



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS DE CADMIO Y ZINC PARA EL
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE SINTÉTICO DE LA INDUSTRIA MINERA

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

L. Q. MARLEN GÓMEZ SANTIAGO

Director de tesis:

DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZÁLEZ
(IIMM, UMSNH)

Codirector de tesis:

DR. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA
(Universidad Autónoma de Querétaro)

Morelia, Michoacán, julio de 2020.

PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS DE CADMIO Y ZINC PARA EL
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE SINTÉTICO DE LA INDUSTRIA MIN

AGRADECIMIENTOS

Una de las características de la vida es que la podemos compartir con quienes amamos, podemos guiar y ayudar a quienes nos lo permiten y también podemos ser guiados y ayudados. Así mis agradecimientos son los siguientes:

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el acceso a las instalaciones y facilidades otorgadas para la realización del proyecto así como al Programa SEP-PFCE de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento a través de la beca No. 890297 durante el periodo de marzo 2018 – febrero 2020 y por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación por medio del proyecto No. 248126.

A mi asesora la Dra. Diana Cholico González que sin conocerme me dio la oportunidad de formar parte de su grupo en el área de Metalurgia extractiva y de llevar a cabo el desarrollo en uno de sus proyectos y aunque el camino al inicio no fue fácil para mí, ella supo guiarme de la mejor manera impactando en mi nivel profesional y en mi persona positivamente.

A la Dra. Noemí Lara Ortiz de quien recibí bastante apoyo durante mi formación y aunque no es parte de mis asesores, para mí sí lo fue.

Al Dr. Rafael Manuel Ríos Vera quien se dio el tiempo de escuchar, leer, corregir y proponer ideas al proyecto a pesar de su horario saturado y su lejanía.

A los directivos y a la coordinación por haberme aceptado dentro del programa de maestría, por las instalaciones y equipos que en su momento fueron utilizados para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A los doctores del IIMM a los que recurrí cuando tenía dudas y que me dieron parte de tiempo para explicarme. También a los doctores que me impartieron su conocimiento el cual fue importante para el desarrollo del proyecto.

A los técnicos del IIMM por el apoyo y conocimientos brindados para este trabajo.

A mis nuevos amigos dentro del instituto por haber recorrido este camino, ser sido parte de un logro más y porque cuando lo necesite me brindaron su apoyo y ayuda dándome consejos para mejorar mi trabajo.

A mis amigos que siempre han estado conmigo apoyándome, aun sin entender lo hago, por permanecer a mi lado ya sea que se encuentren cerca o lejos deseándome siempre el mejor de los éxitos.

Finalmente agradezco y dedico esta tesis a mi familia: a mis hermanos por hacerme una persona más fuerte, enseñarme a levantarme sola y querer luchar por lo que quiero. A mis pequeños hermanos por querer ser un ejemplo positivo para ustedes, guiarlos y apoyarlos cuando lo necesiten. A mi papá por enseñarme a que nada en esta vida es imposible si se hace el esfuerzo y se trabaja para obtenerlo, por apoyarme en todo lo que he necesitado para llegar hasta donde estoy y porque sé que lo seguirás haciendo, aunque ya no lo necesite. Y a mi mamá por haber hecho de mi la persona que soy ahora, por acompañarme en momentos buenos y malos, por creer en mi cuando yo no lo hice, por enseñarme que no debo darme por vencida aun cuando todo este cayéndose y porque sé que está siempre dando lo mejor para que yo de lo mejor de mí.

CONTENIDO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.	3
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Hipótesis	4
1.4 Metas científicas	4
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Contaminación del agua por metales pesados	5
2.2 Drenaje ácido de mina	6
2.3 Tratamientos para la remoción de metales pesados.....	7
2.3.1 Intercambio iónico.....	7
2.3.2 Adsorción	7
2.3.3 Filtración por membrana	8
2.3.4 Coagulación-floculación.....	8
2.3.5 Flotación	8
2.3.6 Tratamientos electroquímicos.....	9
2.3.7 Tratamiento biológico.....	9
2.3.8 Precipitación química	9
2.4 Precipitación química en forma de sulfuros.....	10

2.5	Variables que afectan la precipitación	12
2.5.1	Fuente de sulfuros.....	12
2.5.2	Efecto del pH en la precipitación.	14
2.5.3	Relación molar M^{2+}/S^{2-}	17
2.5.4	Tiempo.....	19
2.5.5	Precipitación selectiva.	20
2.5.6	Efecto de la velocidad de agitación	21
2.6	Caracterización de sulfuros metálicos.	22
2.6.1	Difracción de Rayos X	22
2.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido	24
	CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1	Preparación de soluciones sintéticas.....	28
3.2	Precipitación de sulfuros.....	28
3.2.1	Efecto del pH.	28
3.2.2	Efecto del Tiempo.	29
3.2.3	Efecto de la relación molar M^{2+}/S^{2-}	29
3.2.4	Competencia de los iones.	29
3.2.5	Eficiencia de Precipitación	29
3.2.6	Cuantificación de sulfuro en solución	30
3.2.7	Diagrama de distribución de especies	31
3.2.8	Caracterización de los sulfuros precipitados	31
	CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1	Termodinámica de la precipitación.....	32
4.2	Precipitación de Cd y Zn	34
4.2.1	Efecto del pH	34

4.2.2	Efecto del tiempo.....	39
4.2.3	Efecto de la relación molar M^{2+}/S^{2-}	42
4.2.4	Competencia de iones.....	45
4.3	Caracterización de los sulfuros obtenidos.....	47
4.3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	48
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido	55
4.4	Discusión General.....	69
	CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	71
5.1	Recomendaciones y trabajo futuro	72
6	REFERENCIAS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de solubilidad para algunos hidróxidos y sulfuros metálicos [3].....	11
Figura 2.2	Diagrama de distribución especies de sulfuro en función del pH [5, 12].	14
Figura 2.3	Efecto del pH en la precipitación de sulfuro de cadmio [24].....	16
Figura 2.4	Efecto del pH en la precipitación de sulfuro de zinc [24].....	16
Figura 2.5	Especiación química de la precipitación de ZnS [26].....	18
Figura 2.6	Distribución de tamaño de partículas del precipitado de ZnS [26].....	19
Figura 2.7	Difractograma del ZnS como esfalerita [32].	22
Figura 2.8	Difractograma de la precipitación de sulfuros [29].	23
Figura 2.9	Difractograma de α -CdS [8].....	23
Figura 2.10	Análisis de ZnS por MEB [24]	24
Figura 2.11	Análisis de CdS por MEB [24]	25
Figura 2.12	Micrografía del α -CdS por MEB [8].....	25
Figura 3.1	Diagrama del desarrollo experimental.	27
Figura 3.2	Curva de calibración del electrodo de ion selectivo plata/sulfuro.	30
Figura 4.1	Gráfica de eficiencia de precipitación en función al pH para Cd y Zn.....	35
Figura 4.2	Gráfica de la concentración remanente de Cd con respecto al pH de precipitación. ..	36
Figura 4.3	Gráfica de concentración remanente de Zn con respecto al pH de precipitación.	37
Figura 4.4	Diagrama logarítmico en función del pH del sistema Cd-S-H ₂ O a una concentración de 0.50 mM para el ion metálico y el HS ⁻	38
Figura 4.5	Diagrama logarítmico en función del pH del sistema Zn-S-H ₂ O a una concentración de 0.50 mM para el ion metálico y el HS ⁻	38
Figura 4.6	Efecto de pH en el tamaño de partícula de los precipitados de Cd a) pH 3.5, b) pH 4.	39
Figura 4.7	Eficiencia de precipitación de Cd y Zn en función del tiempo a pH 4.5.	40
Figura 4.8	Concentración de Cd en función del tiempo.....	41
Figura 4.9	Concentración de Zn en función del tiempo.	41
Figura 4.10	Relación molar en la precipitación de Cd a diferentes pH.....	43
Figura 4.11	Relación molar en la precipitación de Zn a diferentes pH.	43

Figura 4.12 Diagrama logarítmico en función de la relación molar M^{2+}/S^{2-} del sistema Cd-S- H_2O	44
Figura 4.13 Diagrama logarítmico en función de la relación molar M^{2+}/S^{2-} del sistema Zn-S- H_2O	45
Figura 4.14. Difractograma del precipitado de sulfuro de Cd a pH 3.5 y t=30 min.	49
Figura 4.15 Difractograma del precipitado de sulfuro de Zn a pH 4 y t=30 min.	49
Figura 4.16 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 6, t=30 min.	51
Figura 4.17 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 6 con cambio	53
Figura 4.18 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 8 a) Cd-S-Zn,	54
Figura 4.19 Micrografía y análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de Cd a pH 5 en 30 min.	55
Figura 4.20 Micrografía y análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de Zn a pH 4 en 30 min.	56
Figura 4.21 Micrografías de los precipitados de Cd a diferentes valores de pH.	57
Figura 4.22 Micrografías de los precipitados de Zn a diferentes valores de pH.	58
Figura 4.23 Micrografía del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 6 en 30 min y diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.	59
Figura 4.24 Análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 6 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.5.	60
Figura 4.25 Micrografía del precipitado de sulfuro de zinc a pH 6 en 30 min diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.	61
Figura 4.26 Análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de zinc a pH 6 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 1.5.	61
Figura 4.27 Micrografía del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 8 en 30 min y diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.	62
Figura 4.28 Análisis elemental (EDS) general del precipitado de sulfuro de Cadmio a pH 8 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.25.	63
Figura 4.29 Micrografía del precipitado de sulfuro de zinc a pH 8 en 30 min y diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5	64
Figura 4.30 Análisis elemental (EDS) general del precipitado de sulfuro de zinc a pH 8 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.25.	64

Figura 4.31 Micrografías de la competencia de iones a pH 6. a) sulfuro de Cd, b) sulfuro de Zn y c) sulfuro de Cd y Zn.....	65
Figura 4.32 Mapeos de los sólidos obtenidos individuales y en combinación, a pH 6.....	66
Figura 4.33 Micrografías de la competencia de iones a pH 8. a) sulfuro de Cd, b) sulfuro de Zn y c) sulfuro de Cd y Zn.....	67
Figura 4.34 Mapeos de los sólidos obtenidos individualmente a pH 8.....	68
Figura 4.35 Mapeos de los sólidos obtenidos en mezcla binaria a pH 8.....	68

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1 Precipitación de sulfuros metálicos reportadas por diferentes autores.....	13
Tabla 2.2 Productos de solubilidad ($\log K_{PS}$) de algunos sulfuros metálicos.....	20
Tabla 2.3 Eficiencia de precipitación de metal como sulfuro y selectividad [24].....	21
Tabla 4.1 Valores de ΔH_f° , constantes de equilibrio K y ΔG° para las reacciones de precipitación de sulfuros de Cd y Zn [38, 39].	33
Tabla 4.2 Porcentajes de eficiencias de precipitación en la competencia de iones a pH 6.	46
Tabla 4.3 Porcentajes de eficiencias de precipitación en la competencia de iones a pH 8.	47
Tabla 4.4 Electronegatividades, radio iónico y radio iónico hidratado para Cd, S y Zn [44, 45]	47
Tabla 4.5 Concentraciones máximas permitidas para la descarga de aguas residuales [7].	69

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AC	Carbón activado
AMD	Drenaje ácido de mina
DAF	flotación por aire disuelto
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
K	Constante de equilibrio
K_{PS}	Constante de producto de solubilidad
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
PAM	Poliacrilamida
R	Constante de los gases ideales (8.314 J/mol K)
SAOB	Buffer antioxidante de sulfuro
SRB	Bacterias sulforreductoras
T	Temperatura
ΔG	Energía libre de Gibbs (J/mol)
ΔH_f°	Entalpía de formación (J/mol)

RESUMEN

La precipitación en forma de sulfuros ha ganado especial interés para la eliminación de metales pesados debido a que los sulfuros presentan baja solubilidad, velocidades de reacción rápidas, altas eficiencias y buenas propiedades en los precipitados para su reutilización. Por ello, en este trabajo se realizó la precipitación química de metales pesados como cadmio y zinc en forma de sulfuros, evaluando la influencia del pH, tiempo y la relación molar M^{2+}/S^{2-} para obtener las condiciones óptimas de reacción y la influencia de éstos en el sólido generado. Dichos parámetros fueron evaluados en soluciones sintéticas para cada ion metálico y en soluciones binarias donde ambos iones estaban presentes (efluente sintético) usando Na_2S como agente precipitante. Los resultados mostraron buenos rendimientos de precipitación en pH 4 y 6, tomando este último como el óptimo. A pH superiores (pH 8) se presenta la formación de hidróxidos, por lo tanto, no son pH viables para la precipitación de sulfuros. La reacción exhibió cinéticas rápidas en tiempos cortos, requiriendo un tiempo de permanencia óptimo de 30 minutos en una relación molar M^{2+}/S^{2-} de 1. En la competencia de iones, el cadmio mostró tener preferencia en la formación del sulfuro sobre el zinc, esto es debido a que el valor del producto de solubilidad y el radio iónico del cadmio son mayores. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) mostrando que los productos obtenidos corresponden a ZnS (esfalerita y matraita), CdS (greenockita y hawleyita) y un compuesto combinado entre los tres elementos ($Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$) en el efluente sintético, sin la obtención de los hidróxidos correspondientes. A partir de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó que los precipitados son de forma irregular con tamaño inferior a 10 μm y la distribución de los elementos es homogénea en los sólidos precipitados.

Palabras clave: Precipitación, sulfuro, cadmio, zinc, eficiencia.

ABSTRACT

Sulfide precipitation has gained special interest in heavy metal removal due to its low solubility, fast reaction rates, high efficiencies, and good precipitate properties for reuse. Therefore, in this work, the chemical precipitation of heavy metals such as cadmium and zinc as sulfides was carried out, evaluating the influence of pH, time, and M^{2+} / S^{2-} molar ratio on the obtention of the optimal reaction conditions, and their influence on the generated solid. These parameters were evaluated in synthetic solutions for both: every metal ion and mixed, using Na_2S as a precipitating agent. The results showed good precipitation yields at values of pH 4 and 6, the latter taken as optimal. At higher pH (pH 8) the hydroxide formation occurred; therefore, this pH is not recommended for sulfide precipitation. The reaction exhibited rapid kinetics, requiring an optimal residence time of 30 minutes and M^{2+} / S^{2-} molar ratio of 1. In the competition of ions, cadmium shown to have preference in the formation of sulfide over zinc, this is because both, the solubility product and the ionic radius of cadmium are higher. The precipitates were characterized by X-ray diffraction (XRD) showing that they correspond to ZnS (sphalerite and matraite), CdS (greenockite and hawleyite) and a compound combined among the three elements ($Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$) in the synthetic effluent, without obtaining any type of hydroxide. From scanning electron microscopy (SEM) it was observed that the precipitates were irregular in shape with a size of less than 10 μm and the distribution of the elements was homogeneous in the precipitated solids.

Keywords: Precipitation, sulfide, cadmium, zinc, efficiency.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación y el uso desmedido del agua son un problema mundial que ha causado grandes daños en los ecosistemas naturales y en la calidad de vida de los seres vivos. El agua es un recurso natural que cada día es más escaso pero que al mismo tiempo es indispensable para las actividades humanas. Una de las mayores problemáticas para el agua, es la contaminación por sustancias tóxicas cuyas fuentes son desechos de la producción industrial, operaciones de chapado metálico, escurrimiento de plaguicidas de tierras agrícolas, químicos industriales como hidrocarburos clorados y desechos municipales e industriales. En particular, ciertos desechos industriales como el del procesamiento de minerales contienen metales pesados como el cadmio, zinc, plomo, mercurio, etc. [1, 2]. Los metales pesados al estar en altas concentraciones se acumulan en los suelos lo que provoca el desequilibrio natural, la contaminación de mantos acuíferos y su introducción a las redes tróficas.

Aunque algunos de ellos son esenciales para los seres vivos en bajos niveles, también pueden ser altamente tóxicos cuando se exceden los niveles permitidos. La intoxicación por metales pesados en los seres humanos causa daños que incluyen dolores musculares, destrucción de células, desarrollo de enfermedades incurables y en casos graves provoca la muerte

En la industria minera existen procesos que emplea grandes volúmenes de agua ya sea para la concentración o enriquecimiento de minerales, así como también para flotación, lixiviación y lavado entre otras. Sin embargo, esta industria en general también genera grandes volúmenes de agua residual o de proceso, que contienen cantidades considerables de una gran diversidad de compuestos contaminantes siendo los metales pesados disueltos los de mayor preocupación ambiental. Los metales pesados más comúnmente encontrados en los efluentes de las minas son cobre, zinc, cadmio, arsénico, magnesio, aluminio, plomo, níquel, mercurio, cromo y hierro. Sus concentraciones van desde 10^{-6} hasta 10^2 g/L [3]. En particular para la industria minera, los metales pesados se encuentran en mayor proporción debido a que el agua tiene contacto directo con minerales metálicos y por medio de un proceso de oxidación llegan a solubilizarse en el agua incrementando su concentración.

Fu y col. [4] indican que los efluentes que se generan de esta industria suelen ser mezclados con efluentes domésticos o bien vertidos en ríos, lagos y mares lo que hace más difícil su tratamiento.

Para resolver el problema de las especies contaminantes es necesario contar con tratamientos que tengan la capacidad de remover dichas especies. En este contexto es de suma importancia analizar tratamientos que eliminen los metales pesados con la posibilidad de reutilizar el agua tratada. En la búsqueda de alternativas, se han desarrollado técnicas para remover metales pesados de los efluentes de minas, entre los cuales se puede mencionar la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana, coagulación-floculación, flotación y tratamientos electroquímicos [4]. De los procedimientos mencionados, la precipitación química es una técnica que ofrece ventajas como bajos costos, operación simple, eficiente para altas concentraciones y no requiere de un equipo sofisticado; a diferencia de los demás que suelen ser muy costosos, no tratan altas concentraciones y tienen procesos complejos [4]. La precipitación química de metales pesados es comúnmente realizada en forma de hidróxidos o sulfuros, sin embargo, esta última ha ganado relevancia para el tratamiento de efluentes ya que comparada con la precipitación de hidróxidos, es más selectiva, las velocidades de reacción son rápidas, los precipitados tienen menor solubilidad y mejores propiedades para su reutilización [5]. Al mismo tiempo, este método logra que la calidad del agua tratada sea tal que sea vertida en alguna corriente o pueda ser utilizada como agua para el proceso minero disminuyendo así el consumo el agua fresca. Por otro lado, la recuperación de metales pesados como el cadmio y zinc tienen especial interés ya que son metales extensamente usados y extremadamente tóxicos. El cadmio es considerado cancerígeno mientras que el zinc, aunque es un elemento esencial, el exceso de éste causa severos daños a la salud [4, 6]. De acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 [7], la máxima concentración de cadmio para la descarga de aguas residuales, no debe superar los 8.89×10^{-4} mmol/L, mientras que para zinc el límite permitido es de 0.152 mmol/L. Más aún, los sulfuros de cadmio (CdS) y zinc (ZnS) cuentan con propiedades fotoconductoras y pueden ser empleados como celdas solares y material electrofotográfico, diodos de emisión de luz (LED), diodos Zener, transistores de película delgada y láseres [8, 9], teniendo así la posibilidad de generar un producto con valor comercial. Por lo anterior, es importante proponer las condiciones adecuadas para la remoción de cadmio y zinc en forma de sulfuros por precipitación.

