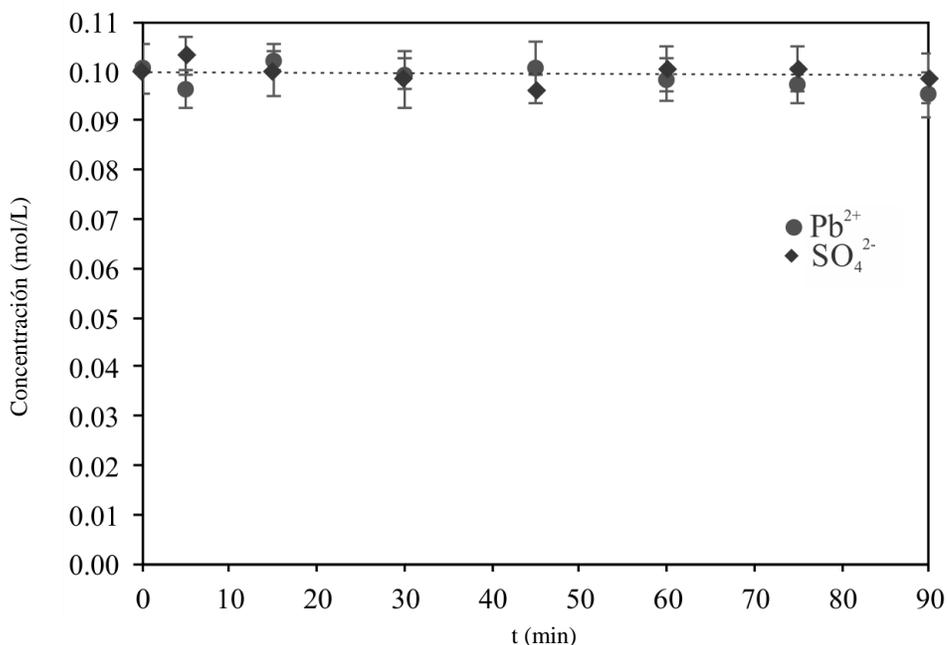


Figura 31. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución de PbSO_4 (0.1 M) en 1 M cit^{3-} a pH 9, 300 rpm y 25°C.

Caso 2.5: Citrato-pH-Sulfato (c-H-S)

Como en el caso anterior, se esperaba la formación de hidróxido de plomo, eliminando el tiempo de disolución de PbSO_4 , pero dado su comportamiento al agregar anglesita, sólo se disuelve este sólido en iones SO_4^{2-} y complejos de Pb^{2+} con citrato en un tiempo de 90 minutos (Figura 32), por lo que este proceso no es apto para la desulfuración de PbSO_4 .

Las recopilaciones de todas las conversiones de desulfuración de anglesita se muestran en la Tabla 3. Los casos marcados con rojo (c-S-C, C-S y C:S), son los seleccionados para estudiarlos con mayor detalle sobre la influencia que tiene la concentración y el tamaño de partícula de PbSO_4 , debido a que son los casos en los que se obtuvieron conversiones mayores del 90%.

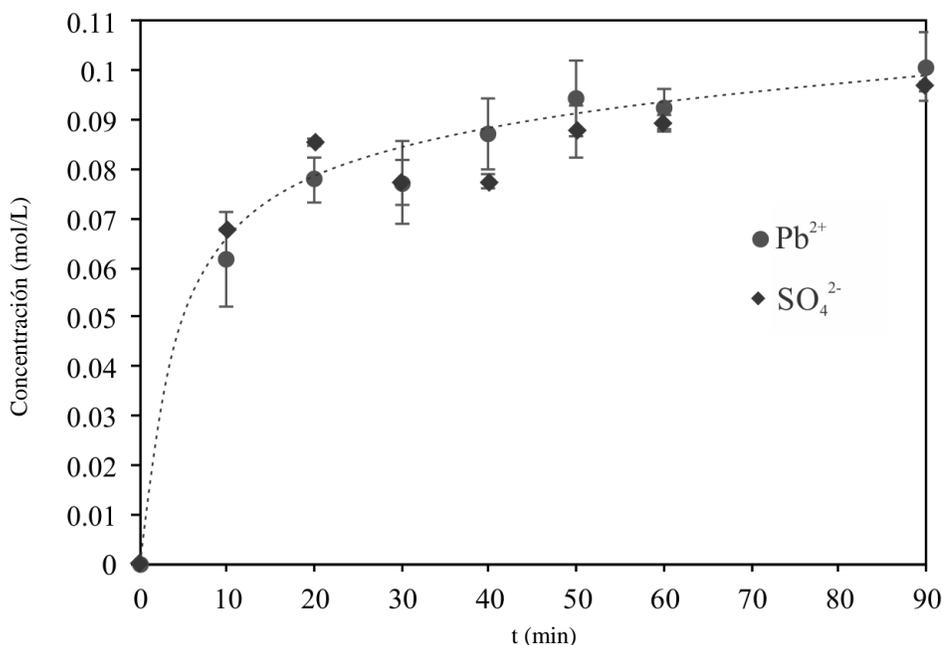


Figura 32. Concentración de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en función del tiempo, a partir de una solución 1 M cit^{3-} agregando $PbSO_4$ (30 g/L) a pH 9, 300 rpm y $25^\circ C$.

Tabla 3. Resultados de porcentaje de conversión y tiempo para la desulfuración de anglesita.

	Con carbonato										Sin carbonato					
	C-S		C:S		c-C-S		c-S-C		c-S:C		c-H-S		c-S-H		H-S	
	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%	t (min)	%
K_2CO_3	75	81	15	67	90	60	75	70	5	5	90	0	90	0	90	0
Na_2CO_3	5	100	30	87	45	49	30	97	5	9						
$(NH_4)_2CO_3$	8	100	8	100	90	0	40	70	45	54						

Efecto de la concentración de $PbSO_4$ para los casos C-S, C:S y c-S-C

Con base en conversiones mayores del 90% a carbonato de plomo de los casos experimentales revisados con anterioridad, se seleccionaron cuatro de ellos, con la finalidad de conocer cómo influye en la conversión al producto deseado con el aumento en la cantidad de $PbSO_4$ al doble y cuatro veces, considerando la misma relación molar $SO_4^{2-}:CO_3^{2-}$ de 1:1.1, bajo las mismas condiciones experimentales, $25^\circ C$, velocidad de agitación 300 rpm, tamaño de $PbSO_4$ -250+177 μm .

Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)

Para el caso C-S, se utilizaron dos tipos de carbonato, el de sodio y amonio previamente disueltos en una solución de pH 9 (0.11, 0.22 y 0.44 M de CO_3^{2-}), seguido por la adición de anglesita. En las Figuras 33 y 34, se muestran las concentraciones de SO_4^{2-} en solución respecto al tiempo, a partir de las cuales se calculó el porcentaje de desulfuración de $PbSO_4$.

Cuando se utiliza Na_2CO_3 , se obtienen conversiones del intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ del 100, 62 y 43 % para las soluciones con 30, 61 y 122 g/L PbSO_4 , ya que se obtuvieron concentraciones de SO_4^{2-} en solución de 0.1, 0.12 y 0.17 M distributivamente, en un tiempo de 15 minutos para las dos primeras soluciones y 30 minutos para la tercera. Cabe mencionar que, si para las tres fuera el 100 % de la conversión, se observarían concentraciones de SO_4^{2-} de 0.1, 0.2 y 0.4 M respectivamente.

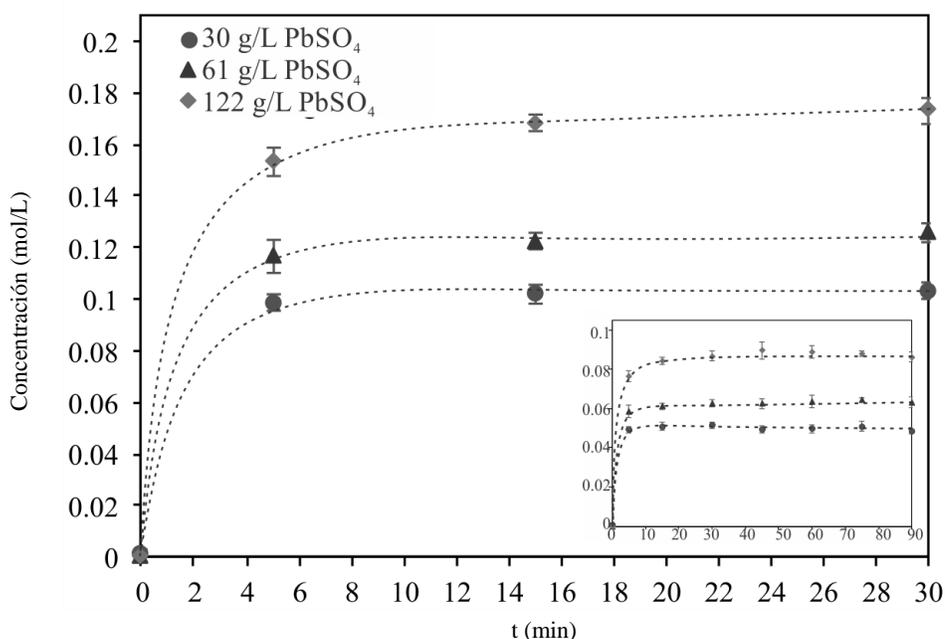


Figura 33. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con Na_2CO_3 (0.11, 0.22 y 0.33 M) y agregando PbSO_4 (30, 61 y 122 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C-S.

En cambio, con el uso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se calcularon conversiones del 100, 88 y 49 %, en los tiempos 5, 15 y 30 minutos para las soluciones con 30, 61 y 122 g/L de PbSO_4 inicial respectivamente.