1.1 Justificación.

La precipitación química es una alternativa capaz de remover metales pesados alcanzando altas eficiencias de remoción (99%) y, comparada con otros tratamientos, es sencilla y de bajo costo. Por lo que resulta una opción de tratamiento para la eliminación de cadmio y zinc que, debido a su elevada toxicidad, deben ser removidos de los efluentes. La precipitación de sulfuros de estos metales permite posteriormente generar productos con un valor comercial. Por otro lado, existe escasa información sobre la precipitación de sulfuros de cadmio, mientras que, para zinc, se ha mostrado que la formación de los sulfuros conlleva la co-precipitación de hidróxidos. Por ello, encontrar las condiciones para su precipitación mediante un control apropiado de las variables es de gran relevancia.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Realizar la precipitación de iones metálicos de Cd y Zn en forma de sulfuros para su eliminación de un efluente sintético sin la co-precipitación de hidróxidos como posible método de tratamiento para efluentes de la industria minera-metalúrgica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del pH, tiempo y concentración de sulfuro en la eficiencia de la precipitación de sulfuros de cadmio y zinc a partir de soluciones sintéticas individuales.
- Evaluar la competencia de los iones metálicos por el agente precipitante en efluente sintético (mezcla binaria).
- Establecer las mejores condiciones de precipitación de sulfuros para eliminar Cd y Zn sin la co-precipitación de hidróxidos.
- Caracterizar los sólidos obtenidos por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

1.3 Hipótesis

La precipitación en forma de sulfuros con la influencia de pH, relación molar metal-sulfuro y tiempo, permitirá la eliminación de metales pesados como cadmio y zinc, con altas eficiencias de remoción, así como un posible tratamiento en drenajes ácidos de minas.

1.4 Metas científicas

- Alcanzar una eficiencia de precipitación superior al 98%.
- Obtener concentraciones remanentes en solución para cadmio y zinc inferiores a los límites permitidos 8.89×10^{-4} y 0.152 mmol/L, respectivamente que permitan cumplir con la norma NOM-001-SEMARNAT-1996.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Un problema de gran importancia es el consumo desmedido de agua en el aspecto social e industrial. Si bien el agua industrial puede ser reutilizada durante varios ciclos, se observa la acumulación de especies indeseables o impurezas. En la búsqueda de alternativas para el tratamiento del agua residual industrial, se han desarrollado métodos entre los cuales la precipitación química en forma de sulfuros ha ido tomando importancia. El tratamiento de metales pesados como cadmio y zinc, por medio de precipitación en forma de sulfuros se ve influenciada por factores que disminuyen su eficiencia. En este capítulo se aborda información relevante de los drenajes ácidos de minas, tratamientos y se discute la influencia de pH, relación molar metal/sulfuro y el tiempo en la reacción de precipitación de sulfuros metálicos.

2.1 Contaminación del agua por metales pesados

A través de la historia, el agua ha sido uno de los factores que determina el bienestar y la calidad de la vida humana. Actualmente, los productos químicos tóxicos transportados por el agua representan la mayor amenaza para el uso de este recurso natural. Algunos contaminantes específicos incluyen químicos industriales como hidrocarburos clorados, bacterias, desechos municipales y metales pesados. Estos últimos se encuentran entre los más dañinos y son de particular preocupación debido a su alta toxicidad para todos los seres vivos. Entre estos metales se pueden mencionar el cobre, zinc, cadmio, arsénico, magnesio, aluminio, plomo, níquel, mercurio, cromo y hierro. Existen muchas posibles fuentes de contaminación y entender las interacciones y efectos de los contaminantes en el agua es esencial para controlar los contaminantes de forma ambientalmente segura y económicamente aceptable. Los metales pesados pueden llegar a las corrientes de agua de forma natural o de forma antropogénica. La forma natural se da por el contacto del agua con minerales que nacen cerca de corrientes, ríos, lagos, etc. La forma antropogénica es originada por las diversas actividades, entre ellas las actividades industriales y especialmente la industria minero-metalúrgica produce una gran cantidad de efluentes o drenajes ácidos de mina [1, 2].

Los metales pesados son tóxicos en sus formas químicamente combinadas y algunos en la forma elemental. El cadmio afecta adversamente a varias enzimas importantes; también puede causar osteomalacia que es el reblandecimiento de huesos además de provocar daño renal. También la inhalación de polvos y humos que contienen cadmio produce neumonitis caracterizada por edema y necrosis pulmonar del epitelio, que es la muerte del tejido que recubre los pulmones. Aunque el zinc es un elemento esencial para la salud humana, el exceso de éste causa problemas como calambres estomacales, irritaciones en la piel, vómito, náuseas y anemia. Esta última provoca fatiga, debilidad, mareos y en algunos casos puede desembocar en un infarto. Asimismo, el exceso de zinc produce neutropenia, que es la presencia de niveles anormalmente bajos de glóbulos blancos, los cuales defienden al cuerpo contra las infecciones [2].

2.2 Drenaje ácido de mina

La minería es una industria con gran consumo de agua y es responsable de la generación de los llamados drenajes ácidos de mina que pueden causar daños a largo plazo en las fuentes de agua y en la biodiversidad. El drenaje ácido de mina (AMD, por sus siglas en inglés) es principalmente producido a partir del procesamiento de minerales sulfurados que son expuestos al agua o por actividad microbiana [10, 11]. Esto permite su oxidación generando un agua que se caracteriza por un bajo pH, altas concentraciones de metales pesados como cobre, cadmio, zinc, hierro, níquel, manganeso, plomo, mercurio, y cromo; concentraciones de sulfatos que van de cantidades moderadas (0.35-0.55 g/L) a altas (1.5-7.2 g/L), y otros elementos tóxicos como cianuros, especies orgánicas como hidrocarburos, complejantes, bacterias y sales. Por los bajos pH en las AMD, los metales de transición son más solubles y se eleva su concentración [12]. Existen fuentes primarias y secundarias que dan origen a los AMD, siendo las rocas de desecho, una fuente primaria que contienen sulfuros y producen vertederos con bajos niveles de pH [3, 13, 14].

Estos drenajes ácidos tienen un fuerte impacto ambiental que puede minimizarse con tres niveles básicos[15]:

- 1) La prevención de la generación de procesos ácidos.
- 2) Despliegue de medidas de prevención de la migración del drenaje ácido.
- 3) Control y tratamiento de los AMD para la eliminación de contaminantes con especial enfoque en metales pesados.

2.3 Tratamientos para la remoción de metales pesados.

Los metales pesados son contaminantes prioritarios que deben ser removidos de las aguas residuales para proteger el ambiente y a los seres vivos. Muchos métodos han sido usados para removerlos entre los cuales se pueden mencionar el intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana, flotación, coagulación-floculación, tratamientos electroquímicos y precipitación química [4, 14, 16]. A continuación, se da una breve descripción.

2.3.1 Intercambio iónico.

Los procesos de intercambio iónico se han usado ampliamente para la eliminación de especies contaminantes como los metales pesados debido a que tienen alta eficiencia de remoción y una cinética rápida. Estos procesos requieren el uso de resinas de intercambio iónico que pueden ser de origen natural o sintético con grupos funcionales como el ácido sulfónico (-SO₃H) o carboxílico (-COOH), de modo que son capaces de retener selectivamente en la superficie los cationes metálicos por medio de interacciones electrostáticas. La capacidad de absorción de los metales pesados por medio de resinas depende fuertemente de variables como el pH, la temperatura, la concentración inicial de los metales pesados en solución y del tiempo de contacto. Sin embargo, una vez saturada, la resina tiene que ser regenerada con reactivos que pueden causar una segunda contaminación. Además, su elevado costo hace que su aplicación sea limitada [4, 17].

2.3.2 Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual los metales pesados de una fase acuosa pueden ser transferidos a una fase sólida (adsorbente) por medio de una unión química o física. El medio adsorbente más utilizado en la eliminación de metales pesados es el carbón activado (AC) principalmente debido a sus grandes volúmenes de microporos, mesoporos y elevada área superficial. Este medio es capaz de retener una amplia gama de contaminantes, por lo que presenta baja selectividad. Ofrece flexibilidad en el diseño y operación, produce altas cantidades de efluente tratado y remueve metales pesados en bajas concentraciones. La desventaja de este método es que

su eficiencia depende del adsorbente que se utilice. Por ejemplo en el caso del carbón activado, se tiene buena eficiencia pero es un adsorbente costoso [4].

2.3.3 Filtración por membrana

Esta técnica ofrece la remoción de metales pesados con una alta eficiencia. Requiere de una membrana regularmente polimérica que es una barrera física semipermeable que separa dos fases líquidas y que promueve el transporte selectivo de iones o moléculas lo que hace posible la eliminación de especies contaminantes. Los procesos de membrana para tratamiento de efluentes se pueden llevar a cabo por microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. La selectividad de la membrana queda determinada por el tamaño y la distribución de poro, usando un gradiente de presión para efectuar la separación. Los altos costos, la complejidad del proceso y la colmatación de la membrana son las limitaciones de este método [4, 17].

2.3.4 Coagulación-floculación

Este método produce un lodo que debe ser separado por medios mecánicos. Por un lado, la coagulación es la desestabilización de los coloides por la neutralización de las fuerzas que los mantienen separados. El objetivo de la coagulación no solo es la eliminación de coloides hidrofóbicos y partículas en suspensión, sino también metales pesados solubles y sustancias insolubles. La floculación consiste en la agitación de la masa coagulada para permitir el crecimiento y aglomeración de los flóculos para su sedimentación. El método involucra consumo químico de polímeros coagulantes y floculantes, por ejemplo, el PAM (poliacrilamida) que incrementa el volumen de lodos generados requiriendo largos tiempos de sedimentado [4, 18].

2.3.5 Flotación

La flotación se ha empleado para remover metales pesados a partir de una fase líquida utilizando burbujas. Flotación por aire disuelto (DAF), flotación iónica y flotación precipitada son los principales procesos para la eliminación de iones metálicos. La DAF permite que las microburbujas de aire se adhieran a una suspensión, desarrollando aglomerados de menor densidad que el agua,

haciendo que los flóculos se eleven a través del agua y se acumulen en la superficie donde se pueden eliminar como lodos. La flotación ofrece alta selectividad metálica, eficiencia de remoción, bajos periodos de retención, bajos costos y producción de lodos concentrados, sin embargo, es un tratamiento que tiene alto costo inicial, de mantenimiento y de operación [4, 19].

2.3.6 Tratamientos electroquímicos

Estos métodos implican la separación de iones metálicos en la superficie de un cátodo para la recuperación de metales en estado elemental. Los métodos electroquímicos más utilizados son electro-flotación, electrodeposición y electrocoagulación. Son técnicas rápidas, con un buen control, requieren menos químicos, tiene buenos rendimientos y genera menos cantidad de lodos. Sin embargo, el costo inicial es elevado debido a las grandes cantidades de electricidad suministrada [4].

2.3.7 Tratamiento biológico

Este proceso se basa en la reducción del ion sulfato a sulfuro, durante el proceso de metabolismo de materia orgánica en condiciones anaerobias, con bacterias sulfato-reductoras (SRB). El sulfato se convierte en ácido sulfhídrico ($H_2S_{(g)}$) el cual reacciona con algunos cationes metálicos, usualmente con estados de oxidación $2+$, y forman precipitados de sulfuros metálicos insolubles y de alta pureza. Sin embargo, es un método que requiere de largos tiempo de reacción y un costo extra por el mantenimiento de las bacterias [15, 20].

2.3.8 Precipitación química

Es una técnica efectiva y la más utilizada en procesos industriales para el tratamiento de drenajes ácidos de mina porque es relativamente simple y de operación poco costosa. En este proceso, los reactivos químicos con el metal pesado forman precipitados que se pueden separar por sedimentación o filtración. El agua tratada por este método puede ser reutilizada o descargada. La precipitación química ofrece dos tipos de precipitados que son los más usados para la eliminación de metales pesados: en forma de hidróxidos y en forma de sulfuros [4, 21].

La precipitación por hidróxidos es la más usada por que es relativamente simple, de bajo costo y solo requiere del control de pH para su formación [3, 22]. La capacidad de varios hidróxidos metálicos para la formación de precipitados se reduce en un rango de pH de 8.0-11.0 y pueden ser removidos con floculación y sedimentación. Los reactivos utilizados para este tipo de precipitación son la cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y el hidróxido de sodio (NaOH). Sin embargo, tiene algunas limitaciones, por ejemplo, genera grandes volúmenes de lodos los cuales presentan problemas de secado y disposición, además de que algunos hidróxidos metálicos son anfóteros, lo que provoca que cuando haya una mezcla de metales, algunos se resolubilizan aunque se generen dentro del rango de pH (8.0-11.0) [4]. En cuanto a la precipitación en forma de sulfuros, a continuación, se hace una descripción detallada.

2.4 Precipitación química en forma de sulfuros.

La precipitación de sulfuros es un proceso efectivo para tratar efluentes con metales pesados. Las principales ventajas comparadas con la precipitación de hidróxidos son [3, 5, 23-26]:

- Alta reactividad de los sulfuros con los iones metálicos.
- Bajas solubilidades.
- Poca sensibilidad con la presencia de complejos y agentes quelantes.
- Alta selectividad en función del pH.
- Los lodos producidos son más densos y estables con mejores características de secado y espesamiento.
- Elevada remoción metálica.
- Velocidades de reacción rápidas.
- Permite el tratamiento de efluentes con altas concentraciones del orden de g/L.
- Los sulfuros metálicos producidos pueden tener un valor comercial.

En la Figura 2.1, se presenta un gráfico que relaciona la concentración del ion metálico soluble con respecto a pH durante la precipitación de hidróxidos y sulfuros de algunos elementos [3]. Para el caso de zinc, la formación del sulfuro ZnS es posible a partir de pH 2. Para lograr una concentración de Zn del orden de 0.001 mg/L, se requiere elevar el pH a 6, donde se logra una elevada eficiencia

de precipitación. Sin embargo, a pH superiores a 12 la reacción es reversible provocando que el sulfuro se vuelva a disolver.

De acuerdo con el mismo diagrama, el hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$), puede ser formado a partir de pH 8, mostrando la menor solubilidad a pH 10. La redisolución para este hidróxido se presenta cuando el pH es cercano a 11. [3, 5]. Por otro lado, el sulfuro de cadmio (CdS), se puede precipitar desde valores de pH inferiores, logrando a un pH de 4 la concentración de cadmio sea menor a 0.001 mg/L. En cambio, para el hidróxido de cadmio ($Cd(OH)_2$), se requieren valores de pH superiores a 8 pero inferiores a 11 para evitar su redisolución.

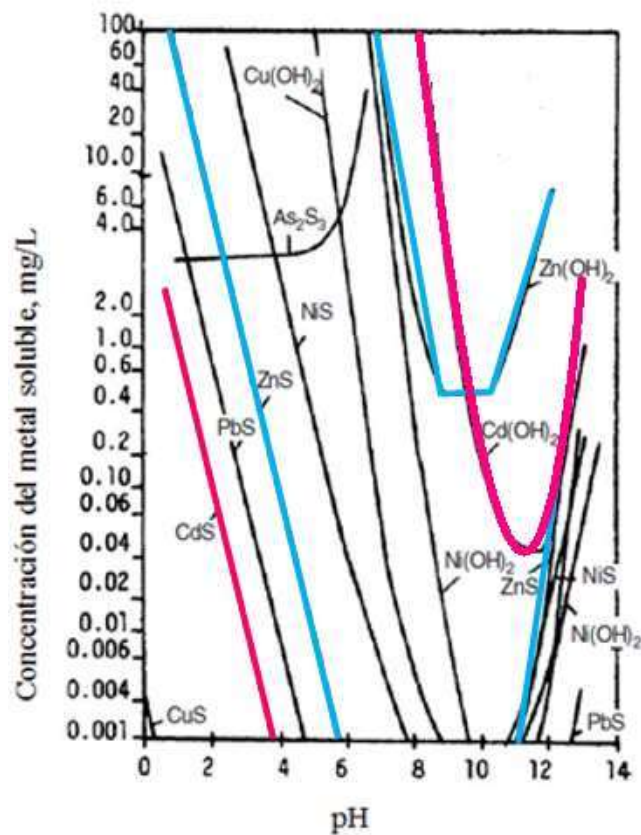


Figura 2.1 Diagrama de solubilidad para algunos hidróxidos y sulfuros metálicos [3].

Con lo anterior, la formación de sulfuros de metales como cadmio y zinc puede ser lograda a valores de pH inferiores a los hidróxidos, con mayores eficiencias de remoción.

2.5 Variables que afectan la precipitación

En la Tabla 2.1 se condensan los reportes de algunos autores que han evaluado la precipitación de sulfuros a partir de soluciones que contienen zinc, hierro, cobre, cadmio, níquel y plomo.

La información encontrada muestra que las variables de mayor impacto en la precipitación de sulfuros son el pH, la concentración de sulfuro y el tiempo de precipitación. Estas serán discutidas en las secciones siguientes.

2.5.1 Fuente de sulfuros.

La precipitación de sulfuros se puede realizar usando diversas fuentes del agente precipitante. Los dos principales son por la adición de un reactivo sulfurado, o bien por la generación *in situ* del sulfuro. Ésta última puede ser lograda por medio de bacterias o por la descomposición selectiva de un compuesto.

Gharabaghi y col. [24] indican que los reactivos sulfurados empleados para la precipitación pueden ser en forma sólida (FeS, CaS, Na₂S), en disolución acuosa (Na₂S, NaHS, (NH₄)₂S) o en forma gaseosa (H₂S), lo que también es reportado por Simate y col. [22]. Sin embargo, Veeken y col. [26] han reportado que especies como Na₂S, NaHS son los regularmente empleados debido a que son solubles en medio acuoso, mientras que reactivos como el CaS son parcialmente solubles. El uso de H₂S, requiere un control más sofisticado para lograr la máxima solubilización del gas en el medio y para evitar los riesgos que este conlleva.

Para la generación del sulfuro *in situ*, se ha reportado el uso de la tioacetamida (CH₃CSNH₂) que en medio acuoso se hidroliza generando H₂S con una elevada dependencia del pH [24]. Por otro lado, para la generación de sulfuro (H₂S) de forma biológica se utilizan principalmente las bacterias sulfato-reductoras (SRB) como las *desulphuromonas acetoxidans*.

Mokone y col. [27] han reportado que el origen del sulfuro ya sea en forma biogénica o sintética, no afecta el mecanismo de la reacción de precipitación. De la misma manera, Hedrich y Barrie [25] reportaron que las fuentes biológicas ofrecen las mismas ventajas que una fuente sintética. Por otro lado Macingova y col. [20] indican que la precipitación selectiva con bacterias, se logra una eficiencia de reacción del 99% . Sin embargo, la principal desventaja de la generación biogénica

de sulfuros se relaciona con el mantenimiento bacteriano lo implica una mayor inversión para las industrias que desean tratar sus efluentes biológicamente.

Tabla 2.1 Precipitación de sulfuros metálicos reportadas por diferentes autores.
(SRB) bacterias sulfato-reductoras, (*) días, PAM poliacrilamida como floculante.

Concentración de Metales (mmol/L)	Fuente de Sulfuro	Concentración de Sulfuro (mmol/L)	Rango de pH	Tiempo (min)	Velocidad de Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Eficiencia %	Ref.
Zn, 6.88 Cu, 0.47 Fe, 2.68	H ₂ S	3.97-6.57	3.7	-	-	-	99.9	[3]
Zn, 192 Cd, 56 Cu, 10 Ni, 21	H ₂ S generado por tioacetamida	[M]/[S ²⁻]>1	2-8	0-45	500	45-85°C	99 97 97 98 (85)	[24]
Zn, 7.03 Fe, 7.16	H ₂ S (SRB)	-	4	64*	50	Ambiente	3 99.9	[25]
Cd, 0.001-0.05	(NH ₄) ₂ S	[M]/[S ²⁻] \approx 1	2-10	0-30	-	25 °C	-	[8]
Zn, 0.00157 Cu, 0.00157	Na ₂ S y H ₂ S (SRB)	[M]/[S ²⁻]=0.5-2	>5	120	-	25 °C	40 -	[27]
Cd, 1 y 3 Cu, 1 y 3 Ni, 1 y 3 Pb, 1 y 3 Zn, 1 y 3	Na ₂ S	0-0.02	6.0	240-360	-	Ambiente	99	[28]
Cu, 0.206 Pb, 0.025 Zn, 8.41 Fe, 0.1719	Na ₂ S	0-384.4	0-9.5	20	200	Ambiente	99 99 99 75	[29]
Cd, 0.0889 Zn, 0.314 Pb, 0.0241	Na ₂ S	0-0.012	3-5.5	10-30	-	Ambiente	99	[30]
Zn, 7.64 Cu, 7.86	Na ₂ S	[M]/[S ²⁻]=0.67, 1, 2	Zn, 3-8 Cu, 2-6	20	620	Ambiente	50 -	[31]
Zn, 0.002 Ni, 0.002	Na ₂ S	100	4-6	360	500	20°C	99	[32]
Zn, 0.01529	Na ₂ S, PAM	15	7.5-9.5	15	500	Ambiente	98	[18]
Zn	Na ₂ S	0-53.82	6.5	240-360	500	Ambiente		[26]
Zn	Na ₂ S	[M]/[S ²⁻]=1	5	1-2.6	700-1700	20°C	-	[33]
Zn, 45.89	Na ₂ S Biogénico	9.32 y 12.94	5-9	120	500	20°C	99.9	[34]

2.5.2 Efecto del pH en la precipitación.

El pH es importante para este tipo de sistemas ya que afecta la especiación del sulfuro y del ion metálico en solución acuosa. Además la estabilidad del sulfuro metálico depende del pH en solución [36].

En la Figura 2.2, se muestra un diagrama de distribución de especies para el caso del sulfuro en función del pH [5, 12]. Como se muestra, a pH ácidos se da la generación del ácido sulfhídrico (H₂S), de acuerdo con la reacción 1. Esta especie predomina hasta un pH de 6 a partir de la cual su fracción molar disminuye en favor de otras especies disociadas.

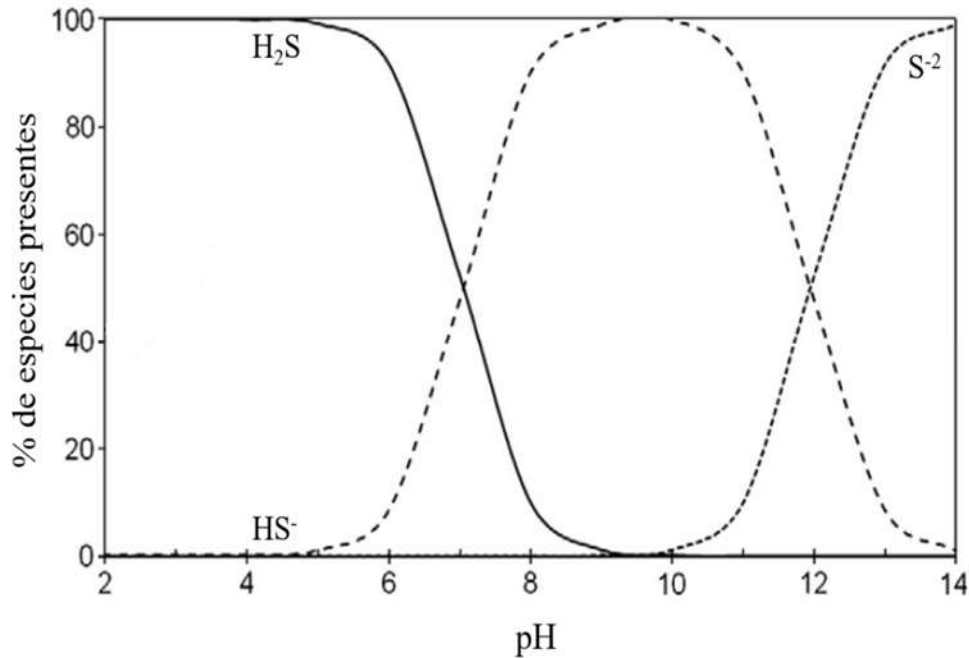
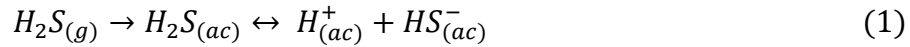
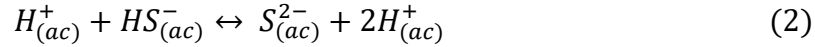
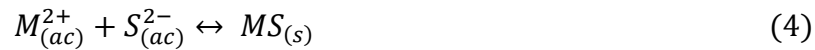
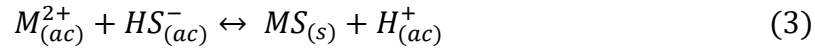


Figura 2.2 Diagrama de distribución especies de sulfuro en función del pH [5, 12].

A partir de pH 6 empieza a incrementar la fracción molar de sulfuro ácido (HS⁻) de acuerdo con el equilibrio de la reacción 2. Finalmente, la formación de S²⁻ se da hasta un pH de 12.



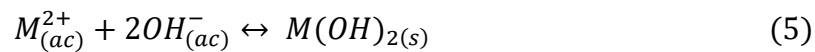
Las especies HS^- y S^{2-} reaccionan con el ion metálico para formar el sulfuro correspondiente de acuerdo a las reacciones 3 y 4, donde M^{2+} representa al Zn^{2+} o Cd^{2+} . Para dar referencia a la reacción (4) el pH durante la reacción deberá ser superior a 6.



A partir de dichos sistemas, se comprende lo reportado por Gharabaghi y col. [24], donde el pH es un factor importante para la precipitación de sulfuros de cadmio y zinc. Los autores encontraron que para ambos metales al incrementar el pH, la eficiencia de precipitación aumenta, tal como se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4 para cadmio y zinc, respectivamente. El pH óptimo de precipitación es de 4.5 donde el porcentaje del Cd precipitado como sulfuro es mayor al 97% con una concentración inicial de 6.29 g/L. En el caso del zinc, a pH entre 5.5 y 6, se logra un porcentaje de remoción de 99.7% iniciando con una concentración de 12.55 g/L.

Veeken y col. [26] han mostrado que la precipitación de sulfuros metálicos es posible a un valor de pH constante (6.5), sin embargo, se observan altos consumos de reactivo para lograr la precipitación debido a que gran parte del reactivo se encuentra como H_2S , de acuerdo al diagrama mostrado anteriormente.

Otro efecto que tiene el pH sobre el sistema es reportado por Bhattacharyya y col. [30] quienes explican que se pueden formar hidróxidos metálicos por hidrólisis a valores altos de pH de acuerdo con la reacción general 5.



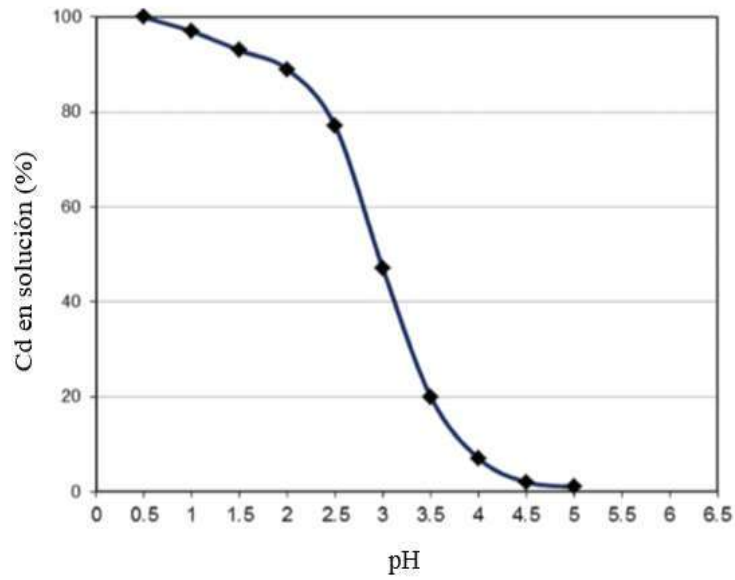


Figura 2.3 Efecto del pH en la precipitación de sulfuro de cadmio [24].

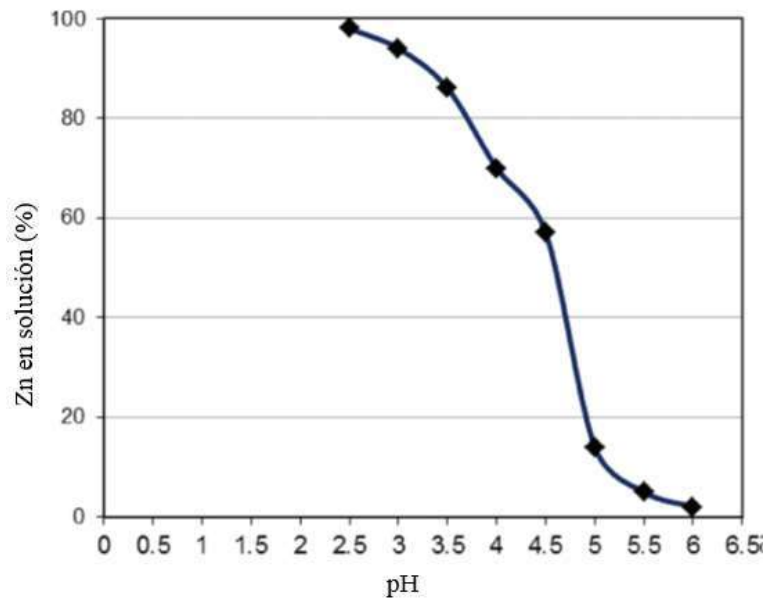


Figura 2.4 Efecto del pH en la precipitación de sulfuro de zinc [24].

Así, cuando no hay un control de pH, la precipitación de hidróxidos metálicos se da en lugar de la de sulfuros. Mokone y col. [27], han identificado la presencia de hidróxidos de cobre durante la

precipitación de sulfuros. Por otro lado, Veeken y col. [26] reportan un fenómeno similar debido a la formación de hidróxidos de Fe.

Por otra parte, Ku y col. [35] indican que el pH causa además un efecto importante para la separación líquido-sólido. Por ejemplo, reportan que a pH 11 el tamaño de partícula es de 2-3 μm , mientras que a pH 9 es de 6 μm . Esto provoca que las velocidades de sedimentación sean más rápidas a pH 9 que a pH 11. De acuerdo a Ye y col. [29], la concentración de sulfuro está fuertemente ligada al pH, ya que al aumentar la concentración de reactivo, el pH también aumenta, lo que favorece la formación de los hidróxidos metálicos, por lo que el control del pH es crucial para la formación de los sulfuros y evitar los hidróxidos. Esposito y col. [34], reportan que el pH tiene relevancia con respecto a la concentración de zinc en el efluente y que también corresponde con la eficiencia de la reacción.

2.5.3 Relación molar M^{2+}/S^{2-}

La relación de concentraciones molares M^{2+}/S^{2-} impacta en el rendimiento de la precipitación ya que ambos deben estar en proporción adecuada.

Mokone y col. [27, 31] han evaluado la precipitación de sulfuros metálicos a diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} . Los autores reportaron que al incrementar la relación M^{2+}/S^{2-} , se favorece la precipitación de ZnS y CuS. Sin embargo, cuando hay un exceso de sulfuro ($M^{2+}/S^{2-} < 1$) sin control de pH, la eficiencia de reacción disminuye por la formación de otros compuestos como hidróxidos o sulfohidróxidos metálicos.

Por otro lado, en la Figura 2.5, se muestra la especiación química para los sulfuros de Zn, en función a la relación molar que se define como la proporción entre $[S^{2-}]/[M^{2+}]$. reportada por Veeken y col. [26].

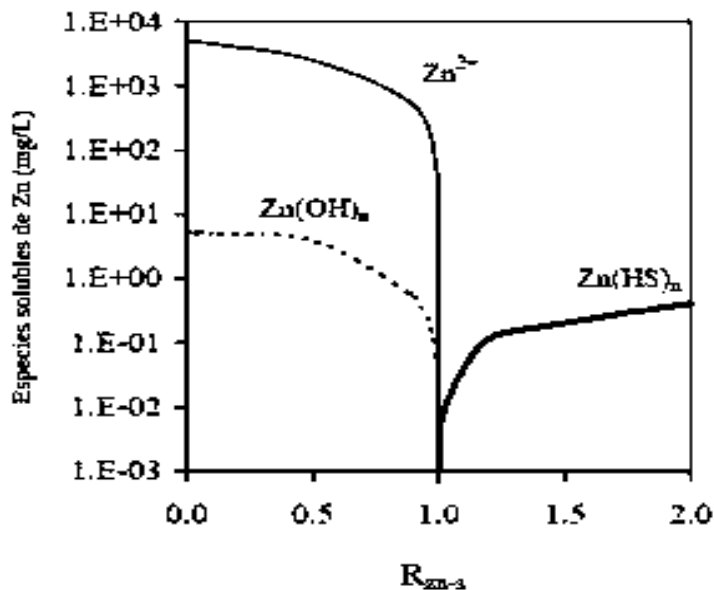


Figura 2.5 Especiación química de la precipitación de ZnS [26].

Al tener una elevada concentración de sulfuro con respecto a los moles de zinc, se forman especies solubles de la forma $Zn(HS)_n$ como se muestra en la reacción 6, lo que disminuye la eficiencia de la precipitación. Mientras que al tener la relación 1:1, predomina la formación del sulfuro de zinc (ZnS), de acuerdo con la reacción 7.



En la Figura 2.6, se muestra el efecto de las concentraciones molares de sulfuro con respecto a la distribución de tamaño de partícula para la precipitación de ZnS . Como se observa, a relaciones bajas, el tamaño de partícula disminuye [26]. Esto hace que las partículas sean más difíciles de sedimentar.

Para mejorar la sedimentación, Yan y col. [18] han reportado el uso de floculantes como la poliácridamida (PAM) logrando sedimentar en menor tiempo los sulfuros formados.

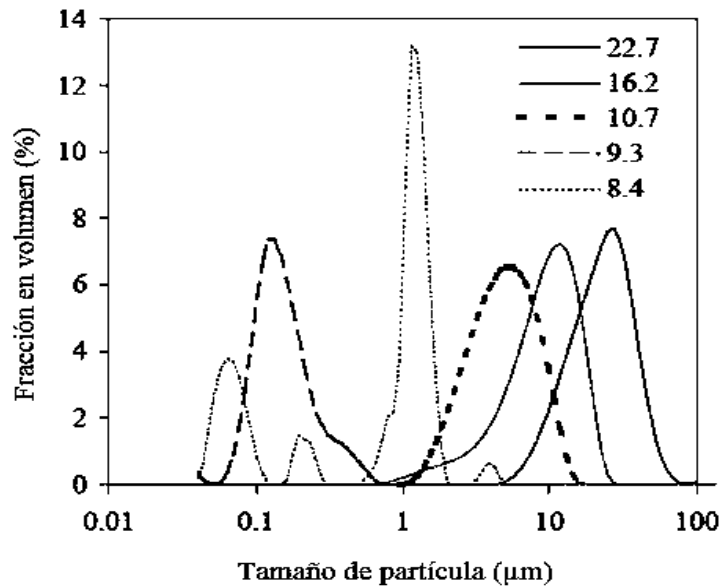


Figura 2.6 Distribución de tamaño de partículas del precipitado de ZnS [26].

Desde otra perspectiva, Esposito y col. [34] mostraron que los cambios en la concentración del sulfuro afecta el tamaño de partícula del precipitado, por ejemplo, reportan que a una concentración de $10^{-10.5}$, se producen partículas más pequeñas ($0.46 \mu\text{m}$) que a una concentración de 10^{-20} en la cual el tamaño de partícula es de $11.57 \mu\text{m}$. Contrario a lo anterior, Koumanakos y col. [8] mostraron que la precipitación de sulfuro de cadmio se favorece notablemente cuando se usa un exceso de sulfuro durante la reacción.