Las bajas conversiones en las soluciones con 61 y 122 g/L de PbSO_4 usando Na_2CO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se deben a la pasivación de la reacción por la formación de los productos en la superficie de anglesita [Gong et al., 1991 y 1992]. Por esa razón desulfuraciones al 100 % solamente se obtienen con bajas cantidades de PbSO_4 (30 g/L).

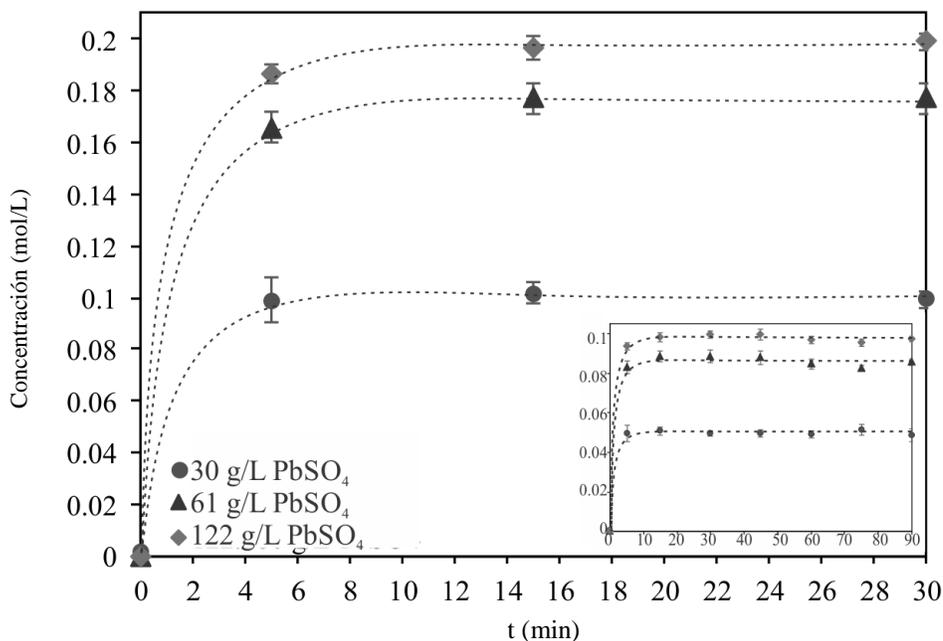


Figura 34. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.11, 0.22 y 0.33 M) y agregando PbSO_4 (30, 61 y 122 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C-S.

Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S)

A partir de la medición de sulfatos en solución (Figura 35), se calculó el porcentaje de reacción de desulfuración, del cual se obtuvieron conversiones del intercambio SO_4^{2-} - CO_3^{2-} del 100, 70 % para soluciones con 30 y 61 g/L de PbSO_4 inicialmente en un tiempo de 5 minutos y 44 % en 15 minutos para la solución con 122.180 g/L de PbSO_4 .

De igual manera, las bajas conversiones con mayores cantidades de PbSO_4 (61 y 122 g/L), es debido a la pasivación de la reacción por la formación del producto en la superficie de anglesita [Gong et al., 1991 y 1992]. Por lo anterior se puede concluir que no es conveniente el aumento en la cantidad de los reactivos.

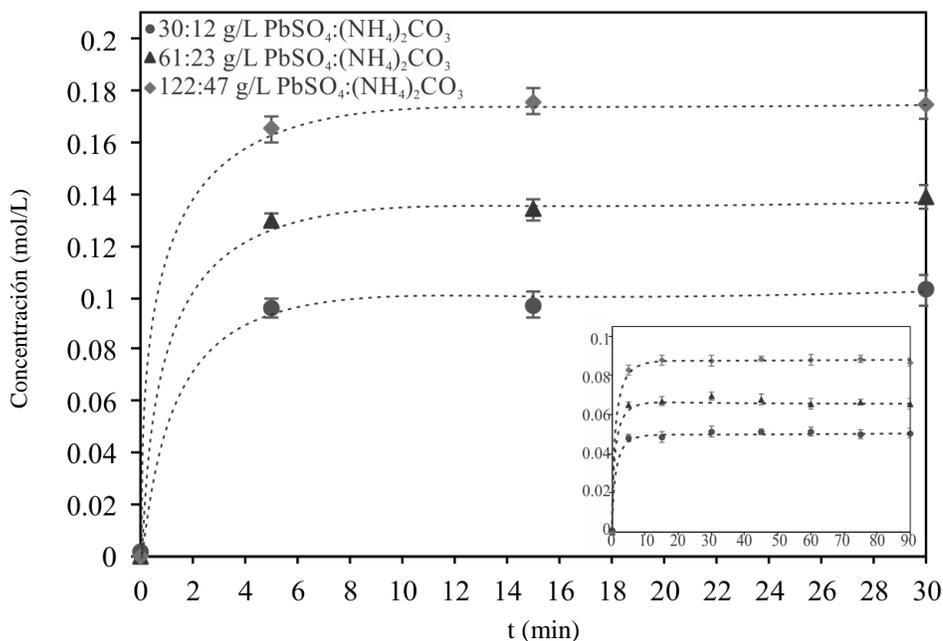


Figura 35. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo agregado PbSO_4 (30, 61 y 122 g/L) junto con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (12, 23 y 47 g/L), a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C:S.

Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C)

El caso c-S-C con el uso de carbonato de sodio es uno de los casos analizados respecto al aumento de anglesita (36 y 37). Inicialmente se agregó 30, 61 y 122 g/L de PbSO_4 en una solución 1 M de citrato a pH 7 para la disolución de Pb^{2+} y SO_4^{2-} por un tiempo de 90 minutos, sin embargo, el porcentaje de disolución de anglesita para cada una de las soluciones fue del 100, 80 y 50 %, respectivamente. Cabe señalar que el sólido que no se disolvió, se dejó en la solución esperando reaccionara con los iones CO_3^{2-} agregados en la etapa siguiente (etapa 5-figura 10).

Para la precipitación a carbonato de plomo, se agregó a la solución anterior 12, 23 y 47 g/L de Na_2CO_3 (equivalente a tener 0.11, 0.22 y 0.44 M de CO_3^{2-} disuelto), seguido de elevar el pH a 9. Se obtuvieron precipitaciones del 98 % para la solución con 0.1 M de Pb^{2+} , 97 % para la que contenía 0.16 M de Pb^{2+} y 96 % para la de 0.2 M de Pb^{2+} , las tres en un tiempo de 30 minutos.

Con base en los resultados de la Figura 37 se demuestra que el producto precipitado no puede ser PbSO_4 , ya que la cantidad de sulfatos disueltos se mantiene constante para cada solución desde el tiempo cero a hasta los 90 minutos; esto significa también que los sólidos de PbSO_4 que no se disolvieron en las soluciones a las cuales se le agregaron 61 y 122 g/L de este sólido inicialmente, no se disuelven con citrato y no ocurre el intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$. Con eso, se puede inferir que, sólo el Pb^{2+} disuelto con iones citrato a pH 9 para el caso c-S-C, es el que reacciona con los iones de CO_3^{2-} para formar PbCO_3 .

Por lo tanto, las conversiones de desulfuración por esta ruta (c-S-C disolución-precipitación) son del 98, 78 y 49 % para soluciones con 30, 61 y 122 g/L de PbSO_4 , respectivamente.

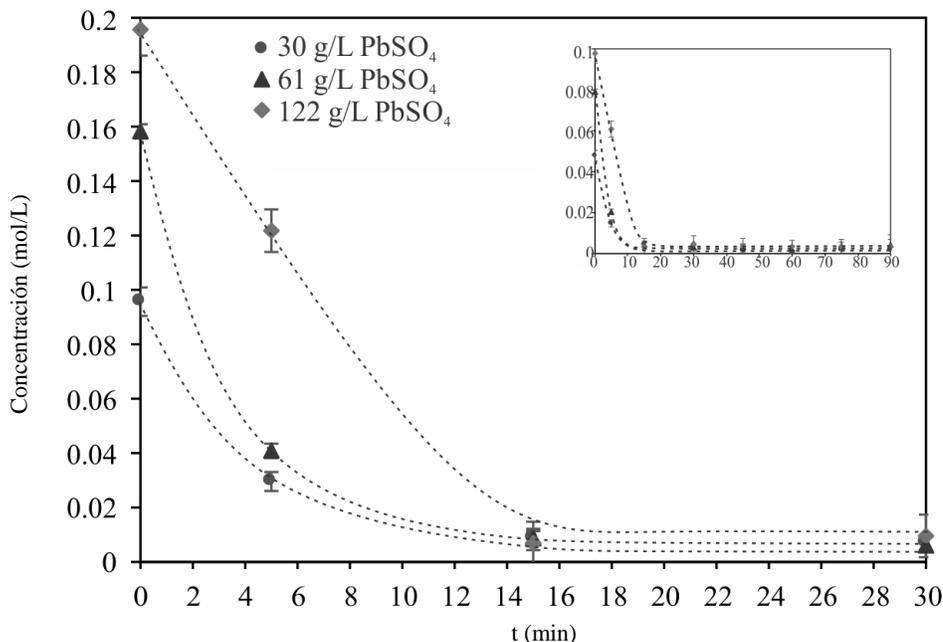


Figura 36. Concentración de los iones Pb^{2+} en función del tiempo en solución de 1 M cit^{3-} agregando PbSO_4 (30, 61 y 122 g/L) seguido de Na_2CO_3 (12, 2 y 47 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso c-S-C.

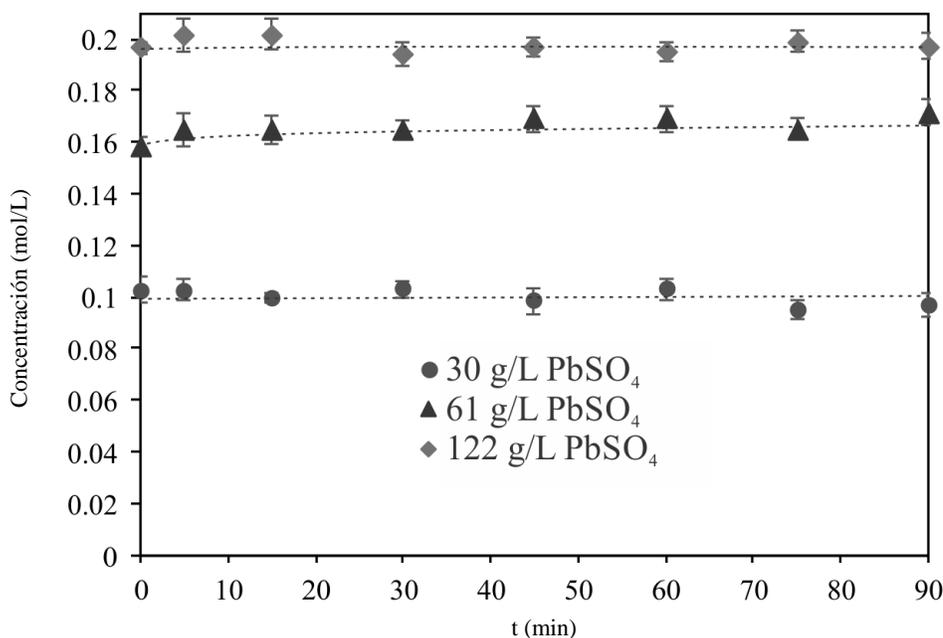


Figura 37. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución de 1 M cit^{3-} agregando PbSO_4 (30, 61 y 122 g/L) seguido de Na_2CO_3 (12, 23 y 47 g/L) a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso c-S-C.

Con base en los experimentos realizados se graficaron el porcentaje de desulfuración de estos cuatro casos de estudio vs la cantidad de PbSO_4 utilizada (Figura 38) independientemente del tiempo transcurrido para alcanzar su máxima conversión, infiriendo que el aumento en la

concentración de PbSO_4 para la desulfuración de anglesita, reduce la conversión a carbonato de plomo, ya sea por efectos de baja disolución (c-S-C apéndice A) o por la pasivación que ocurre (C-S y C:S) [Gong et al., 1991 y 1992]. Consecuentemente, es recomendable utilizar una cantidad baja de PbSO_4 (30 g/L), con relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$ de 1:1.1 a 25 °C y pH 9.

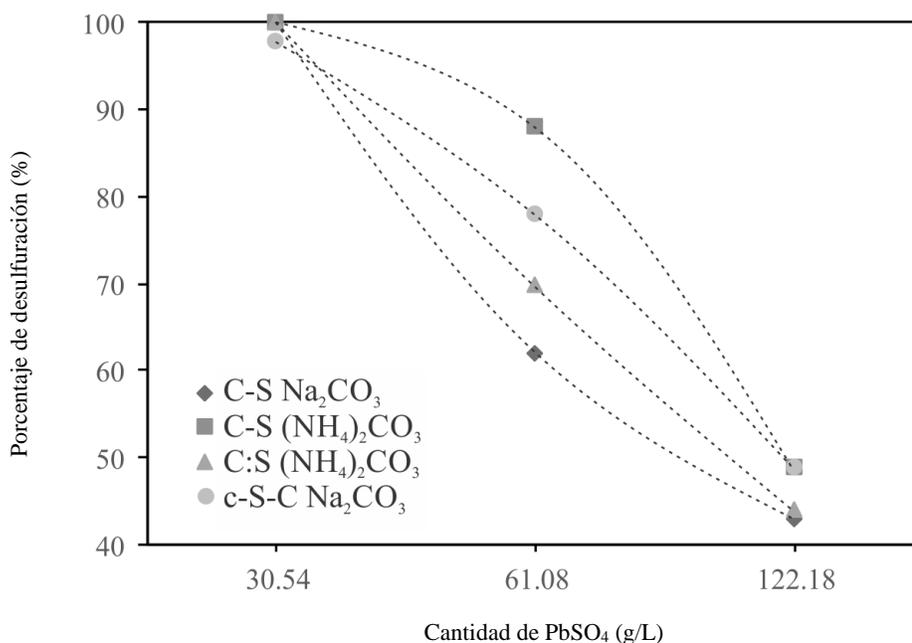


Figura 38. Porcentaje de desulfuración en función de la cantidad másica de PbSO_4 .

Efecto del tamaño de partícula de PbSO_4 para los casos C-S, C:S y c-S-C

El estudio que tiene el efecto del tamaño de partícula de PbSO_4 tiene una aplicación práctica, debido que a nivel industrial el procesamiento para la obtención de Pb^0 a partir de minerales como galena y anglesita, así como su reciclaje de la pasta de los APAU que contienen PbSO_4 , lleva una etapa previa de triturado. Sin embargo, se suma a los gastos del proceso mientras menor es el tamaño de las partículas. Por tal motivo, se realizaron desulfuraciones de los casos c-S-C, C-S y C:S (conversiones cercanas al 100 %) con tres distintos tamaños de partícula de PbSO_4 -841+400, -400+250 y -250+177 μm y con una concentración de 30 g/L, una relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{CO}_3^{2-}$ de 1:1.1, velocidad de agitación de 300 rpm a 25 °C y pH 9.

Caso 1.1: Carbonato-Sulfato (C-S)

Para el caso C-S se utilizaron dos tipos de carbonatos distintos, Na_2CO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, los cuales fueron disueltos previamente, y para cuantificar el porcentaje de desulfuración, se

realizó el cálculo correspondiente a partir de los iones SO_4^{2-} que se iban presentando en la solución acuosa (0.1 M la máxima concentración).

Con el uso de carbonato de sodio (Figura 39), se obtuvieron conversiones del intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}$ del 100, 80 y 70 % para los tamaños de partícula -250+177, -400+250 y -841+400 μm en 8 minutos, debiéndose la baja conversión con los tamaños de partícula de -400+250 y -841+400 μm a la pasivación que se forma por la reacción de desulfuración [Gong et al., 1991 y 1992], debido a la disminuida área superficial por unidad de peso con las partículas más grandes.

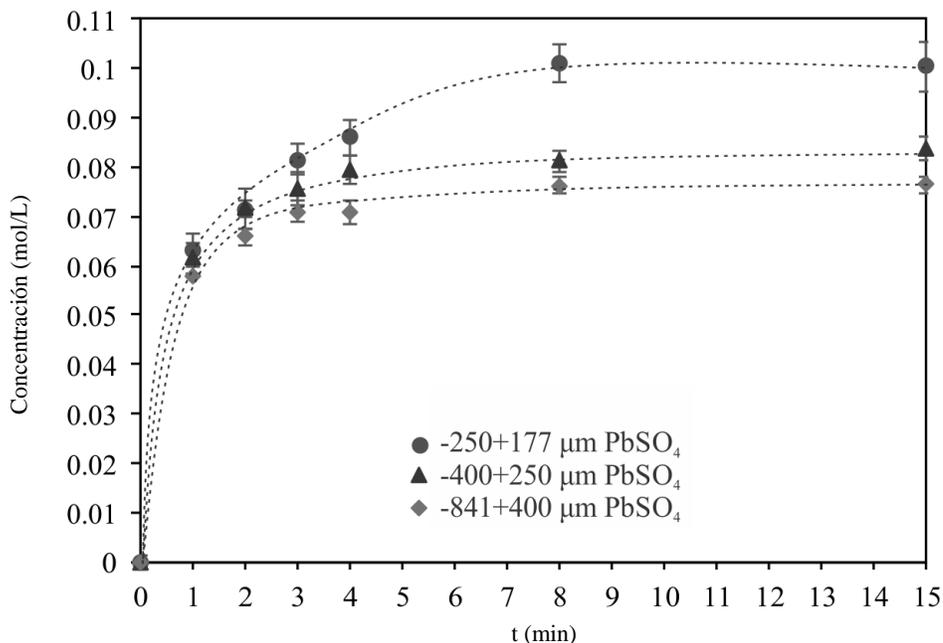


Figura 39. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con 0.11 M Na_2CO_3 seguido de agregar 30 g/L PbSO_4 , con tamaño de partícula de 250+177, -400+250 y -841+400 μm , a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C-S.

Mientras que, al usar carbonato de amonio (Figura 40), se obtuvo una conversión del 100, 96 y 91 % para los tamaños de partícula -250+177, -400+250 y -841+400 μm , igual en un tiempo de 8 minutos [Lyakov et al., 1999].