2.5.4 Tiempo

Hedrich y col. [25] mostraron que el tiempo de reacción para la precipitación de sulfuros requiere de 64 días debido al proceso lento de generación de sulfuros a partir de bacterias sulfato-reductoras. No obstante, los tiempos de reacción respecto a las fuentes sintéticas, han mostrado una cinética de reacción mucho más rápida con tiempos inferiores a 30 min con Na_2S , como lo reportan varios autores [29-31].

2.5.5 *Precipitación selectiva.*

Es posible la separación de iones metálicos por precipitación de sulfuros selectiva debido a los diferentes productos de solubilidad de los sulfuros metálicos. La Tabla 2.2 muestra los productos de solubilidad de algunos sulfuros metálicos reportados en la literatura [24, 26, 29]. La precipitación de los sulfuros se da en orden creciente de acuerdo a los valores de K_{PS} como fue reportado por Gharabaghi y col. [24]. En este caso el Cu, al tener el mayor valor absoluto de K_{PS} , es el primero en precipitar, seguido por el Cd, Zn y finalmente el Ni.

Tabla 2.2 Productos de solubilidad ($\log K_{PS}$) de algunos sulfuros metálicos.

Sulfuro metálico	log K_{PS}
	-23.8 [24]
ZnS	-22.69 [29]
	24.7 [26]
CdS	-27.7[24]
	-27.07 [8]
NiS	-20.7[24]
CuS	-48.0[24]
	-35.22 [29]

Sin embargo, para el caso de soluciones que contienen varios iones metálicos, la relación $[M^{2+}]/[S^{2-}]$ está estrechamente relacionada con la selectividad de precipitación ya que al usar una relación molar menor a 1, la selectividad disminuye tal como se ha reportados por varios autores, debido a la competencia de iones por el sulfuro [24].

Garabaghi y col. [24] evaluaron la precipitación selectiva de sulfuros de cobre, cadmio, zinc y níquel en función del pH, reportando los valores de la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Eficiencia de precipitación de metal como sulfuro y selectividad [24].

pH	Cu	Cd	Zn	Ni
2.0	90.43	0	0	0
2.5	97.29	9.37	0	0
3.0		51.62	0	0
3.5		85.12	4.06	0
4.0		96.38	12.23	0
4.5			61.35	0
5.0			83.62	8
5.2				51.82
6.0				67.53
6.5				79.64
7.0				85.82
7.5				94.7

El Cu precipita con altas eficiencias desde valores de pH de 2. Para un pH de 2.5 además de la precipitación de Cu, se observó la co-precipitación de Cd. Un comportamiento similar se aprecia para Cd y Zn, obteniéndose una mezcla de ambos sulfuros a pH 3.5 y 4.

Debido a lo anterior, la selectividad de precipitación está estrechamente relacionada con la relación molar $[M^{2+}]/[S^{2-}]$ y con el pH.

2.5.6 Efecto de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación tiene un efecto en el crecimiento de los cristales, así como también en la velocidad de nucleación y en la aglomeración de núcleos. Al-tarazi y col. [33] reportaron que al incrementar la velocidad de agitación incrementa la velocidad de crecimiento y las colisiones entre partículas, promoviendo la formación de partículas aglomeradas.

2.6 Caracterización de sulfuros metálicos.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, se encontró que solo pocos autores realizan la caracterización de los precipitados. Se han utilizados técnicas entre las que destacan la microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

2.6.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es un método que permite identificar compuestos por su estructura cristalina. Por ello, esta técnica ha sido empleada para caracterización de los sólidos de precipitación a diferentes condiciones. Así Yan y col. [18] reportan la caracterización por DRX, mostrando que el precipitado obtenido de la precipitación de sulfuros de Zn, está formado por esfalerita cúbica (ZnS) con señales características en 28.6, 33.2, 47.6° y 56.4°. De igual manera, Sampaio y col. [32] identificaron la presencia de esfalerita cúbica como producto de la precipitación de sulfuros de Zn, como se puede observar en la Figura 2.7.

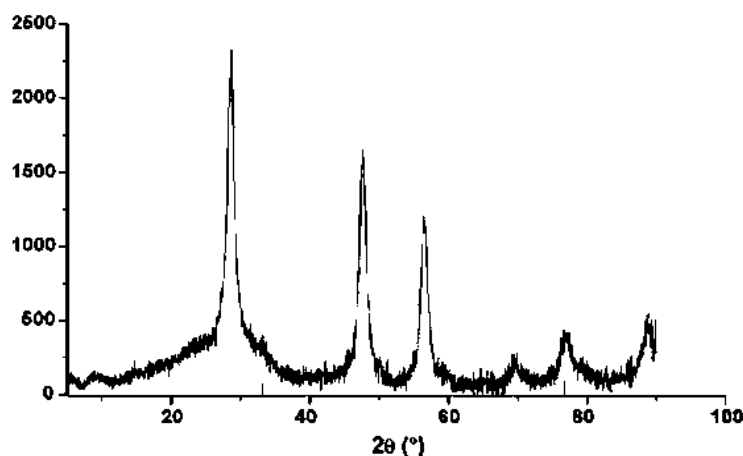


Figura 2.7 Difractograma del ZnS como esfalerita [32].

Por otro lado, Ye y col. [29], mostraron que por DRX, se logró identificar como productos principales de los precipitados, el sulfuro de zinc (ZnS), azufre (S) y óxidos de hierro (Fe_3O_4 y Fe_2O_3) como se observa en difractograma de la Figura 2.8. La presencia de azufre y óxidos de hierro se atribuye a la oxidación gradual de FeS al estar expuesta al aire y humedad.

De la precipitación de Cd, Koumanakos y col. [8], reportaron el difractograma de la Figura 2.9, donde el producto de la precipitación fue identificado como greenockita (α -CdS).

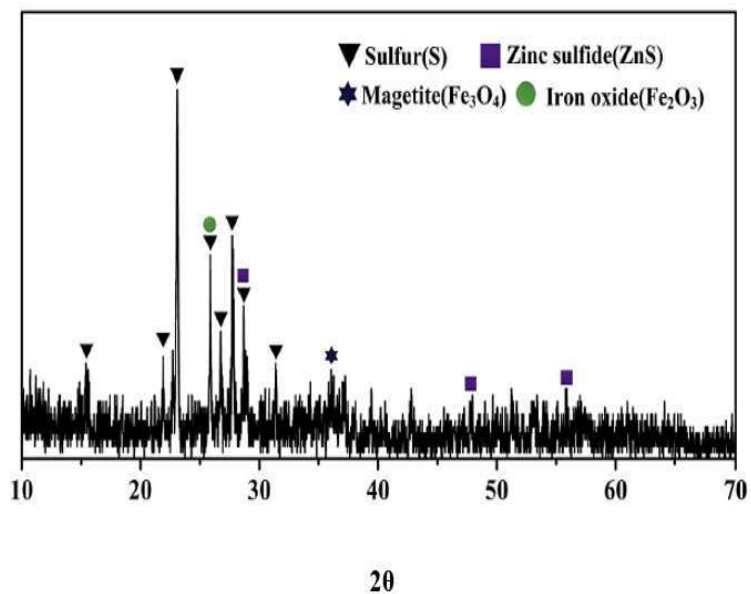


Figura 2.8 Difractograma de la precipitación de sulfuros [29].

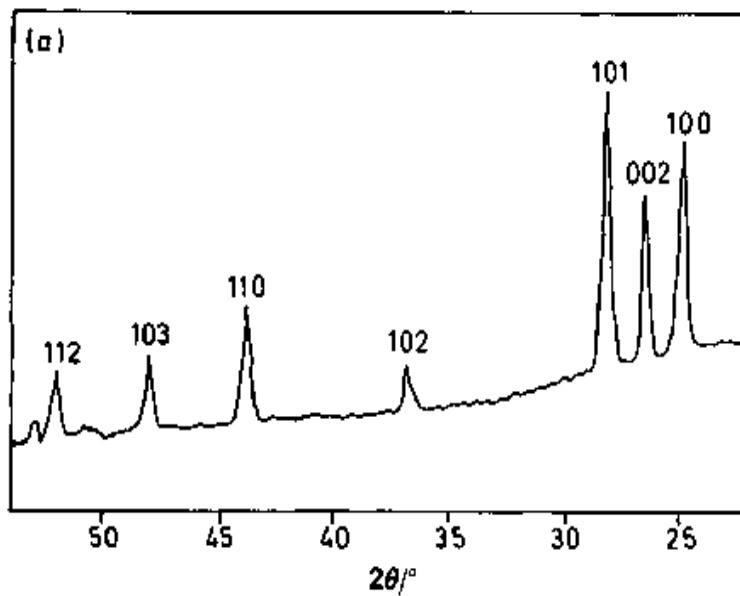


Figura 2.9 Difractograma de α -CdS [8].

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica es empleada para conocer las características superficiales de una muestra, proporcionando información sobre formas, texturas, tamaño y composición química de sus constituyentes.

La caracterización morfológica de ZnS fue reportada por Gharabaghi y col. [24] y se encuentra mostrada en la Figura 2.10. Como se aprecia, las partículas con forma esférica tienen tamaños menores a $1\ \mu\text{m}$ y presentan aglomeración. Los mismos autores reportaron la caracterización por MEB de los sólidos formados en la precipitación de cadmio usando tioacetamida como fuente de sulfuro. El Cd fue precipitado como CdS en forma de varilla con un tamaño del orden de micrómetros, como se aprecia en la Figura 2.11.

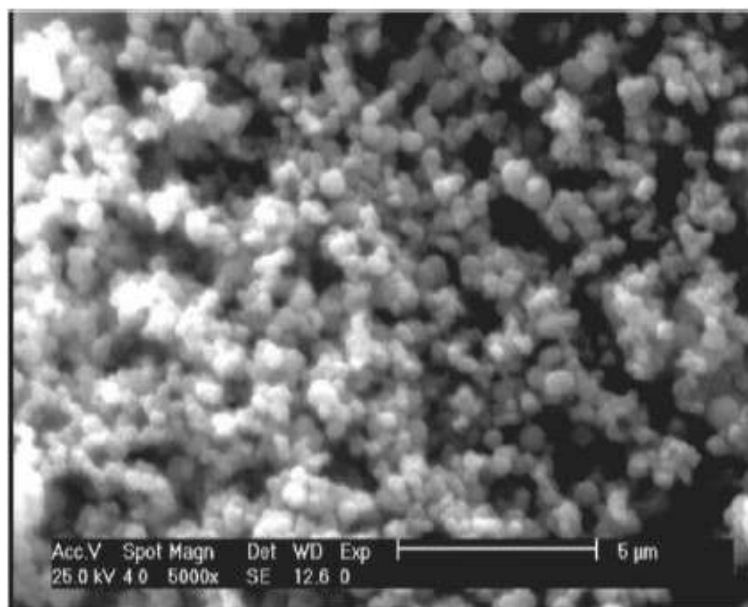


Figura 2.10 Análisis de ZnS por MEB [24]

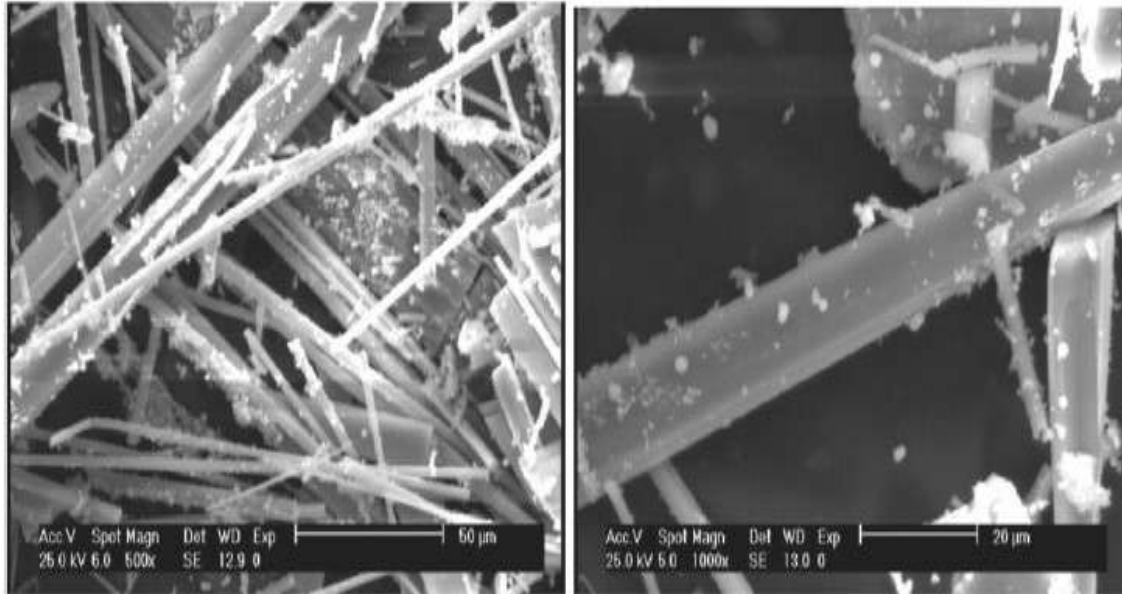


Figura 2.11 Análisis de CdS por MEB [24]

Por su parte, Koumanakos y col. [8] reportan la caracterización por MEB indicando que las partículas de α -CdS tienen forma irregular con tamaños menores a 5 μm (Figura 2.12). Los autores indican que la morfología de las partículas, no cambian al usar diferentes sales de partida (nitratos y bromuros) como fuente de Cd que son precipitadas usando $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

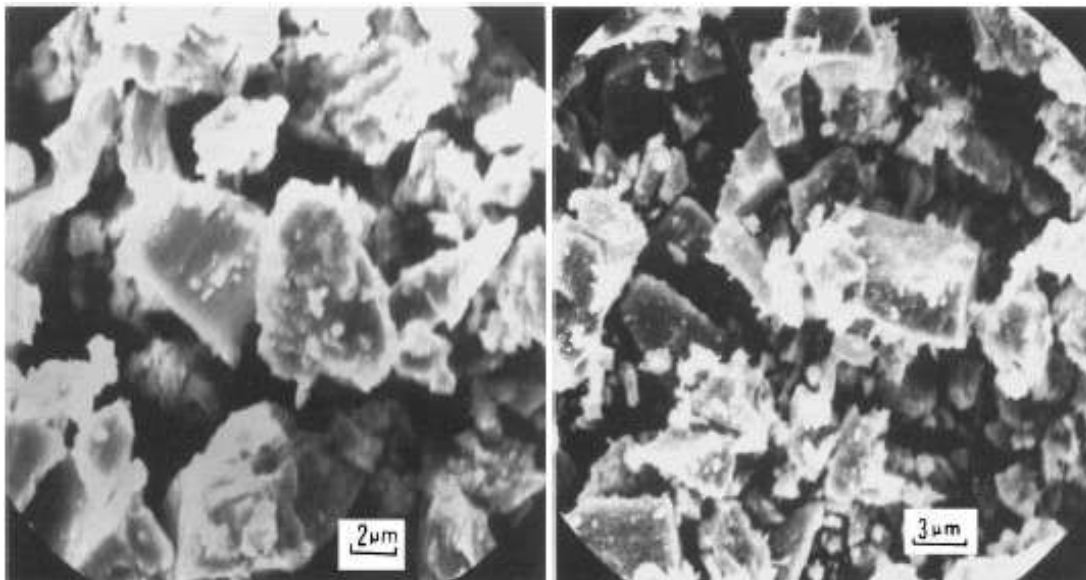


Figura 2.12 Micrografía del α -CdS por MEB [8].

Esta información indica que la morfología de los precipitados de cadmio está relacionada con el tipo de fuente de sulfuro empleada durante la precipitación.

En este trabajo se estudió la precipitación de sulfuros metálicos para la remoción de cadmio y zinc, y la influencia que tiene dicho método con factores como pH, tiempo, la relación molar metal-sulfuro y la competencia entre iones; para obtener las condiciones óptimas de la reacción de precipitación.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación, se realizaron las pruebas de precipitación de sulfuros de Zn y Cd a partir de soluciones sintéticas para obtener las condiciones óptimas. Posteriormente, éstas condiciones fueron evaluadas para la precipitación de sulfuros en un efluente simulado. El diagrama de la Figura 3.1 muestra el desarrollo experimental que se describe a detalle en los siguientes apartados.

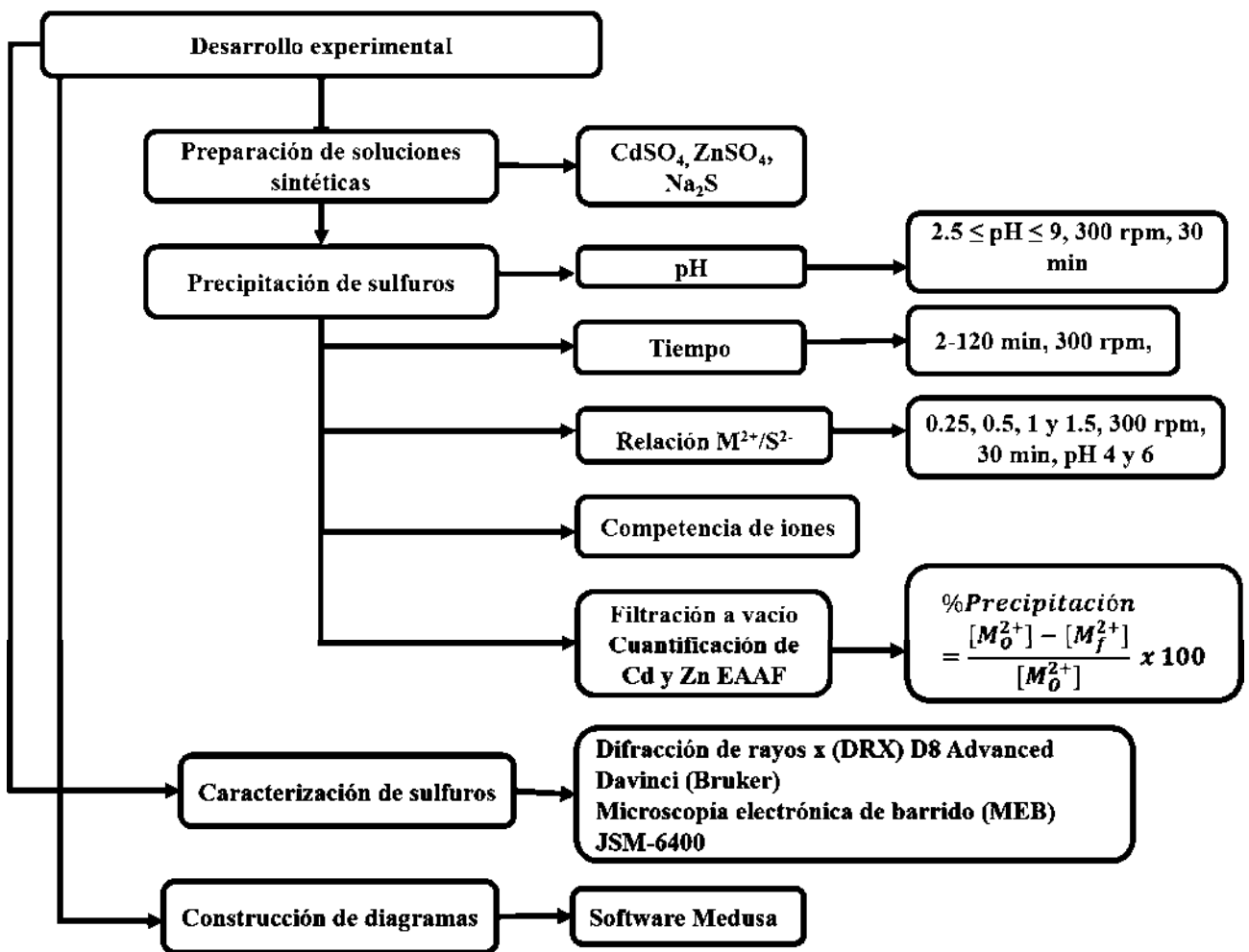


Figura 3.1 Diagrama del desarrollo experimental.

3.1 Preparación de soluciones sintéticas

Las soluciones sintéticas se prepararon disolviendo de sulfato de cadmio ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, Q. Meyer) y sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, J. T. Baker) para obtener una concentración de 0.5 mmol/L en cada caso. El agente precipitante preparado a partir de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Q. Meyer) en diferentes concentraciones (10, 5, 2.5, 1.6 mmol/L) se agregó en solución acuosa. En todos los casos, se empleó agua destilada para la preparación de las soluciones.

3.2 Precipitación de sulfuros

Para la precipitación de los sulfuros se tomaron 50 mL de la solución sintética conteniendo Zn o Cd y se ajustó el valor del pH. Durante la precipitación, el Na_2S 2.5 mmol/L se agregó por goteo, manteniendo una agitación constante de 300 rpm para posteriormente dar un tiempo de 30 minutos como tiempo de reacción para todos los experimentos a menos que se indique otra especificación. Las reacciones involucradas en este proceso corresponden a las reacciones (3) y (4) indicadas en la sección 2.5.2.

3.2.1 Efecto del pH.

Para evaluar el efecto del pH, se realizaron precipitaciones a diferentes valores de pH. Para Cd se evaluó en un rango entre 2.5 y 5.5 con incrementos de 0.5 unidades de pH. Para Zn se evaluó un rango entre 3 y 9 con incrementos de una unidad. El pH fue monitoreado durante todo el experimento con un electrodo de vidrio acoplado a un potenciómetro Hanna HI 2550 previamente calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y 10. Para el ajuste de pH, se empleó ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) en concentraciones necesarias. Para los experimentos en función del pH, se utilizó una relación molar $\text{M}^{2+}/\text{S}^{2-}$ de 1 y el tiempo de precipitación fue de 30 minutos para asegurar la reacción completa.

3.2.2 Efecto del Tiempo.

Para evaluar el efecto del tiempo se realizó la precipitación de Cd y Zn a tiempos de reacción en un intervalo de 2 a 120 minutos. El pH fue seleccionado del experimento anterior y la relación molar M^{2+}/S^{2-} permaneció en 1.

3.2.3 Efecto de la relación molar M^{2+}/S^{2-} .

Se evaluaron diferentes cantidades de sulfuro de acuerdo con las relaciones molares M^{2+}/S^{2-} . Las relaciones evaluadas fueron 0.25, 0.5, 1 y 1.5. Se utilizó un electrodo de ion selectivo combinado plata/sulfuro Hanna HI 4115. El pH y el tiempo de precipitación fueron seleccionados de los experimentos anteriores.

3.2.4 Competencia de los iones.

Se prepararon soluciones con ambos iones metálicos (Zn y Cd) en la misma concentración (0.5 mmol/L), evaluando las condiciones de precipitación obtenidas en los experimentos en las soluciones individuales. Esto fue con el fin de evaluar la competencia de los iones por el agente precipitante.

3.2.5 Eficiencia de Precipitación

Posterior a la precipitación, en todos los experimentos el sólido obtenido fue separado por filtración a vacío, utilizando membranas Millipore de ésteres de celulosa con un tamaño de poro de 0.22 μm . Para evaluar la eficiencia de precipitación, las concentraciones de Zn y Cd fueron determinadas por medio de espectroscopía de absorción atómica de flama en un equipo Perkin Elmer 3100, tanto en las soluciones iniciales como en las recuperadas después de la precipitación.

El cálculo del porcentaje de precipitación fue realizado con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Precipitación} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (8)$$

Donde:

C_o y C_f son las concentraciones inicial y en la fase acuosa del ion metálico después de la precipitación (mmol/L)

3.2.6 Cuantificación de sulfuro en solución

La cuantificación de sulfuros en solución se hizo con un electrodo de ion selectivo combinado plata/sulfuro Hanna HI 4115 acoplado a un potenciómetro Hanna HI 2550. Se preparó una solución madre de Na_2S con una concentración de 15.3 mmol/L. A partir de esta solución se obtuvieron estándares con concentraciones en un rango de 0-6.23 mmol/L. A cada estándar se agregaron 25 mL de un buffer antioxidante de sulfuro (SAOB) y fueron aforados a 50 mL. Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente (24.3 °C), 300 rpm y a un pH constante de 13.6. Después de 5 min de acondicionamiento fue realizada la medida de potencial. Se realizó una calibración para cada experimento (Figura 3.2).

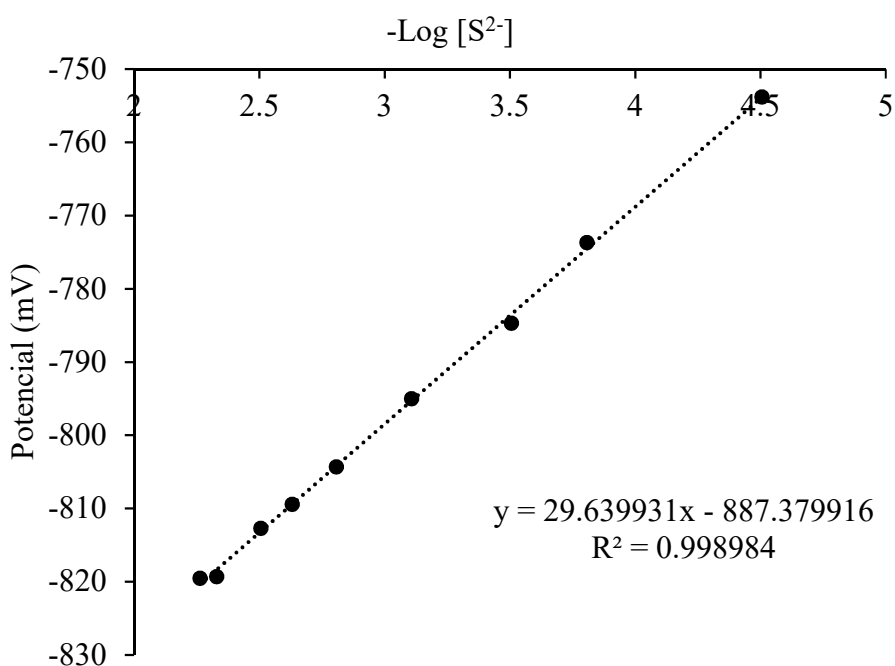


Figura 3.2 Curva de calibración del electrodo de ion selectivo plata/sulfuro.

Posterior a la calibración, se analizaron los remanentes de los experimentos de precipitación, a los cuales se le agregó 25 mL de SAOB. Finalmente se obtuvo la concentración de S^{2-} en cada solución. Para la preparación de 1 L de SAOB se requiere 35 g de ácido ascórbico (Química Meyer), 67 g EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), 200 mL de NaOH 5 M y 200 mL de agua destilada. El buffer SAOB fue preparado antes de su uso, al igual que la solución patrón de sulfuro para evitar la oxidación del ion S^{2-} .

3.2.7 Diagrama de distribución de especies

Para la construcción de diagramas se utilizó el software HYDRA/MEDUSA. El programa HYDRA define el sistema químico de interés y MEDUSA crea diagramas de varios tipos, por ejemplo, diagramas logarítmicos, de predominio de área y de fracción molar [37].

Para este trabajo de investigación se emplearon diagramas logarítmicos para los sistemas Cd-S y Zn-S. La concentración fue de 0.50 mmol/L para el ion metálico y para el ion sulfuro a diferentes condiciones de pH. Los datos de constantes de equilibrio que contiene el software HYDRA fueron empleados para calcular la ΔG de las reacciones involucradas en la precipitación.

3.2.8 Caracterización de los sulfuros precipitados

El sólido recuperado de la precipitación de Zn y Cd fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) con un equipo D8 Advanced Davinci (Bruker). Se utilizó el método de polvos con un incremento en 2 theta de 0.2° , iniciando en 10° y finalizando en 90° con un tiempo de 0.6 segundos, para la identificación de los sulfuros.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) fue empleada para identificar la morfología y tamaño de los sólidos en un microscopio JEOL JSM-6400 en diferentes magnificaciones y obteniendo el análisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos en los experimentos para cada parámetro evaluado durante las reacciones de precipitación. También se incluyen los resultados en la caracterización de los sólidos obtenidos.

4.1 Termodinámica de la precipitación

Con la finalidad de explicar algunos de los resultados que se mostrarán en este capítulo, se realizaron los cálculos de las energías libres de Gibbs (ΔG°) para las reacciones de precipitación de ambos iones metálicos a partir de las constantes de equilibrio (K) tomadas del software HYDRA [37] y mediante la siguiente ecuación [38]:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (9)$$

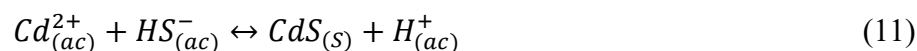
Se calculó ΔG° para cada ion metálico de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

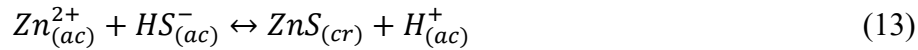
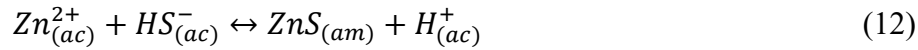
Donde:

ΔG° es la energía libre de Gibbs estándar, R es la constante de los gases ideales con un valor de 8.314 J/mol K y T es la temperatura absoluta (298.15 K, 25 °C).

De acuerdo al software HYDRA [37] la reacción de formación del sulfuro de cadmio es la siguiente:



Mientras que las reacciones implicadas para la precipitación del sulfuro de zinc son:



Donde el subíndice (am) indica un sólido amorfo mientras que (cr) corresponde a uno cristalino. Como se puede apreciar, las reacciones 11-13 dependen del pH, ya que, al ser formado el sulfuro correspondiente, los H^{+} generados de la reacción provocan una disminución en el pH.

La Tabla 4.1 muestra los valores de las entalpías de formación (ΔH_f°) [39], el log K como lo reporta el software HYDRA [37] y los valores calculados para las constantes de equilibrio K así como ΔG° para las reacciones 11, 12 y 13 de ambos iones metálicos.

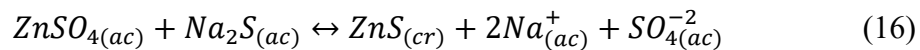
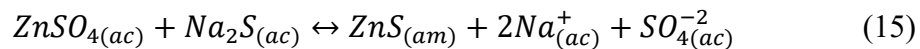
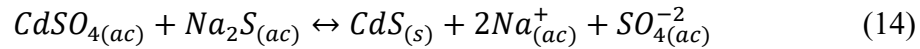
Tabla 4.1 Valores de ΔH_f° , constantes de equilibrio K y ΔG° para las reacciones de precipitación de sulfuros de Cd y Zn [37, 39]

Sulfuro	ΔH_f° (kJ/mol)	log K	ln K	K	ΔG° (kJ/mol)
CdS _(s)	-148.79 (Greenokita)	15.93	36.68	8.511x10 ¹⁵	-90.87
	-147.65 (Hawleyita)				
ZnS _(am)		9.052	20.84	1.127x10 ⁹	-51.64
ZnS _(cr)	-206.53 (Esfalerita)	11.618	26.75	4.149x10 ¹¹	-66.27
	-206.83 (Wurtzita)				

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica un signo negativo en la entalpía de formación indica un flujo de calor del sistema hacia el entorno. Por otro lado, termodinámicamente el criterio de espontaneidad de una reacción se relaciona con un valor negativo en la energía libre de Gibbs [38]. Por lo que a partir de los datos de la Tabla 4.1, las reacciones 11, 12 y 13 son exotérmicas al tener valores de entalpías de formación negativas y espontáneas indicando que su desplazamiento es preferentemente hacia la derecha, es decir, hacia los productos por los valores de las energías

libres de Gibbs (negativos). Para el caso de los sulfuros de zinc, el $ZnS_{(cr)}$ tiene predominancia para formarse por ser más espontánea debido a que el valor de ΔG° es más negativo.

En base al análisis termodinámico anterior, las expresiones para las reacciones con los reactivos utilizados en este proyecto son las siguientes:



En las reacciones anteriores, los iones Na^+ y SO_4^{-2} quedan en solución acuosa y no interfieren en la reacción de precipitación de sulfuros.

4.2 Precipitación de Cd y Zn

4.2.1 Efecto del pH

En la Figura 4.1 se presenta la eficiencia de reacción con respecto al pH. Para ambos metales se utilizó una relación molar $M^{+2}/S^{-2} = 1$, limitando el tiempo de precipitación de 30 minutos una vez ajustado el pH.

Los resultados obtenidos para el caso del Cd, mostraron que la eficiencia de precipitación oscila entre el 87 y 90% para valores de pH inferiores a 4.5, disminuyendo ligeramente cuando el pH aumenta. En cuanto al Zn, al aumentar el pH, incrementa la eficiencia de la precipitación obteniendo valores de hasta un 99.8% de eficiencia, tal es el caso en pH 9 donde se logra una eficiencia de 99.83%.

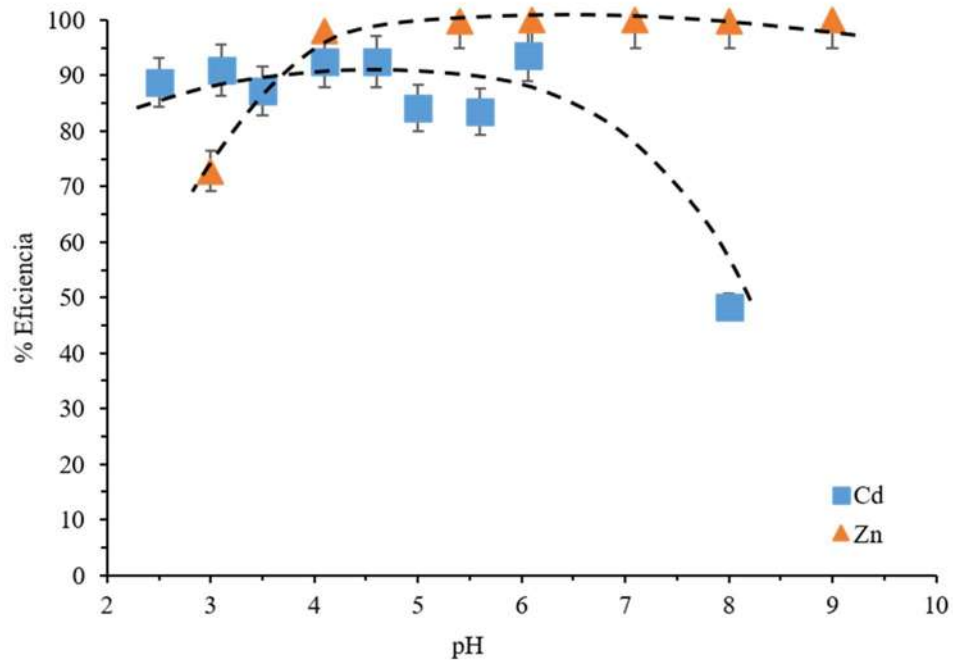


Figura 4.1 Gráfica de eficiencia de precipitación en función al pH para Cd y Zn.

La Figura 4.2 muestra la concentración remanente de Cd en función del pH durante la precipitación y se observa que, al aumentar el pH, la concentración del ion metálico disminuye, lo que indica que hay un consumo de este durante la reacción por la formación del precipitado. Sin embargo, al aumentar el pH, la concentración de Cd en algunos puntos aumenta ligeramente, lo cual concuerda con el comportamiento de la Figura 4.1.

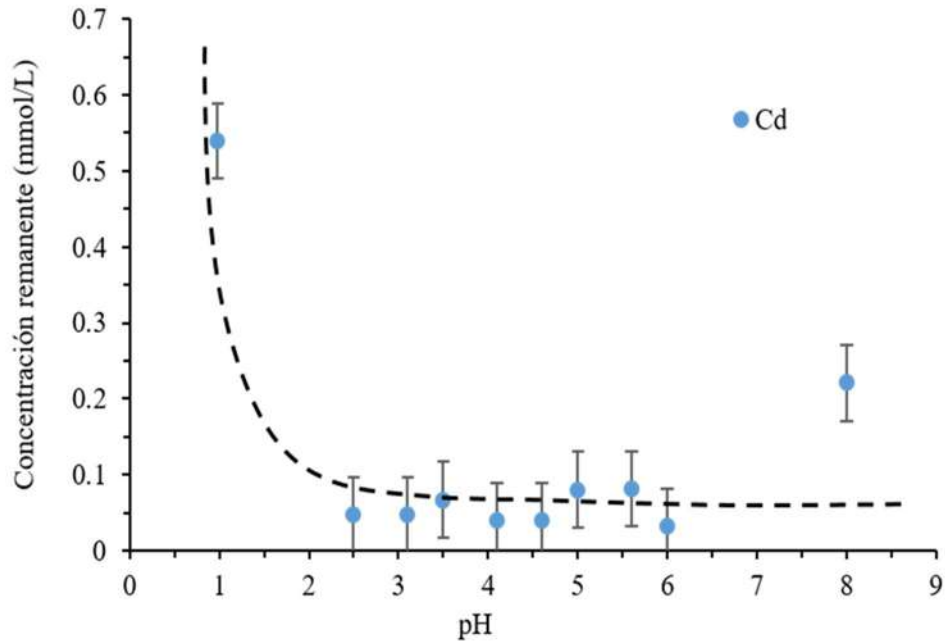


Figura 4.2 Gráfica de la concentración remanente de Cd con respecto al pH de precipitación.