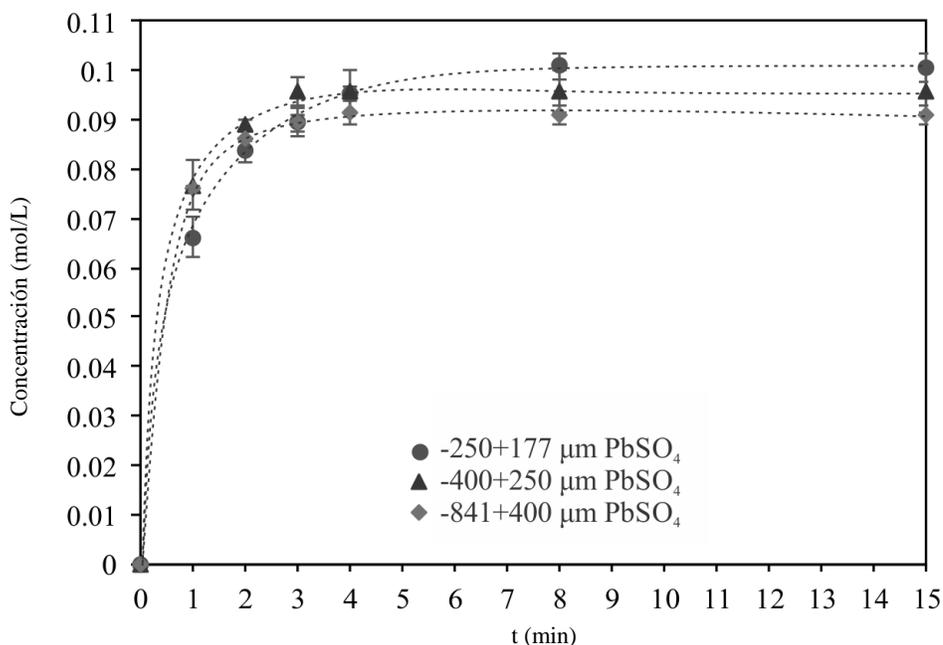


Figura 40. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con $0.11 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ seguido de agregar 30 g/L PbSO_4 , con tamaño de partícula de $250+177$, $-400+250$ y $-841+400 \mu\text{m}$ a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C-S.

Con estos resultados, se observa que el aumento en el tamaño de partícula para la desulfuración con carbonato de sodio perjudica la reacción, disminuyéndola hasta un 30 %. Sin embargo, este no se ve tan afectado (9 %) cuando se usa carbonato de amonio. Debido a que el uso de carbonato de sodio forma la fase pasivante ($\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$) inhibiendo la reacción de desulfuración a medida que el tamaño de partícula aumenta, mientras que el uso de carbonato de amonio, no forma una fase con morfología semejante a $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ [Lyakov et al., 1999], permitiendo así, la reacción de desulfuración se lleve a cabo, sin importar el aumento en el tamaño de partícula de PbSO_4 .

Caso 1.2: Carbonato:Sulfato (C:S)

Con el caso C:S, eliminando el tiempo de disolución de carbonatos, se agregaron los dos reactivos juntos en una solución a pH 9, variando sólo el tamaño de partícula de PbSO_4 (Figura 41). Sin embargo, el aumento en el tamaño de partícula de $-400+250$ y $-841+400 \mu\text{m}$, disminuye la conversión en 20 % en 8 minutos, lo cual es mayor que el caso anterior (C-S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) con un 9 %, debido a la pasivación de la reacción, posiblemente a que el producto formado en la superficie de anglesita tenga una morfología semejante a $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ cuando se sigue esta vía de reacción [Gong et al., 1991 y 1992]. Mientras que con el menor tamaño de partícula ($-250+177 \mu\text{m}$) se obtuvo una conversión de desulfuración del 100 % en el mismo tiempo.

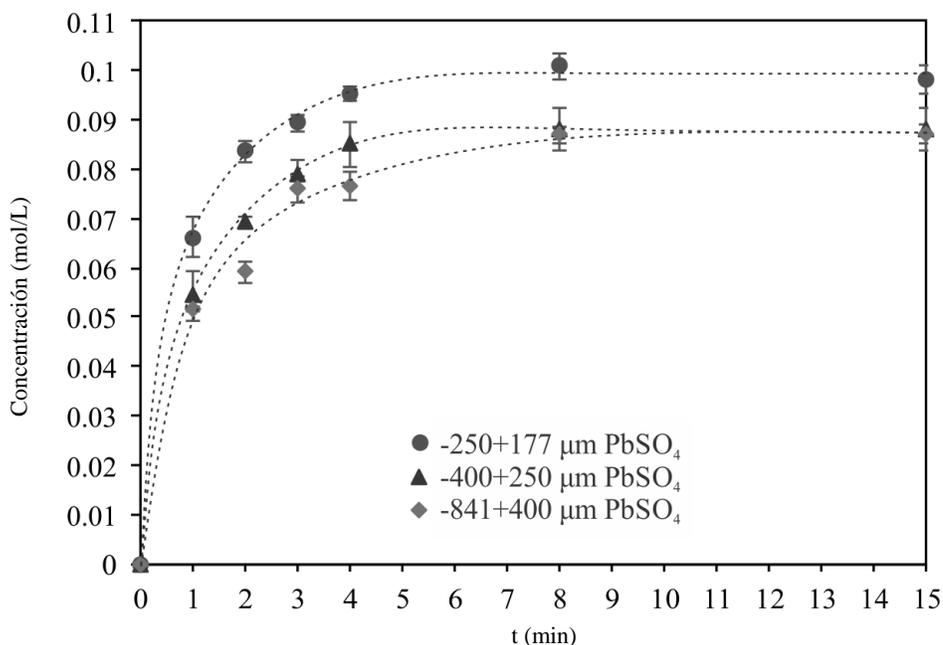


Figura 41. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con $0.11 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ seguido de agregar 30 g/L PbSO_4 , con tamaño de partícula de $250+177$, $-400+250$ y $-841+400 \mu\text{m}$, a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso C:S.

Comparando los casos C-S y C:S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ respecto a la conversión de desulfuración y el aumento en el tamaño de partícula de PbSO_4 , el caso C-S es el mejor, debido a que se obtienen conversiones mayores del 90 % aun incrementando su tamaño de partícula hasta $-841+400 \mu\text{m}$.

Caso 2.1: Citrato-Sulfato-Carbonato (c-S-C)

El tamaño de partícula de PbSO_4 para el caso c-S-C, no influye en la precipitación del plomo disuelto con citrato, pero si en la disolución con citrato antes de que inicie la reacción de precipitación. Ante esto, se realizaron tres disoluciones de anglesita con distinto tamaño de partícula, en solución con citrato a pH 7. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 42, en donde se observa el mismo comportamiento de disolución de anglesita en SO_4^{2-} y complejos de plomo con citrato, para los tres tamaños de partícula distintos, obteniendo conversiones del 100 % en un tiempo de 60 minutos. Por lo tanto, el tamaño de partícula de PbSO_4 a $-250+177$, $-400+250$ y $-841+400 \mu\text{m}$ no influye en la disolución con citratos debido a que el fenómeno controlante es la reacción de complejación de Pb^{2+} con los iones Cit^{3-} respecto a la difusión de estos en el medio acuoso [Gómez y Rivera, 2014].

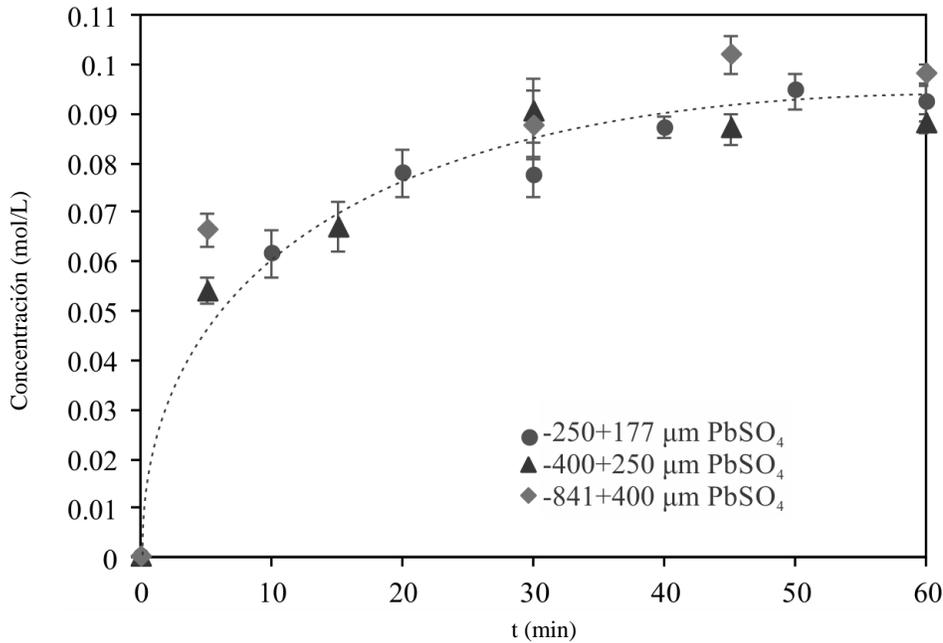


Figura 42. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo en solución con 1 M cit^{3-} seguido de agregar 30 g/L PbSO_4 , con tamaño de partícula de $250+177$, $-400+250$ y $-841+400 \mu\text{m}$ a pH 9, 300 rpm y 25°C para el caso c-S-C.

A partir de estos resultados experimentales, graficó el porcentaje de desulfuración de estos casos vs el tamaño de partícula de PbSO_4 (Figura 43) independiente del tiempo para alcanzar dicha conversión. Se observa que el caso c-S-C no depende del tamaño de PbSO_4 , sin embargo, el uso de carbonato de sodio es el mayor afectado respecto a los otros casos, llegando a obtener la menor conversión a mayor tamaño de partícula.

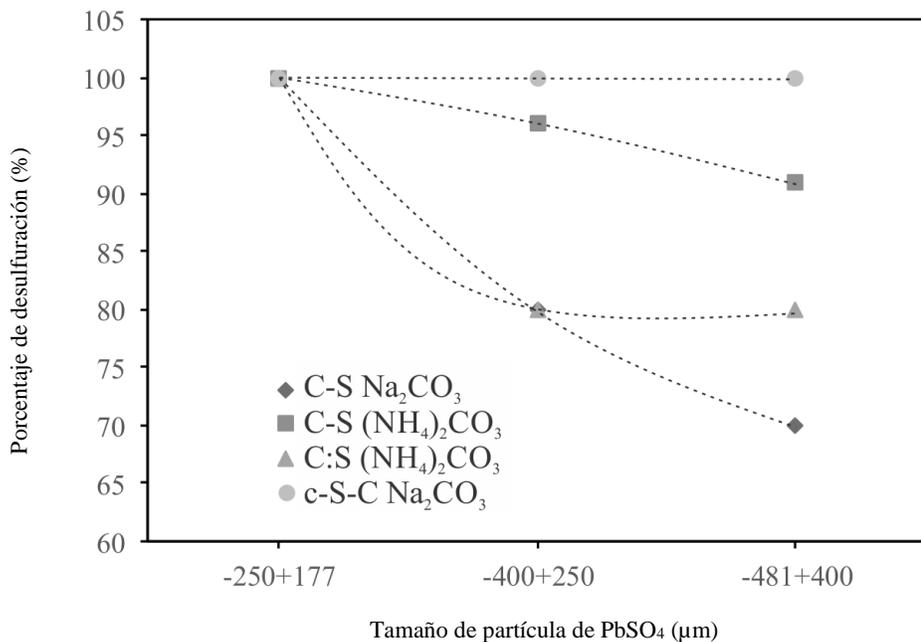


Figura 43. Porcentaje de desulfuración en función del tamaño de partícula de PbSO_4 .

Agrupando los resultados obtenidos del aumento en la cantidad de masa y de tamaño de partícula de PbSO_4 (Tabla 4), deducimos las condiciones experimentales óptimas para la desulfuración de anglesita.

Para el caso C-S utilizado Na_2CO_3 , es recomendable utilizar 30 g/L de PbSO_4 con tamaño de partícula 250+177 μm . Sin embargo, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para la desulfuración, es aconsejable usar un tamaño de partícula de -400+250 μm . Eliminando el tiempo de disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ comparado con el caso C-S, es importante la disminución del tamaño de partícula a -250+177 μm para obtener conversiones de desulfuración iguales.

La desulfuración por precipitación de Pb^{2+} en solución con iones citrato, es óptima bajo las siguientes condiciones, 30 g/L de PbSO_4 , con tamaño de partícula grande (-841+400 μm).

Con las condiciones experimentales anteriores, se pueden obtener desulfuración cercana al 100 %, evitando la capa pasivante por la reacción.

Tabla 4. Resultados de porcentaje de conversión y tiempo para la desulfuración de anglesita variando cantidad de PbSO_4 y tamaño de partícula de PbSO_4 .

caso	carbonato	masa de PbSO_4 (g/L)			Tamaño de partícula PbSO_4 (μm)								
		30	61	122	-250+177	-400+250	-841+400 μ						
		t %	t (min)	t %	t (min)	t %	t (min)	t %	t (min)	t %	t (min)		
C-S	Na_2CO_3	100	15	62	15	43	30	100	8	80	8	70	8
C-S	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100	5	88	15	49	30	100	8	96	8	91	8
C:S	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	100	5	70	5	44	15	100	8	80	8	80	8
c-S-C	Na_2CO_3	98	30	78	30	49	30	100	60	100	60	100	60

Caracterización de productos por DRX para los casos C-S, C:S y c-S-C

Bajo las condiciones óptimas de desulfuración para los cuatro mejores casos de estudio (C-S, C:S Y c-S-C), se caracterizó el sólido obtenido por la técnica de difracción de rayos X (DRX); se muestran los difractogramas en la Figura 44. El sólido en cada caso se filtró y se dejó secar en una estufa/mufla FELISA por un tiempo de 30 minutos a una temperatura de 80 °C, posteriormente se trituró con un mortero de ágata y se llevaron a caracterizar en un equipo SIEMENS-D500.

De los resultados obtenidos, se puede observar que para los casos en los cuales no se utiliza citrato (a)-C-S con Na_2CO_3 , b)- C-S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y C)-C:S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, se obtiene PbCO_3 con estructura ortorrómbica, aunque pequeñas trazas de $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ se encontraron para el caso C-S con el usos de Na_2CO_3 . Sin embargo, para el caso C-S-C con Na_2CO_3 sólo se pueden identificar tres picos correspondes a PbCO_3 , y se aprecian tres picos más del cual no se ha podido identificar que sustancia amorfa se presentó, pero probablemente es una sal de carbonato con base a los experimentos realizados.

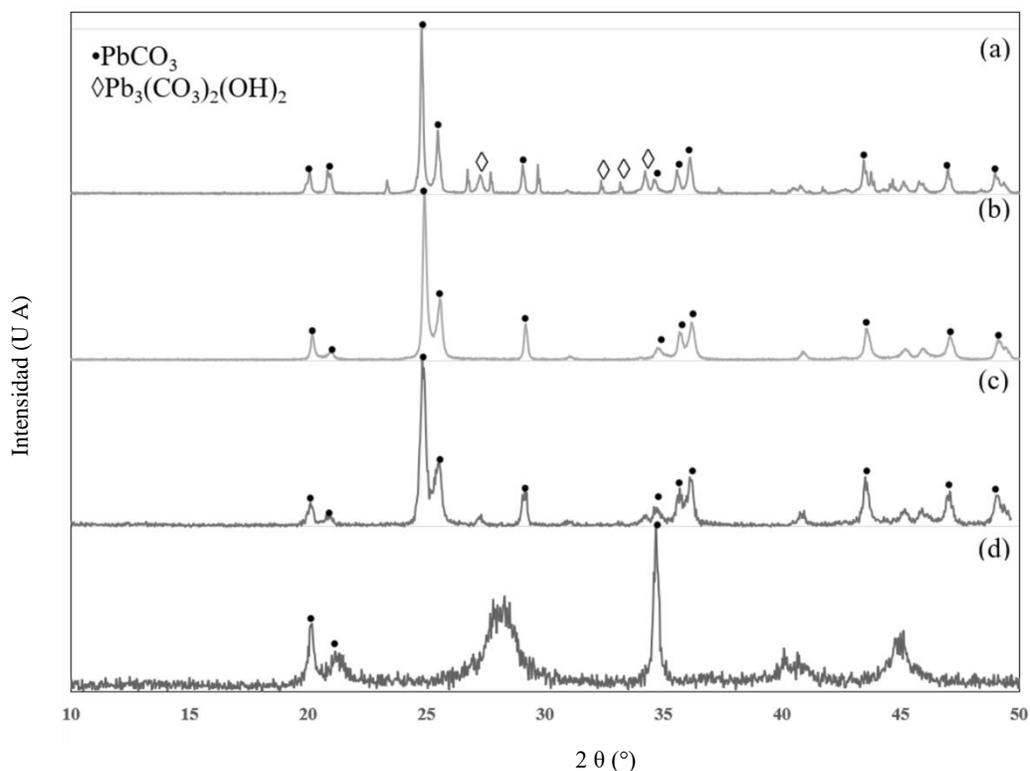


Figura 44. Difractogramas para los productos obtenidos por el intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}\text{-CO}_3^{2-}$ (a) C-S con Na_2CO_3 , (b) C-S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, (c) C:S con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y (d) C-S-C con Na_2CO_3 .

Conclusiones

El uso de K_2CO_3 en la desulfuración de anglesita para todos los casos no favorece la reacción, debido a una pasivación del producto formado en la superficie de PbSO_4 , mientras que para el caso c-S-C, con la misma sal de carbonato se obtiene una baja conversión en la precipitación de Pb^{2+} (70 %) a PbCO_3 respecto a lo reportado en la literatura. Por lo tanto, el carbonato de potasio no es recomendable para la desulfuración de anglesita por una vía hidrometalúrgica. Sin embargo, cuando se utiliza Na_2CO_3 , dos de los casos en lo que se utiliza citrato (c-S:C Y c-C-S) y en el momento que se agregan carbonato y sulfato juntos (C:S) se ven afectados por el mismo fenómeno de pasivación, al igual que en todos los casos con citrato (c-C-S, c-S-C y c-S:C) cuando se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

No fue posible la formación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a pH 9 en ninguno de los casos propuesto con/sin citrato (c-H-S, c-S-H y H-S) debido a la baja concentración de aniones OH^- en la solución.

El uso de Na_2CO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ favorece la desulfuración de PbSO_4 para el caso C-S, aunque a distintas condiciones experimentales, como tamaño de partícula de $-250+177 \mu\text{m}$ con el uso carbonato de sodio y $-400+250 \mu\text{m}$ para carbonato de amonio. Comparando ambos casos, la mejor opción es cuando se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, debido a que, para este caso, se puede utilizar un tamaño de partícula más grande, lo cual favorece al proceso disminuyendo en gastos de

triturado. Para minimizar el tiempo del proceso de desulfuración, eliminando la disolución previa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ es la opción, se obtienen el mismo porcentaje de conversión a carbonato de plomo bajo las mismas condiciones experimentales que el caso C-S, pero con un tamaño de partícula de $-250+177 \mu\text{m}$ para PbSO_4 .

Una ruta alterna para la obtención de PbCO_3 con el uso de Na_2CO_3 es la disolución previa del PbSO_4 (0.1 M Pb^{2+}) en una solución 1 M de citratos. Es una opción factible para procesar partículas grandes de PbSO_4 , obteniendo conversiones de desulfuración del 98% y evitando la pasivación de la reacción.

Proyectos a futuro

A medida que se desarrolló el presente proyecto de investigación, surgieron nuevos interrogantes, que pudieran haber ayudado a resolver el problema principal, así como actividades experimentales que reforzaran las suposiciones planteadas. Aunque no se pudieron aclarar todas las cuestiones sería satisfactorio realizar las siguientes actividades para lograr comprender con profundidad el tema de desulfuración de anglesita por una vía hidrometalúrgica.

Realizar la desulfuración de PbSO_4 a un nivel mayor que no sea laboratorio y con el uso de muestras pulverizadas de APAU, para conocer su reproducibilidad.

Uso de otras sales de carbonato ($(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ y NaHCO_3) para desulfurar PbSO_4 , para la comparación con las sales utilizadas en el proyecto.