La Figura 4.3 muestra la concentración remanente de Zn en función del pH durante la reacción de precipitación. En la figura se observa que, al igual que el Cd, la concentración del ion metálico disminuye con el aumento de pH, lo que indica un consumo del ion metálico durante la reacción. Este comportamiento concuerda con el de la Figura 4.1.

Huisman y col. [3] reportaron que se requiere elevar el pH para lograr una elevada eficiencia de precipitación. Sin embargo, como lo indican los autores a pH superiores a 12 la reacción se invierte provocando que el sulfuro se disuelva y a partir de pH 8 el hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) o hidróxido de cadmio ($Cd(OH)_2$) pueden ser formados. Este último dato también concuerda con los resultados obtenidos por Lewis y col. [4]. Con lo anterior, las altas eficiencias obtenidas en esta investigación para Zn se pueden atribuir a la posible formación del ($Zn(OH)_2$) en el precipitado obtenido al tener valores elevados de pH (8 y 9).

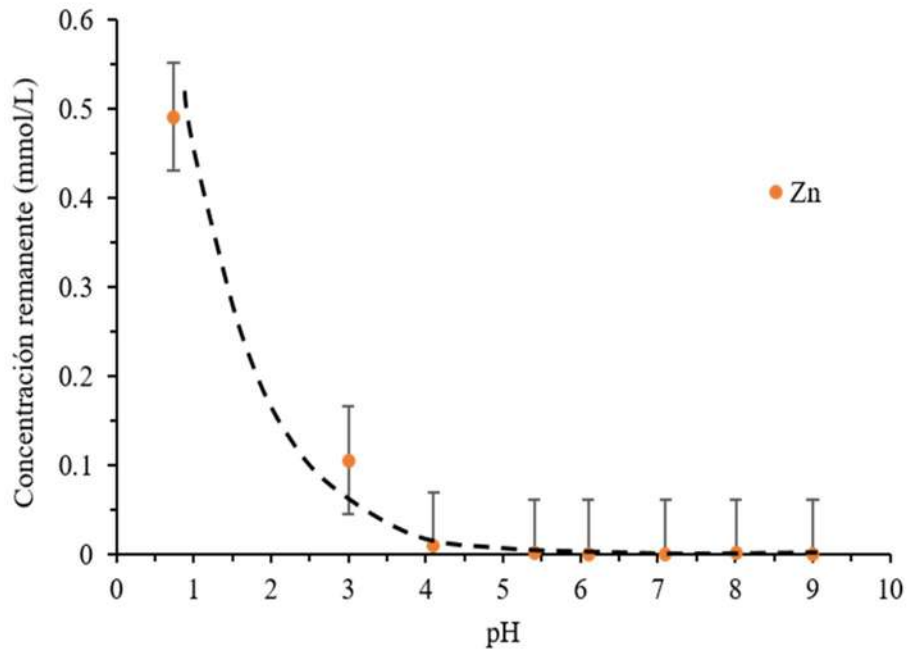


Figura 4.3 Gráfica de concentración remanente de Zn con respecto al pH de precipitación.

Adicionalmente se construyeron diagramas de especiación para cada ion metálico donde se muestran las especies que predominan en función del pH en que se lleve a cabo la reacción y que corresponden a la representación gráfica de las reacciones del Capítulo 4, sección 4.1. En la Figura 4.4 se presenta un diagrama logarítmico (log de la concentración de especie vs pH) para el sistema Cd-S, donde se observa que el CdS puede empezar a precipitar desde pH bajos y permanece constante en toda la escala de pH, sin mostrar la formación de hidróxidos. Sin embargo, los iones con los que se lleva a cabo la reacción están disponibles a determinados pH. El ion Cd^{2+} está disponible desde pH 0 y disminuye su concentración al aumentar el pH. El ion HS^- empieza a aumentar su concentración a partir de pH 2, lo que indica que el CdS se empieza a formar. Por otro lado, el ZnS (Figura 4.5) empieza a precipitar a pH 1 predominando cuando se aumenta el pH, sin embargo, cuando a pH elevados se presentan otras especies hidroxiladas (Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- , Zn(OH)_4^{2-}).

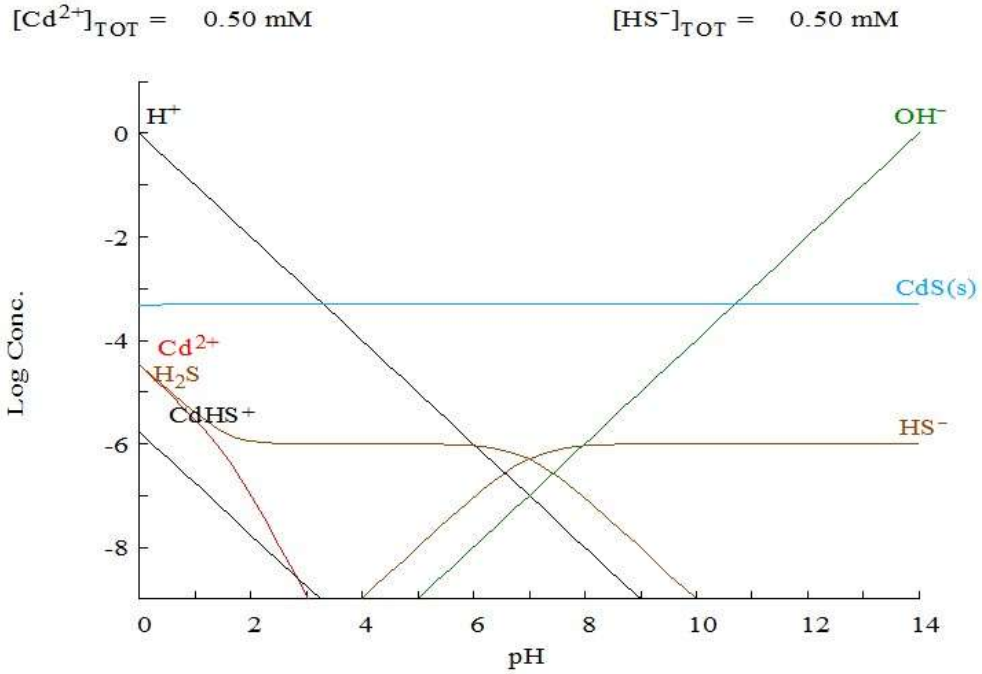


Figura 4.4 Diagrama logarítmico en función del pH del sistema Cd-S-H₂O a una concentración de 0.50 mM para el ion metálico y el HS⁻.

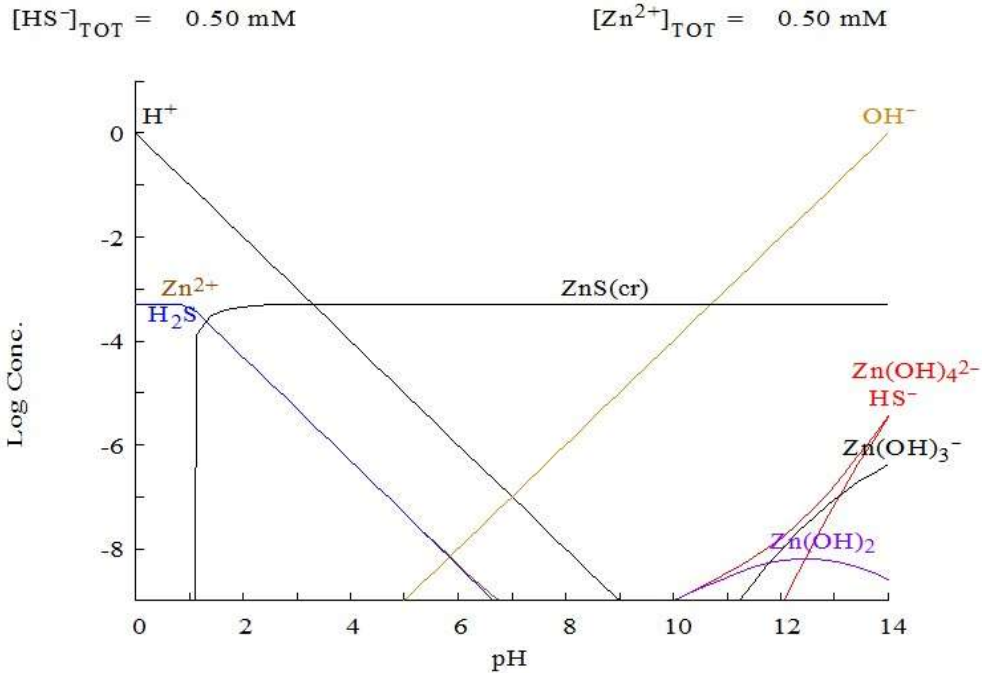


Figura 4.5 Diagrama logarítmico en función del pH del sistema Zn-S-H₂O a una concentración de 0.50 mM para el ion metálico y el HS⁻.

Por otro lado, durante los experimentos realizados se observó el cambio de tamaño de partícula al aumentar el pH. Esto se puede apreciar en la Figura 4.6 que muestra que a pH 3.5 (inciso a) las partículas del precipitado de CdS son finas, mientras que en el b) se observa que las partículas del sulfuro aumentaron su tamaño. Esto es debido a una aglomeración de las partículas ya que, al ser de tamaños muy pequeños, se agrupan haciendo este fenómeno más visible cuando el pH es mayor. Este resultado es similar a lo reportado por Ku y col. [35] quienes indicaron que el pH causa un efecto importante para la separación líquido-sólido, es decir, cuando las partículas son de mayor tamaño la sedimentación de las mismas es más efectiva. Así mismo, Lewis y col. [40] reportaron que la sedimentación es lenta cuando las partículas son finas. Este fenómeno no se pudo observar en el ZnS ya que el color del precipitado es blanco y llegaba a confundirse con la membrana. Cabe mencionar que la eficiencia de precipitación no se vio afectada por este fenómeno.

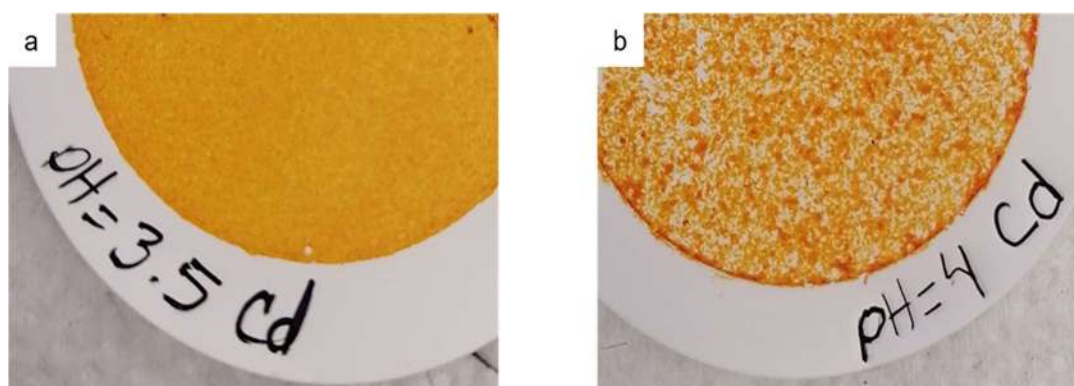


Figura 4.6 Efecto de pH en el tamaño de partícula de los precipitados de Cd a) pH 3.5, b) pH 4.

Así, las condiciones de pH de 4.5 fueron seleccionadas para evaluar el tiempo de precipitación para ambos casos ya que en este pH solo existe la presencia de la especie del ion metálico disponible (Cd^{2+} o Zn^{2+}) y el ion sulfuro para la formación de precipitado, sin que haya ninguna otra especie como especies solubles que afecte la eficiencia de la precipitación.

4.2.2 Efecto del tiempo.

En la Figura 4.7 se muestra un gráfico de eficiencia de precipitación respecto al tiempo a un pH de 4.5 para ambos metales. En dicha figura se puede observar que el Cd presenta una eficiencia de

67% en un tiempo de 10 minutos, mientras que el Zn presenta altas eficiencias cercanas al 96%. Como se aprecia, la cinética de precipitación es rápida, por lo que desde tiempos cortos se logra la precipitación con altas eficiencias. Diversos autores [29-31] han mencionado que las fuentes sintéticas de sulfuro promueven una cinética de reacción más rápida con tiempos inferiores a 30 minutos especialmente si se utiliza Na_2S , por lo tanto, el comportamiento que se aprecia en la Figura 4.7 concuerda con lo reportado en la literatura. También se observó un descenso de la eficiencia para ambos iones metálicos al aumentar el tiempo sin embargo las variaciones no son significativas.

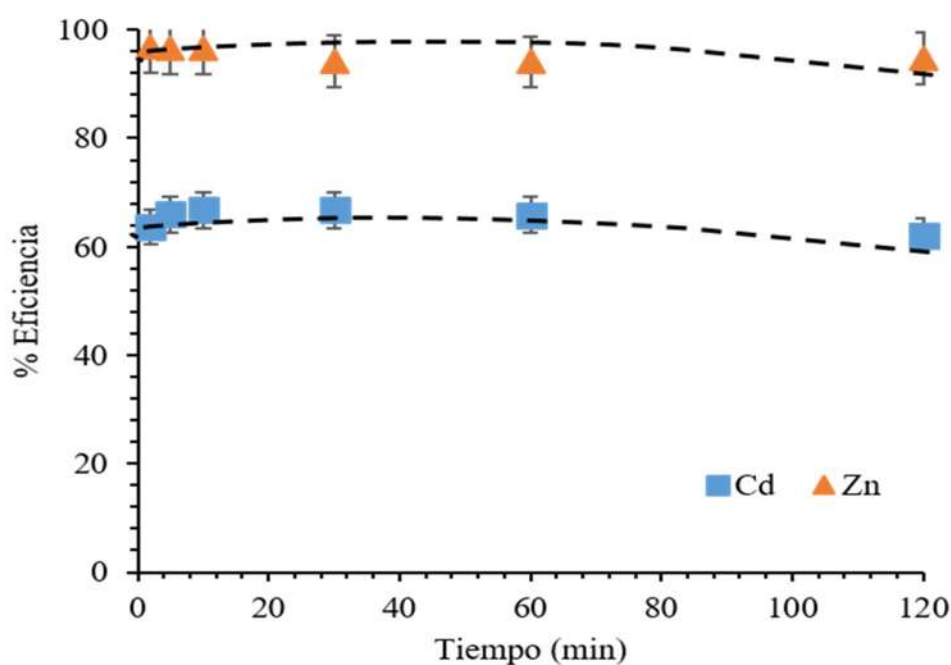


Figura 4.7 Eficiencia de precipitación de Cd y Zn en función del tiempo a pH 4.5.

La Figura 4.8 muestra la concentración remanente del Cd en función del tiempo. En la figura se observa que a tiempos cortos la concentración de cadmio disminuye drásticamente y conforme se incrementa el tiempo, la concentración aumenta ligeramente. Este comportamiento indica que desde tiempos cortos se obtienen bajas concentraciones del ion metálico, lo que habla de cinética rápida de la reacción de precipitación.

La Figura 4.9 corresponde a la concentración remanente del Zn como función del tiempo. Al igual que en la figura anterior hay un descenso de la concentración desde tiempos cortos, obteniendo así

las altas eficiencias de la Figura 4.7. Con lo anterior, la reacción muestra una cinética rápida a los 10 minutos, por lo que se consideró que 30 minutos es un tiempo adecuado asegurando que se alcanza el equilibrio con el consumo del ion metálico y manteniendo la eficiencia de la reacción para ambos iones metálicos.

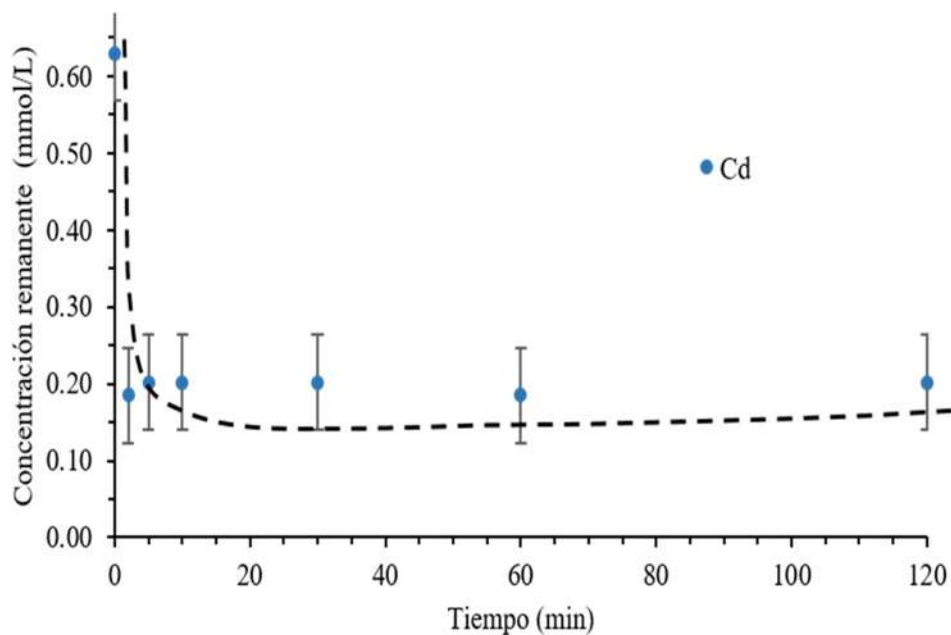


Figura 4.8 Concentración de Cd en función del tiempo.