Desarrollar una metodología que permita cuantificar iones CO_3^{2-} en un sistema aniónico de cit^3- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , con la finalidad de describir la evolución de carbonatos.

Desulfuración por intercambio aniónico $\text{SO}_4^{2-}-\text{HO}^-$ con pH mayor a 9, agregando $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y con temperatura mayor a los $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterizar los sólidos obtenidos por la técnica de microscopía electrónica de barrido para descartar posibles fases de carbonato de plomo formadas y saber cómo es la evolución del creciente del producto en la superficie de PbSO_4 .

Realizar un modelo cinético que describa la velocidad de desulfuración de PbSO_4 por intercambio directos entre SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , así como en la precipitación a carbonato de plomo en lixiviados con citrato.

Eliminar los sulfatos del medio acuoso por precipitación, para la reutilización de las soluciones.

Referencias

- Arai K., Toguri J. M. (1984) Leaching of lead sulphate in sodium carbonate solution. *Hydrometallurgy*, 12, 45-49.
- Bastida R. (2008) Propiedades de los metales II, segunda edición. México, Editorial Instituto Politécnico Nacional.
- CAMIMEX (2014) *Informe anual 2013, Situación de la Minería en México 2013*, pp.25. Recuperado de: <https://www.camimex.org.mx>.
- CAMIMEX (2016) *Informe anual 2015, Situación de la Minería en México 2015*. Recuperado de: <https://www.camimex.org.mx>.
- Frontera Comunes (2013) *Informe 2013, Riesgos de las exportaciones de APAU hacia México*. Recuperado de <https://www.okinternational.org>.
- Gómez M., Rivera C. (2014) Diseño de una planta para la producción de plomo metálico por medio de lixiviación para la empresa Johnson Controls Inc. Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Gong Y., Dutrizac J. E., Chen T. T. (1991) The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media. *Hydrometallurgy*, 28, 399-421.
- Gong Y., Dutrizac J. E., Chen T. T. (1992) The reaction of anglesite (PbSO_4) crystals with sodium carbonate solutions. *Hydrometallurgy*, 31, 175-199.
- ILZSG (2017) *Lead and Zinc Statistics* [base de datos en línea]. <http://www.ilzsg.org> Fecha de consulta: junio de 2017.
- Lapidus G. y Zarate R., (2014) Selective leaching of lead from a lead-silver-zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions. *Hydrometallurgy*, CIM, 22-25.
- Lee. H. Y. (2009) Preparation of basic lead carbonate from lead dust by hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 96, 103-107.
- Lyakov N. K., Yanakieva V. P., Haralampiev G. A. (1999) Desulphurization of the lead battery paste with potassium carbonate. *Journal of Power Sources*, 85, 178-180.
- MEDUSA® (2010), Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, *Reference Database HYDRA*, Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- NIST (2004) Critically selected stability constants of metal complexes. *Reference Database 46*. Version 8.0.
- Vassilev V. S., Lyakov N. K., Atanasova D. A., Haralampiev G. A. (2007) Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide. *Journal of Power Sources*, 171, 960-965.

Yang J., Zhu X., Li L., Sun X., Yang D., Gao L., Liu J., Kumar R. V. (2012) Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*, 117-118, 24-31.

Yang J., Zhu X., Gao L., Liu J., Yang D., Sun X., Zhang W., Wang Q., Li L., He D., Kumar R. V. (2013) Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*, 134-135, 45-53.

Apéndice A: Disolución de PbSO₄ en solución con citratos

Se inició el estudio de la disolución de plomo, con base en las condiciones experimentales de temperatura, pH y concentración de citrato en solución acuosa reportadas por Gómez y Rivera (2014) (1 y 0.097 M de cit³⁻ y Pb²⁺, respectivamente, a pH 7 y 25 °C), ya que ellos lograron disoluciones cercanas al 100 % de plomo.

Se realizó un diagrama de distribución de especies con el software medusa (Figura A.1) a concentración equimolar de 0.2 M para Pb²⁺ y SO₄²⁻, además con condiciones de temperatura y concentración de citrato previamente reportadas. Con este diagrama, se puede apreciar que entre un pH de 6.2 a 7.8 se debe de disolver el PbSO₄. Por lo tanto, se realizó un experimento a nivel laboratorio para saber el tiempo al cual se llega a este equilibrio.

El experimento se realizó en un vaso de precipitados con capacidad de 250 mL y en baño de agua a 25 ± 1 °C, usando agitación magnética a una velocidad de 300 rpm.

Se disolvió citrato de sodio por una hora, en un volumen de 100 ± 1 mL para una concentración 1 M; enseguida se ajustó el pH a 7.00 ± 0.01 con ácido nítrico, ya que la solución tenía un pH de 8.90 y por último se agregó 6.109 ± 0.001 g de PbSO₄, lo equivalente a 0.2 M Pb²⁺ disuelto en la solución. Se tomaron alícuotas de 0.5 mL cada 10 minutos la primera hora y después al tiempo de 90 minutos. Las alícuotas se filtraron utilizando filtros de jeringa con tamaño de abertura de 0.22 μm y se diluyeron a relación 1:200 en volumen para después ser analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (Varian EspectrAA 220fs) [Lapidus y Zarate, 2014].

Para la caracterización en el espectrómetro de absorción atómica se utilizó como combustible acetileno con un flujo de 2 L/min y aire a razón de 13.5 L/min. Se empleó una lámpara de plomo de la marca Agilent Technologies con una longitud de onda de 261.4 nm y una corriente de 10 mA. Se construyó una curva de calibración entre un intervalo de 0 a 1000 ppm a partir de diluciones de una solución estándar de 1000 ppm de la marca Inorgánica Ventures, ya que el equipo mide absorbancia y calcula la concentración de las muestras problema (Figura A.2). El equipo replicaba 3 veces el muestreo con un tiempo de 3 s para cada una. Los resultados obtenidos por el equipo (concentración) se muestran en la Figura A.3.

Se observa en la Figura A.2 que a 0.2 M PbSO₄ en solución con 1 M de cit³⁻, se disuelve solo un 70 % del sólido en un tiempo de 90 minutos. Sin embargo, este porcentaje de disolución no es suficiente, ya que se necesita una conversión del 100 %, por lo que, se realizó otro diagrama de distribución de especies con el software MEDUSA con una concentración 0.1 M PbSO₄ (Figura A.4).

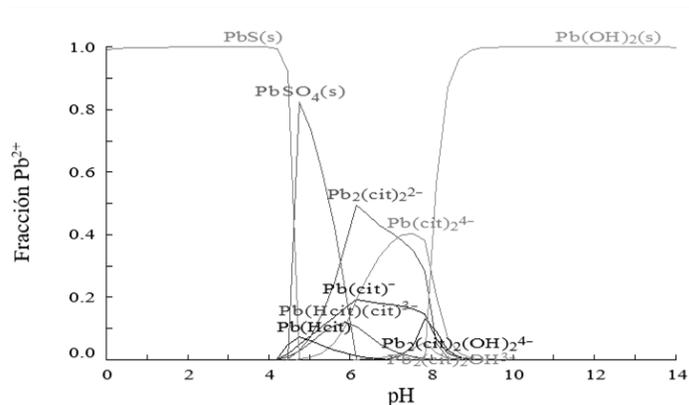


Figura A.1. Diagrama de distribución de especies a 25 °C, 0.31 V, 1 M cit³⁻, 0.2 M Pb²⁺ y 0.2 M SO₄²⁻.

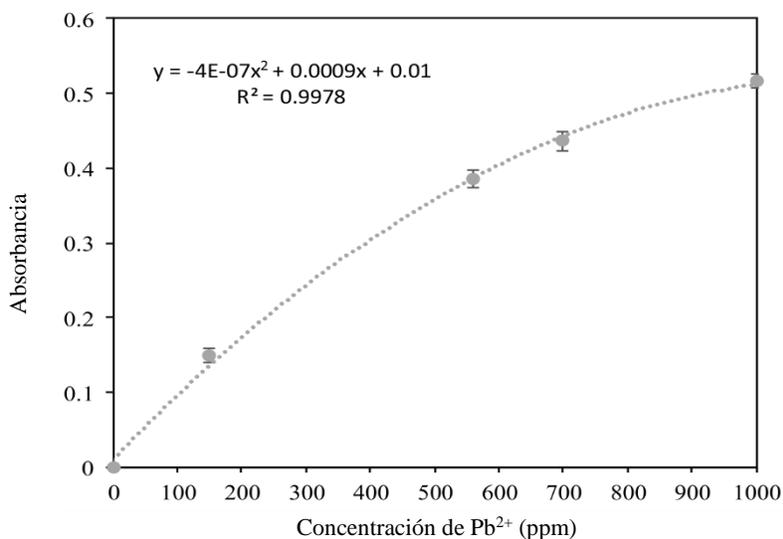


Figura A.2. Curva de calibración de plomo utilizada en la técnica de absorción atómica.