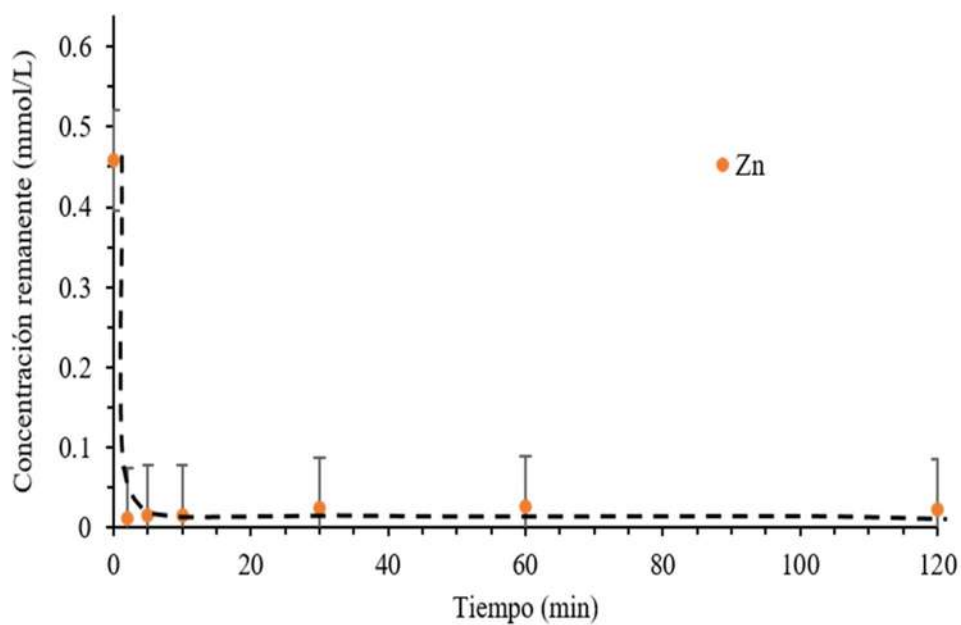


Figura 4.9 Concentración de Zn en función del tiempo.

4.2.3 Efecto de la relación molar M^{2+}/S^{2-} .

Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran los gráficos de eficiencia de precipitación respecto a la relación molar M^{2+}/S^{2-} a pH 4, 6 y 8 en un tiempo de 30 minutos para Cd y para Zn, respectivamente. Para el caso del Cd (Figura 4.10) se observa que a pH 8 se obtienen las mejores eficiencias (99%) mientras que a pH 6 se obtienen las eficiencias más bajas. Por otro lado, cuando las relaciones molares son pequeñas (0.25 y 0.5) se obtienen buenos rendimientos de la reacción alcanzando hasta el 99% de eficiencia en la relación 0.25 a pH 8 y cuando se tienen relaciones altas (1.5), la eficiencia disminuye en los tres valores de pH. Lo anterior es debido a la disposición de los iones en la reacción, es decir, cuando existe mayor cantidad de iones S^{2-} que iones M^{2+} , el metal se consume casi en su totalidad y por lo tanto se obtienen eficiencias mayores del 80%. Por el lado contrario, al tener menor cantidad de S^{2-} que iones M^{2+} , el consumo del ion metálico es muy poco y por eso las eficiencias son bajas. Para el caso del Zn, el comportamiento que se observa en la Figura 4.11 es parecida a la del Cd, la única diferencia es que en Zn la eficiencia aumenta con el aumento el pH, es decir, a pH 8 muestra las eficiencias más altas en relaciones molares bajas y las mínimas eficiencias se observan a pH 4 en relaciones molares altas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Mokone y col. [27, 31] quienes mencionan que al disminuir la relación molar M^{2+}/S^{2-} , se favorece la precipitación de ZnS y CuS. También Hong y col. [41] indican que la eficiencia de precipitación disminuye al aumentar la relación M^{2+}/S^{2-} . Se debe mencionar que para ambos casos hay un consumo casi total del sulfuro, pero no todo se va al sulfuro metálico, sino que se pierde durante la reacción al formar diferentes especies solubles como $Zn(HS)_n$ tal y como es reportado por Veeken y col. [26] quienes analizaron la especiación química para los sulfuros de Zn, en función a la relación molar reportada. Por otro lado, Lewis y col. [40] indican que cuando hay un exceso de sulfuro, disminuye la eficiencia del sulfuro metálico y se forman especies (polisulfuros) en solución acuosa.

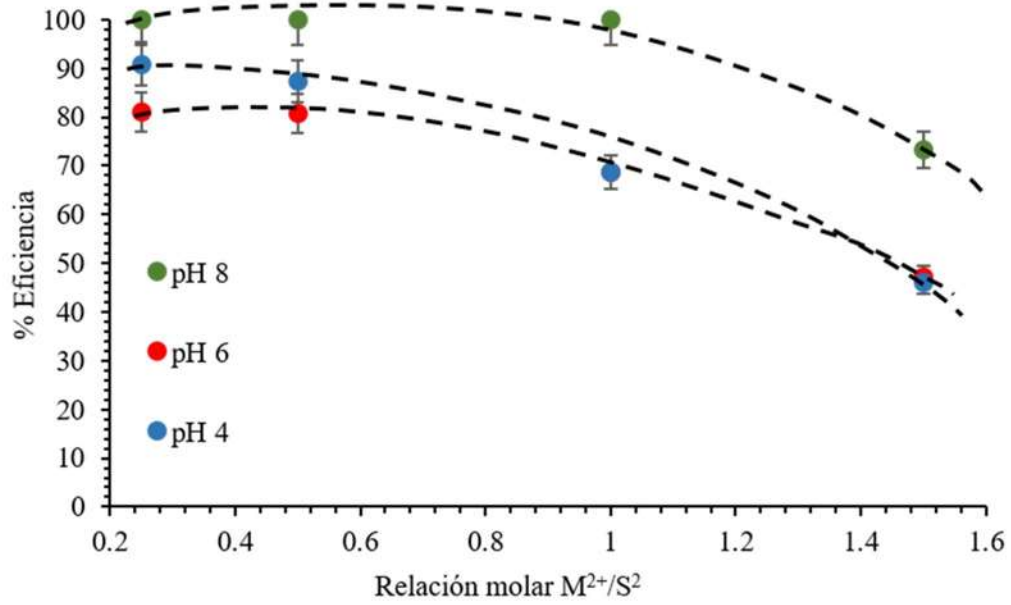


Figura 4.10 Relación molar en la precipitación de Cd a diferentes pH.

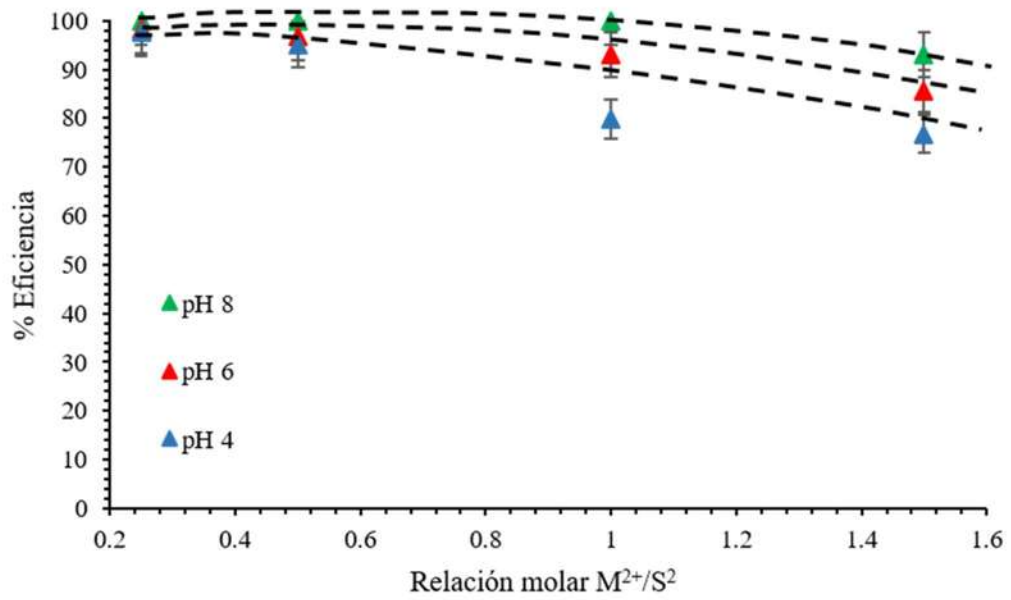


Figura 4.11 Relación molar en la precipitación de Zn a diferentes pH.

Con lo anterior se construyeron diagramas de equilibrio para comparar los resultados ya obtenidos para el parámetro de relación molar M^{2+}/S^{2-} . Las Figura 4.12 y 4.13 muestran los diagramas logarítmicos con respecto a la relación molar M^{2+}/S^{2-} . En relaciones cercanas a 1, disminuyen la concentración de Cd e incrementa la concentración de sulfuro. Cuando se tienen relaciones superiores a 1, existen dos especies presentes el Cd^{2+} y el CdS. Esto indica que sólo una parte del cadmio está en forma de sulfuro y por lo tanto, se obtienen bajas eficiencias. Para relaciones inferiores a 1, se tiene un exceso del ion HS^- , lo cual permite la preferencia por la formación del sulfuro de cadmio consumiendo la mayor parte del ion metálico y obteniendo altas eficiencias. Para el caso del zinc, el diagrama muestra el mismo comportamiento, con la diferencia que a relaciones inferiores a 1, se da la formación de compuestos solubles, sin embargo, no hay interferencia de estos compuestos con la formación del sulfuro ya que se presentan en muy bajas concentraciones.

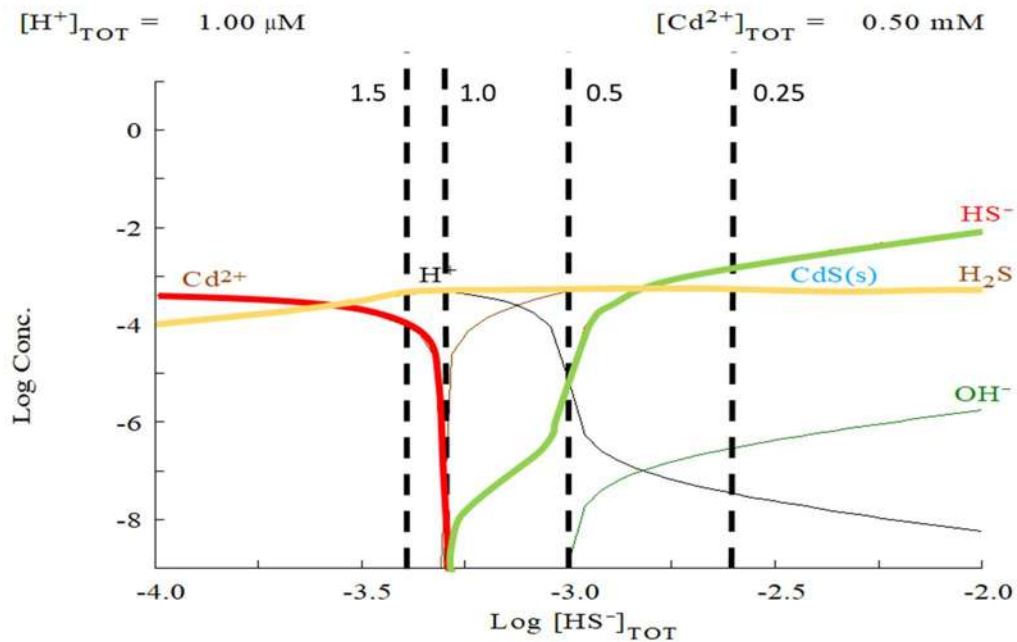


Figura 4.12 Diagrama logarítmico en función de la relación molar M^{2+}/S^{2-} del sistema Cd-S-H₂O.

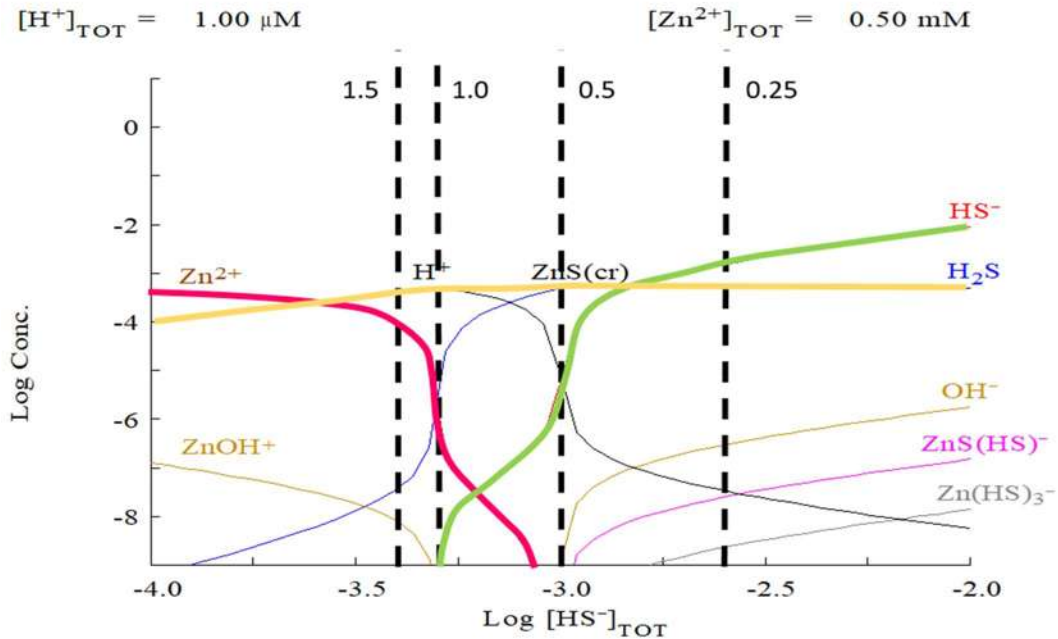


Figura 4.13 Diagrama logarítmico en función de la relación molar M^{2+}/S^{2-} del sistema Zn-S- H_2O .

De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó la relación molar de 1 debido a que muestra buenos rendimientos de precipitación y se obtiene solo el sulfuro metálico como lo demostraron los diagramas logarítmicos.

4.2.4 Competencia de iones

En la competencia de iones se utilizaron las variables establecidas como óptimas ($\text{pH}=6$, tiempo=30, relación molar $M^{2+}/S^{2-}=1$) para la precipitación a partir de una disolución donde ambos metales estaban presentes.

La Tabla 4.2 muestra las eficiencias de la precipitación a un pH de 6, una relación molar M^{2+}/S^{2-} de 1 en 30 minutos. Se hace la comparación entre la eficiencia obtenida en disoluciones individuales (Cd o Zn) y en las obtenidas donde están ambos metales presentes (Cd-Zn o Zn-Cd). Para el caso del Cd se observa que cuando se encuentra individual alcanza una eficiencia del 63% mientras que cuando está en presencia de Zn su eficiencia se incrementa a 85%. En el caso del Zn, cuando se encuentra solo la eficiencia de reacción es de 73% y cuando está en presencia de Cd la eficiencia de reacción es de 52%. En la Tabla 4.2 también se incluyen las concentraciones

residuales para ambos iones metálicos, siendo la de Cd en presencia de Zn de 0.062 mmol/L mientras que, para Zn en presencia de Cd, la concentración es de 0.0182 mmol/L.

Tabla 4.2 Porcentajes de eficiencias de precipitación en la competencia de iones a pH 6.

Muestra	% Eficiencia	Concentración remanente (mmol/L)
Cd	63.34	1.56
Cd-Zn	85.35	0.062 Cd
Zn	73.42	1.02
Zn-Cd	52.60	0.0182 Zn

Con el fin de obtener mejores rendimientos se decidió analizar un pH superior y los resultados obtenidos para esta condición se muestran en la Tabla 4.3. También se hace la comparación entre la eficiencia obtenida en disoluciones individuales y en las obtenidas donde están ambos metales presentes. Para el caso del Cd se observa que cuando está en forma individual su eficiencia es de 43.34% mientras que en presencia de Zn la eficiencia es de 69.27%. En cuanto al caso del Zn, la eficiencia es de 85.23% cuando esta individual y 64.70% cuando está en presencia de Cd. Comparando estos resultados con lo de pH 6, las eficiencias disminuyen para Cd con el aumento de pH tanto en la forma individual como en la mezcla, caso contrario al Zn, que las eficiencias aumentaron con el aumento de pH en la forma individual y en la forma combinada. Al igual que en pH 6, el Cd aumenta su eficiencia cuanto está en presencia de Zn, mientras que Zn disminuye su eficiencia en presencia de Cd.

Gharabaghi y col. [24] indican que en la competencia de iones se da en función del pH o del producto de solubilidad. Tomando en cuenta el producto de solubilidad, el Cd precipita primero al tener el mayor valor absoluto de K_{PS} (-27.7) y el Zn al tener el menor valor absoluto precipita después (-23.8). Esto concuerda con lo reportado por Ahlburg y Caines [42].

La atracción entre átomos está ligada a los radios iónicos y a la electronegatividad. Cuanto menor sea la diferencia entre las electronegatividades de los átomos participantes, se favorece la unión de estos. La Tabla 4.4 muestra los valores de electronegatividades y radios iónicos para el sistema Cd-S-Zn. Los valores de las diferencias de electronegatividad entre Cd-S y Zn-S no difieren significativamente una de otra, por lo que en una solución donde ambos iones están presentes no se

favorece la unión de uno o de otro con respecto a la electronegatividad, por lo cual, es un parámetro que no afecta en la reacción de precipitación de sulfuros de Cd y Zn de acuerdo con lo reportado por Harkins y Hall. [43].

Tabla 4.3 Porcentajes de eficiencias de precipitación en la competencia de iones a pH 8.

Muestra	% Eficiencia	Concentración remanente (mmol/L)
Cd	48.34	0.220
Cd-Zn	69.27	0.134 Cd
Zn	85.23	0.042
Zn-Cd	64.70	0.102 Zn

Tabla 4.4 Electronegatividades, radio iónico y radio iónico hidratado para Cd, S y Zn [44, 45]

Elemento	Electronegatividad	Radio iónico (pm)	Radio iónico hidratado (pm)
Cd	1.7	95	426
Zn	1.6	88	430
S	2.5	103	184

Con respecto al radio iónico a menor radio iónico en un átomo, tiene menor energía y la atracción hacia otro átomo es mayor, el Zn tiene menor radio iónico que el Cd por lo cual tendría preferencia para el sulfuro. Tomando en cuenta el radio iónico hidratado, el Cd tiene menor radio iónico hidratado que el Zn por lo que la afinidad con el azufre es mayor. Por lo tanto, cuando se tiene el sistema Cd-S-Zn en solución, hay mayor preferencia por la formación del CdS que la formación de ZnS, esto concuerda con lo reportado por Chatterjee y Schiewer [44].

4.3 Caracterización de los sulfuros obtenidos

Con los resultados de las variables analizadas, es necesario hacer una caracterización del sólido obtenido para ver la influencia de los parámetros. Por medio de difracción de rayos X se realizó el

análisis para hacer la identificación de los sólidos precipitados y la morfología y tamaño del sólido por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para la identificación del compuesto obtenido en los experimentos de precipitación.