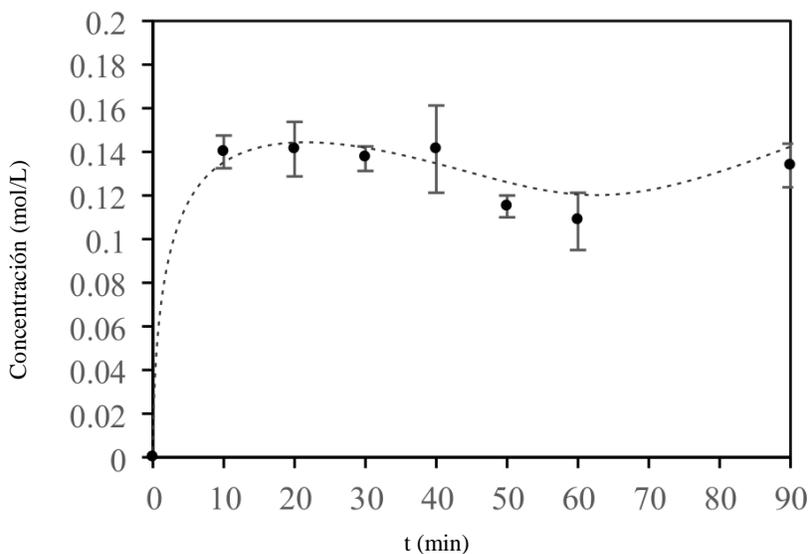


Figura A.3. Concentración de los iones Pb²⁺ en función del tiempo en solución con 0.1 M de cit³⁻ agregando 61.09 g/L de PbSO₄ a pH 7 y 25°C.

Para este diagrama (Figura A.4) se observa que el intervalo de pH al cual el plomo se disuelve en su totalidad es de 5.7 a 7.9, el cual es mayor respecto al diagrama realizado con anterioridad.

Nuevamente se realizó un experimento para saber el tiempo al cual se disuelve anglesita a 0.1 M. El procedimiento experimental para la disolución de PbSO_4 fue el mismo descrito en este apartado, pero con la diferencia de que se le agrego 3.054 ± 0.001 g PbSO_4 , lo equivalente a 0.1 M. Los valores experimentales obtenidos se reportan en la Figura A.5.

Se observa en la Figura A.5 que, a un tiempo de 90 minutos, se logra la máxima conversión a plomo disuelto en solución acuosa con iones citrato. Por esta razón, se utilizó esta condición (0.1 M PbSO_4) para la desulfuración de plomo en los casos que se usa el agente complejante, pero principalmente en los casos c-S-C y c-S-O.

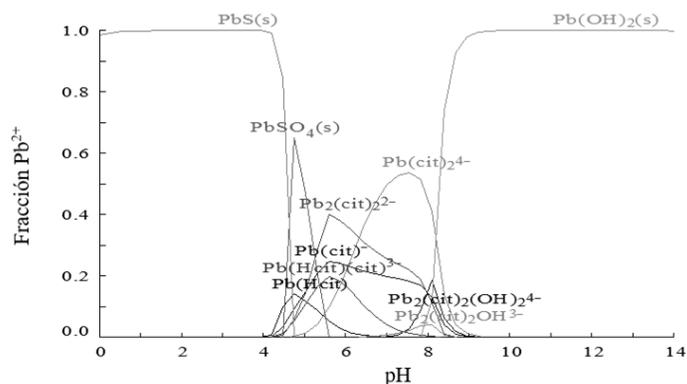


Figura A.4. Diagrama de distribución de especies a 25 °C, 0.31 V, 1 M cit^{3-} , 0.1 M Pb^{2+} y 0.1 M SO_4^{2-} .

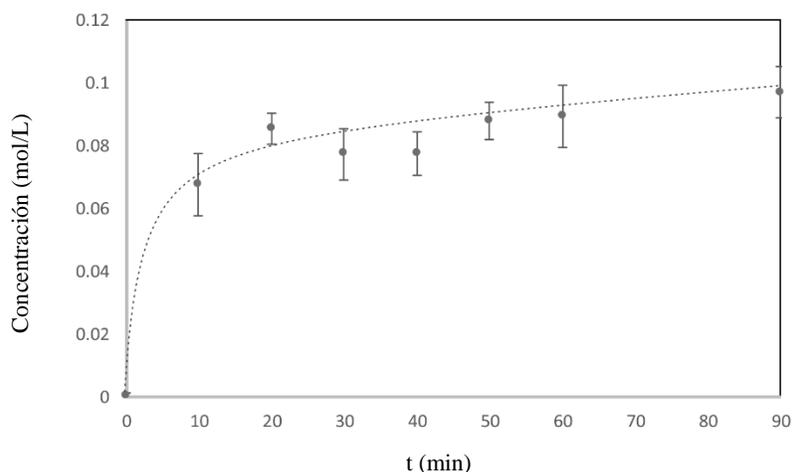


Figura A.5. Concentración de los iones Pb^{2+} en función del tiempo en solución con 0.1 M de cit^{3-} agregando 30.54 g/L de PbSO_4 a pH 7 y 25°C.

Apendice B: Cuantificación de SO_4^{2-} en un sistema aniónico de cit^{3-} - CO_3^{2-} - OH^-

Para cuantificar los sulfatos presentes en la solución acuosa se planteó la siguiente metodología.

La solución de estudio está formada por cuatro aniones SO_4^{2-} , cit^{3-} , CO_3^{2-} y OH^- en un pH 9, con concentraciones máximas de 0.01, 0.1, 0.011 y 1×10^{-6} M, respectivamente, considerando una dilución de 1:10.

Se propone la precipitación de los iones sulfato utilizando iones de bario (Ba^{2+}), que reaccionan con el SO_4^{2-} , precipitando un sólido. Se agrega a cada muestra 0.02 M de BaCl_2 y midiendo la concentración de Ba^{2+} restante por espectrometría de absorción atómica presentes en las alícuotas. La curva de calibración para la cuantificación de este metal se muestra en la figura B.1. Con base en la diferencia entre el bario original añadido y lo que quedó, se calcula la concentración de sulfato.

Para determinar el rango de pH en el cual el bario está libre para reaccionar únicamente con el sulfato, se realizaron diversos diagramas de distribución de especies para el estudio del equilibrio de los cuatro aniones con Ba^{2+} que pudiesen existir, según el tipo de caso de estudio de la desulfuración de PbSO_4 , graficando la fracción de bario vs pH.

Para los casos c-C-S, c-S-C y c-S:C (desulfuración de PbSO_4 con citrato y carbonato) se hizo el diagrama (Figura B.2 a)), representativo a contener en solución los iones SO_4^{2-} , cit^{3-} , CO_3^{2-} y Ba^{2+} , además de incluir Pb^{2+} en su máxima concentración posible (0.01 M). En este diagrama, de existir todo el sulfato presente (0.01 M) se precipita como BaSO_4 en todo el barrido de pH; sin embargo, también a partir de pH 9 hay formación también de $\text{BaCO}_3(\text{s})$, el cual impediría la cuantificación precisa de los iones sulfato.

El diagrama de equilibrio para los casos c-H-S y c-S-H (desulfuración de PbSO_4 con citrato e iones hidroxilo) se muestra en la Figura B.2 b). Este diagrama consta en tener los iones SO_4^{2-} , cit^{3-} y Ba^{2+} en solución característico para estos casos, en el cual sólo se reportan sólidos formados de BaSO_4 en un intervalo de pH 0-14.

El equilibrio para los casos C-S y C:S (desulfuración de PbSO_4 con carbonato) se plantea en la Figura B.2 c). Para estos casos, el sistema de iones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y Ba^{2+} son propios de estas soluciones. Se observa que a partir de un pH de 7.2, comienza la precipitación de BaCO_3 .

En la Figura B.2 d) se muestra el caso H-S (desulfuración de PbSO_4 con iones hidroxilo), en este diagrama se observa sólo el sólido BaSO_4 en todo el barrido de pH y los iones de bario restantes disueltos en la solución.

Con estos diagramas de equilibrio se infiere que, a pH menor de 7, se puede hacer la precipitación de sulfato presente en las alícuotas extraídas con iones de bario y así garantizar la reacción entre estos dos iones para la formación sólo del sólido BaSO_4 .

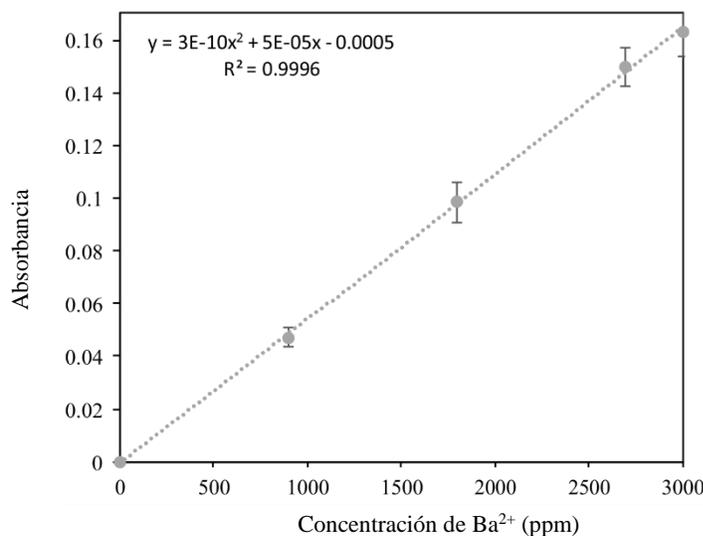


Figura B.2. Curva de calibración de bario utilizada en la técnica de absorción atómica.

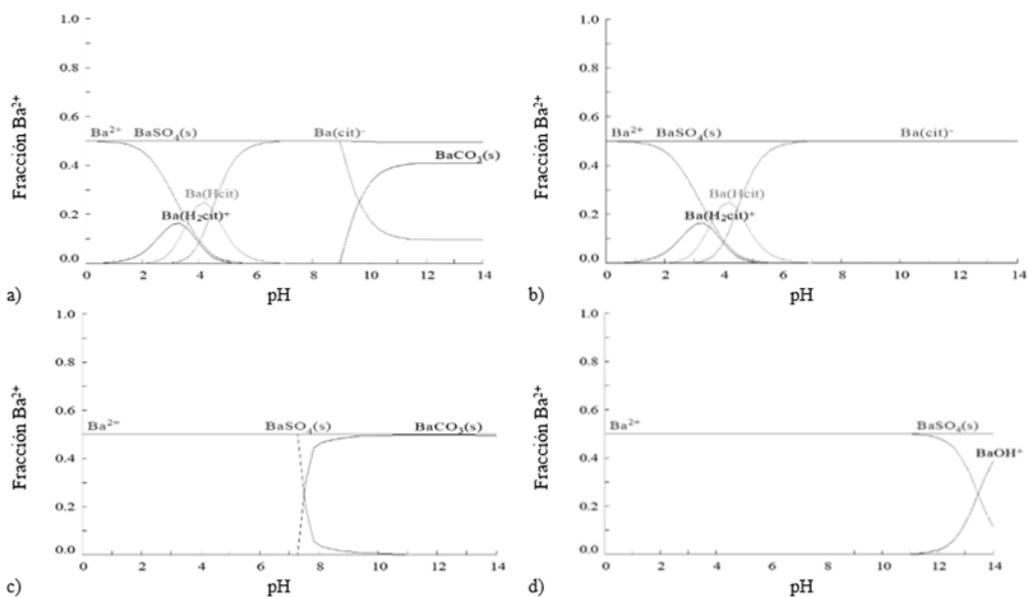


Figura B.2. Diagramas de distribución de especies a 25 °C, 0.02, 0.01, 0.1, 0.011 y 1×10^{-6} M de Ba²⁺, SO₄²⁻, cit³⁻, CO₃²⁻ y OH⁻ respectivamente; a) casos C-C-S, C-S-C y C-S:C sistema SO₄²⁻-cit³⁻-CO₃²⁻-Ba²⁺, b) casos C-H-S y C-S-H sistema SO₄²⁻-cit³⁻-Ba²⁺, c) caos C-S y C:S sistema SO₄²⁻-CO₃²⁻-Ba²⁺ y d) caso H-S sistema SO₄²⁻-Ba²⁺-OH⁻ realizados con el software MEDUSA®.

Para la comprobación y demostración de la reacción entre los iones SO₄²⁻ con los de Ba²⁺ en un sistema de cuatro aniones (SO₄²⁻, cit³⁻, CO₃²⁻ y OH⁻), se realizaron soluciones en 50 mL con concentraciones de 0.1 M Na₂SO₄, 1 M Na₃Cit y 0.11 M Na₂CO₃ grado analítico a pH 9, 25 °C y una agitación de 300 rpm.

Se hicieron dos tipos de soluciones, cuatro individuales en las que estuvieran los iones de Ba²⁺ con cada uno de los aniones posibles y cuatro conjugadas de las cuales simularán los iones que interviene para los casos de estudio de la desulfuración de PbSO₄ con/sin citrato.

Se dejaron éstas disolver por un tiempo de 60 minutos y se extrajeron alícuotas de aproximadamente 1 mL (se usaron jeringas comerciales de capacidad 3 mL), para tomar 0.5 mL con una micropipeta y agregarla a un tubo de ensaye. A cada alícuota se le agregaron 4 mL de agua destilada con pH de 4, con la finalidad de disminuir el pH de la muestra y diluirla. Después se le agregaron 0.5 mL de una solución 0.2 M cloruro de bario a pH 4 y se dejaron reaccionar a distintos tiempos (5, 15, 30 y 60 minutos).

Las muestras fueron centrifugadas a 600 rpm por 20 minutos y así sedimentar los sólidos presentes, para posteriormente cuantificar por espectroscopía de absorción atómica los átomos de bario que permanecieron disueltos en la solución. El diagrama experimental se muestra en la Figura B.3.

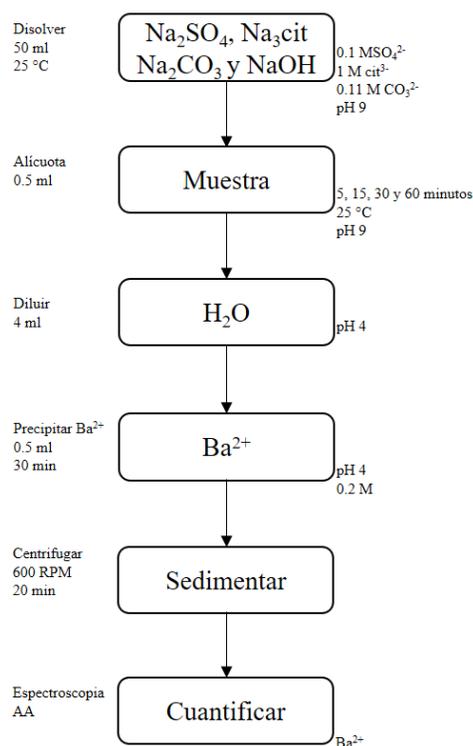


Figura B.3. Diagrama experimental para cuantificar sulfatos en solución acuosa.

Los resultados experimentales para las soluciones de iones (SO_4^{2-})(Ba^{2+}), (cit^{3-})(Ba^{2+}), (CO_3^{2-})(Ba^{2+}) y (OH^-)(Ba^{2+}), se muestran en la Figura B.4, observando que, para la solución de SO_4^{2-} con Ba^{2+} es la única en la que disminuye la concentración de bario disuelto; esto significa que es la única solución en la que bario reacciona, con una conversión del 100 % a BaSO_4 .

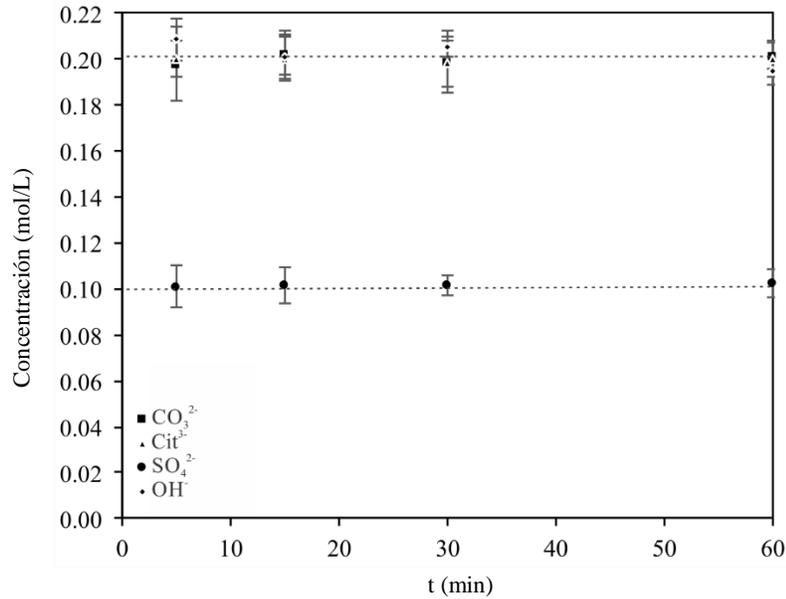


Figura B.4. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo para la precipitación de Ba^{2+} (0.2 M) en soluciones individuales de 0.1, 0.11 y 1 M de SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y cit^{3-} respectivamente a pH 4 y 25°C .

Los resultados de la precipitación de iones de Ba^{2+} (0.2 M), para las cuatro soluciones conjugadas posibles de aniones (SO_4^{2-})(Ba^{2+}), (SO_4^{2-})(cit^{3-})(CO_3^{2-})(Ba^{2+}), (SO_4^{2-})(cit^{3-})(Ba^{2+}) y (SO_4^{2-})(CO_3^{2-})(Ba^{2+}), de los casos de estudio en la desulfuración de anglesita, se muestran en la Figura B.5. Se observa una disminución del 50 % molar de bario para las cuatro soluciones acuosas, en un tiempo de 5 minutos a pH 4.

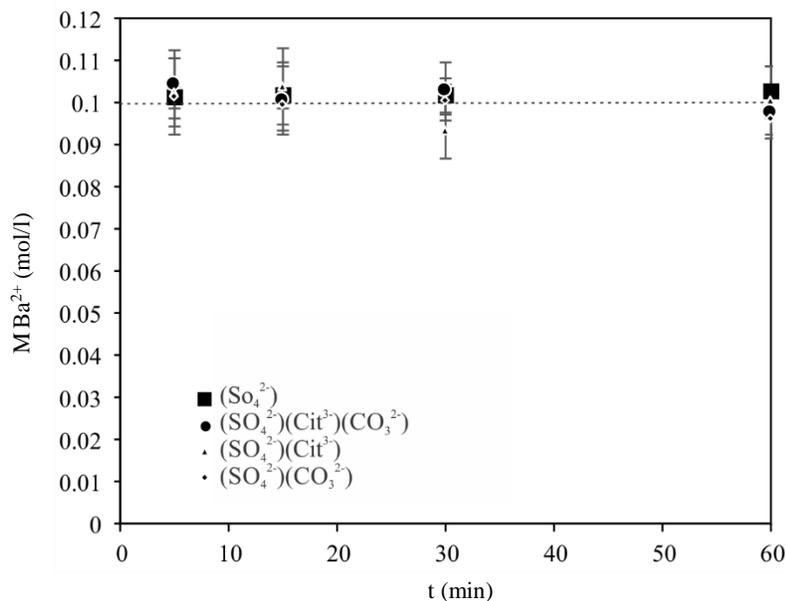


Figura B.5. Concentración de los iones SO_4^{2-} en función del tiempo para la precipitación de Ba^{2+} (0.2 M) en soluciones conjugadas de 0.1, 0.11 y 1 M de SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y cit^{3-} respectivamente a pH 4 y 25°C .

Por lo que se infiere que los iones de SO_4^{2-} sólo reaccionan con los iones de Ba^{2+} a pH 4, sin importar si existen iones cit^{3-} , CO_3^{2-} y OH^- en la solución. Lo anterior sirvió de base para cuantificar sulfatos en solución de manera indirecta por precipitación con bario.