4.3.1.1 Efecto del pH y del tiempo

Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran los difractogramas de los precipitados obtenidos de Cd a un pH de 3.5 y Zn a pH de 4. Para el caso del Cd, la Figura 4.14 muestra las señales 28.40° , 43.69° , 53.21° correspondientes a CdS el cual precipita en forma de greenockita y de hawleyita, la diferencia entre los precipitados de Cd es el sistema cristalino, la greenockita presenta un sistema hexagonal y la hawleyita presenta un sistema cúbico. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Koumanakos y col. [8].

La Figura 4.15 muestra señales en 28.57° , 33.11° , 47.53° y 56.39° que corresponden a la esfalerita (ZnS), mismas que fueron reportadas por varios autores [18, 46]. En el mismo difractograma aparece el ZnS en forma de matraita correspondiente a un sistema cristalino romboédrico, mientras que la esfalerita presenta un sistema cúbico. Sampaio y col. [13] también reportaron la formación de esfalerita cúbica, pero a un pH superior de 6. Cabe mencionar que, en ninguno de los casos fueron identificadas señales que correspondan a los hidróxidos $Zn(OH)_2$ y $Cd(OH)_2$, por lo que podría decirse que durante la precipitación solo se obtienen los sulfuros.

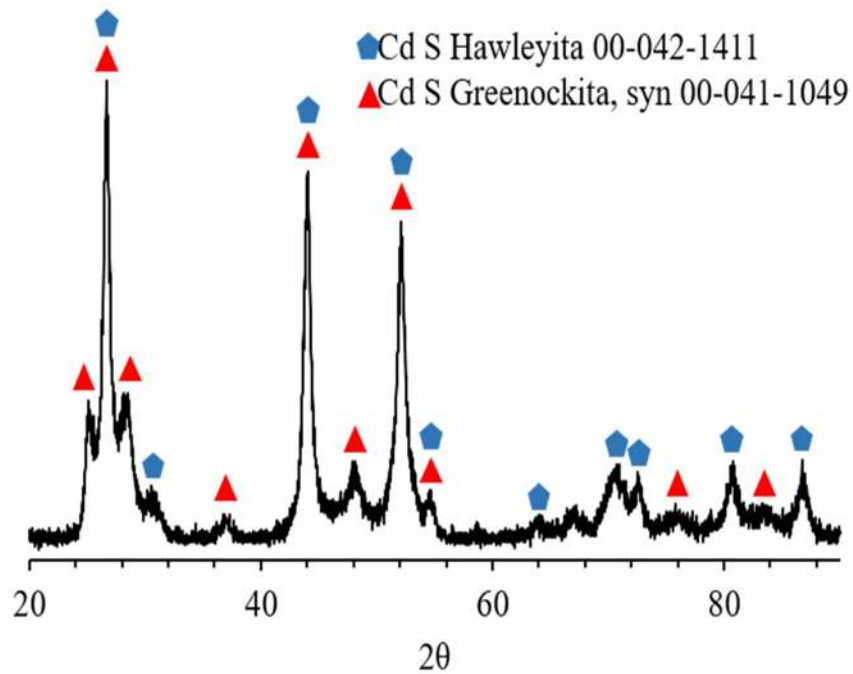


Figura 4.14. Difractograma del precipitado de sulfuro de Cd a pH 3.5 y t=30 min

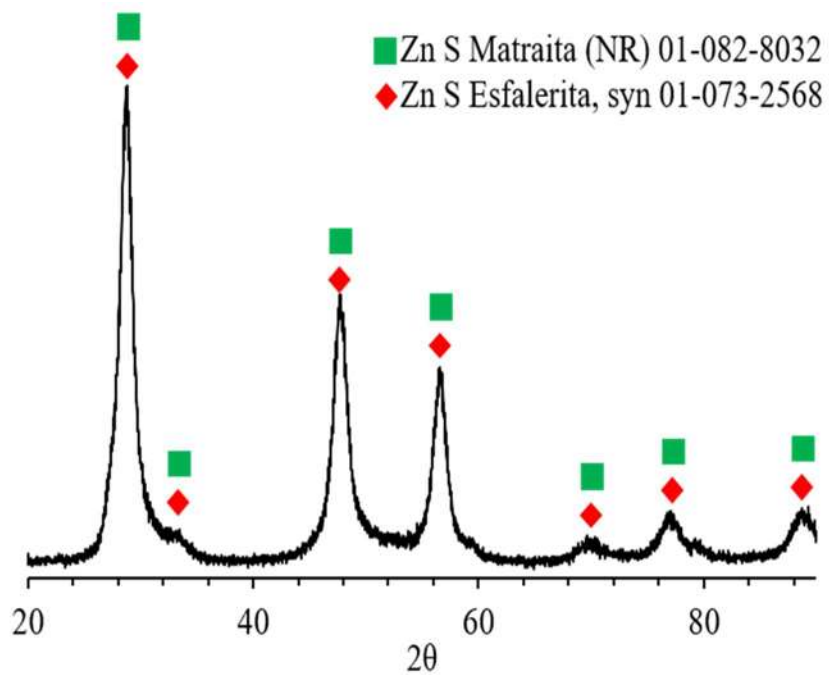


Figura 4.15 Difractograma del precipitado de sulfuro de Zn a pH 4 y t=30 min.

4.3.1.2 Competencia de iones

La Figura 4.16 muestra los difractogramas de los precipitados de Cd y Zn en la competencia de iones, así como su comparación con los difractogramas obtenidos de los precipitados individuales. En la Figura 4.16 a) se observa que el Cd en presencia de Zn precipita en dos fases, β -CdS (cúbico) y greenokita (α -CdS, hexagonal), cuya diferencia es el sistema en que cristalizan. Para el caso del Zn, el precipitado presenta dos fases matraita (romboédrica) y wurtzita (hexagonal), al igual que el Cd, la diferencia entre las fases es el sistema de cristalización. Se hace la comparación del difractograma combinado con los difractogramas para cada sulfuro metálico obtenido individualmente (Figura 4.16 b y c) en las mismas condiciones. Para el caso del Cd, los dos difractogramas (a y b) presentan las mismas fases. Para el caso del Zn, el difractograma de competencia de iones muestra dos fases (wurtzita y matraita) a diferencia del difractograma individual en el que se obtuvieron las fases matraita y esfalerita.

Con el fin de obtener información más detallada sobre las fases se hizo un análisis cambiando las condiciones de difracción de rayos X. El análisis fue hecho con el método de polvos, con un incremento de 0.01° en un tiempo de paso de 2 segundos. Iniciando en 20° y finalizando en 60° sobre 2θ . La Figura 4.17 muestra los difractogramas de los precipitados de Cd y Zn en la competencia de iones, así como también los difractogramas de los precipitados individuales. En la Figura 4.17 a) se observa que además de greenockita que corresponde al sulfuro de Cd, respectivamente, también se obtuvieron dos fases combinadas con Cd, Zn y S, siendo $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ y $Cd_{7.23}Zn_{2.77}S_{10}$. La diferencia entre estas dos fases combinadas es la proporción de cada elemento (Cd o Zn) dentro del sulfuro formado. No obstante, en ambas fases existe una mayor proporción elemental de Cd que de Zn. La formación de este tipo de fases se relaciona con una sustitución de Zn por Cd en la red cristalina como lo reportó Babedi y col. [47] ya que el Cd tiene mayor radio iónico. De igual forma se hizo la comparación entre el sólido combinado y los sólidos generados individualmente. La Figura 4.17 b) muestra el difractograma individual de Cd y en este se observa que precipitó en forma de hawleyita y greenockita de los cuales la diferencia es el sistema de cristalización. Para el caso del Zn, la Figura 4.17 c) muestra el difractograma en donde se observa que precipitó en forma de matraita, esfalerita y wurtzita y la diferencia entre los tres es el sistema en que cristalizan.

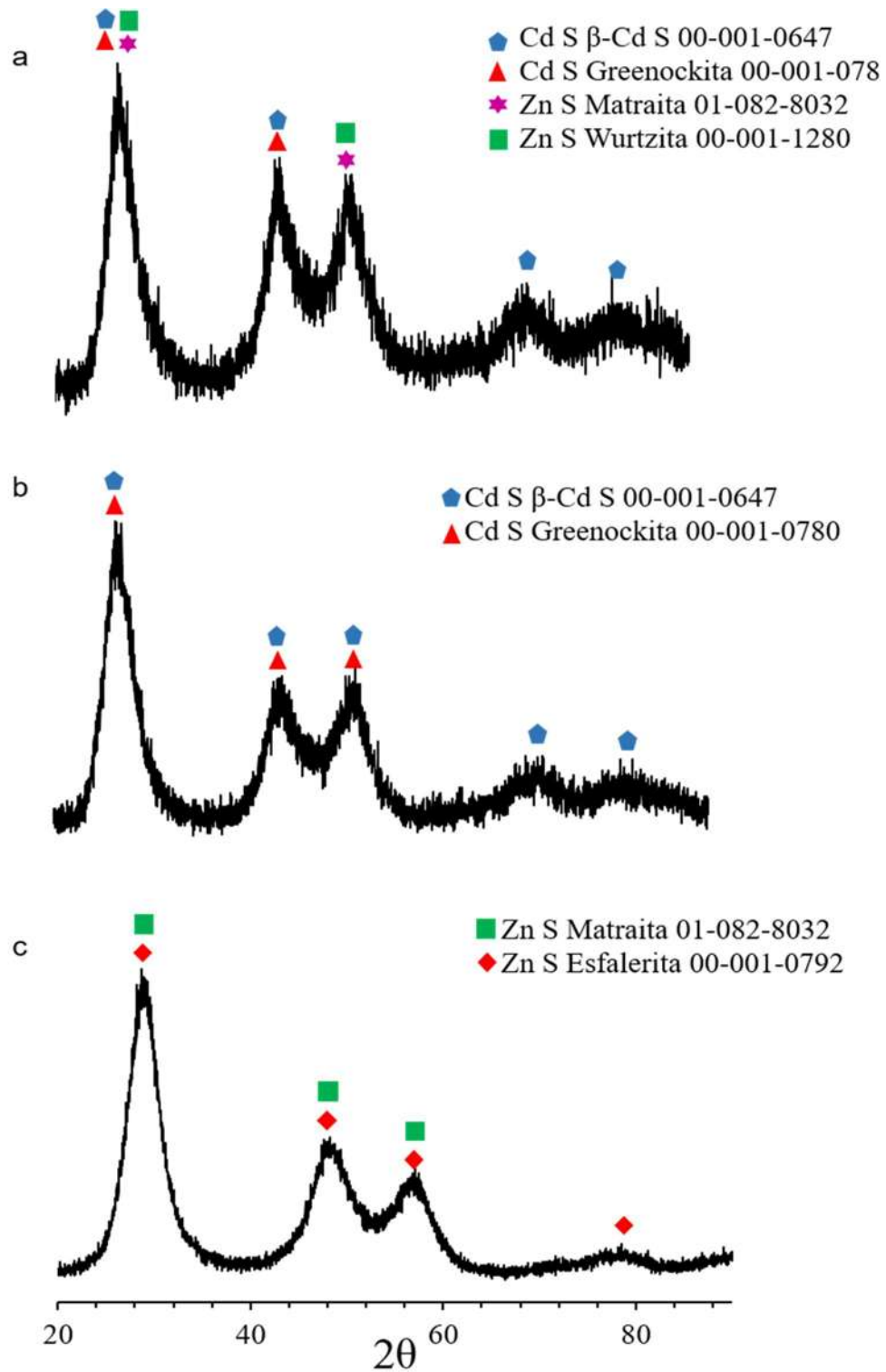


Figura 4.16 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 6, $t=30$ min.

a) Cd-S-Zn, b) Cd-S, c) Zn-S.

Deore y col. [39] indicaron que hay poca fuerza termodinámica para la preferencia de la formación de una fase o de otra en los precipitados de Cd o de Zn, y es por eso que se forman los dos. Para el caso del Cd la entalpía de formación de la hawleyita es de -147.65 kJ/mol y de la greenokita es de -148.79 kJ/mol, los autores indican que la diferencia entre estos valores es tan pequeña que no explica la preferencia de la formación de una sobre la otra. Para el caso del Zn se presenta la misma situación ya que la diferencia entre las entalpías de formación entre wurtzita y esfalerita es de 0.30 kJ/mol [39]. Por otro lado, Nitta y col. [48] demostraron que la composición química y la estructura cristalina de la matraita es idéntica a la de esfalerita por lo que no hay distinción entre las especies minerales por DRX. Con lo anterior, la Figura 4.16 a) solo mostraría dos fases distintas para Zn las cuales corresponden a wurtzita y esfalerita. Mientras que en la Figura 4.16 c) se estarían obteniendo dos compuestos, pero una sola fase.

Se debe mencionar que, hasta este punto, no se detectó la presencia de hidróxidos en las condiciones utilizadas para la generación de los sulfuros.

La Figura 4.18 muestra los difractogramas de los precipitados de Cd y Zn en la competencia de iones, así como también los difractogramas de los precipitados individuales a pH 8. En la Figura 4.18 a) se observa la fase combinada entre los tres elementos y la formación de ZnO. Este último compuesto se presenta en la Figura 4.18 c) que corresponde al difractograma de Zn en su forma individual y en el cual también se observa al precipitado de sulfuro de Zn en forma de esfalerita y wurtzita. El difractograma para Cd (Figura 4.18 b) muestra el precipitado de sulfuro de Cd como hawleyita y greenockita. De acuerdo con los diagramas de las Figuras 4.4 y 4.5 mostrados en el efecto del pH (sección 4.1.1) para Cd no hay formación de hidróxidos en todo el rango de pH mientras que para Zn a pH 10 comienzan a formarse iones de la forma $Zn(OH)_n$ en pequeñas concentraciones. Huisman y col. [3] indicaron que la formación de hidróxidos se da a partir de pH 8. Por los resultados de los difractogramas de la Figura 4.18 a y c, la aparición del ZnO da indicios de la formación de $Zn(OH)_2$. Duchoslav y col. [49] reportaron que cuando un hidróxido sufre un proceso de deshidratación a temperatura ambiente da pie a la formación del óxido, el cual prevalece en la caracterización.

Respecto al ancho de los picos en los difractogramas, se observa que a pH 4 los picos son angostos y esto se hace más notable al aumentar el pH. Este fenómeno está relacionado con el tamaño del cristal. Cullity [50] indicó que el ancho del pico aumenta cuando disminuye el tamaño del cristal.

Con lo anterior, los sólidos precipitados a pH 4 son más grandes que los precipitados a pH 8. No obstante, esto se debe corroborar con una distribución de tamaños para los precipitados obtenidos.

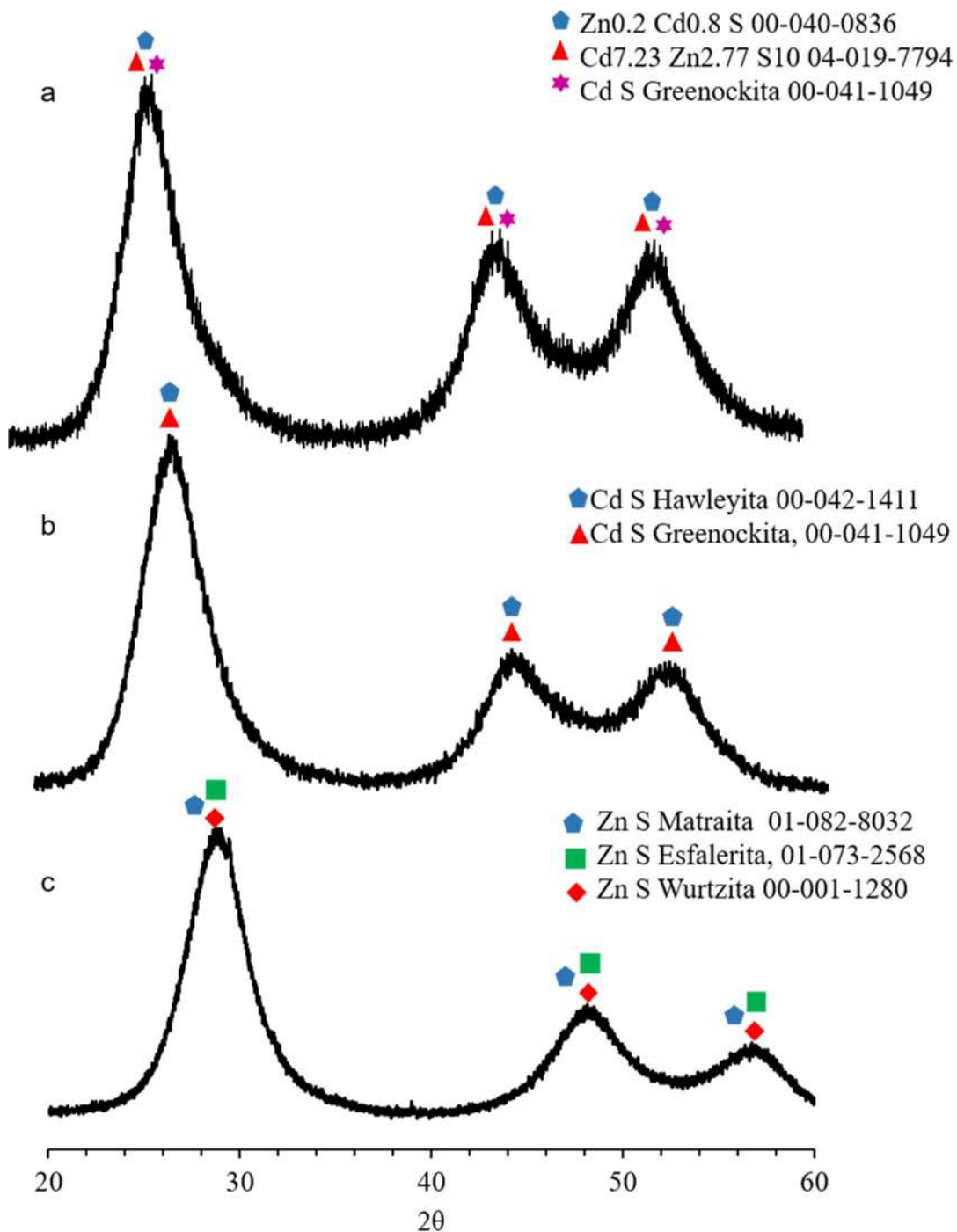


Figura 4.17 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 6 con cambio de condiciones. a) Cd-S-Zn, b) Cd-S, c) Zn-S

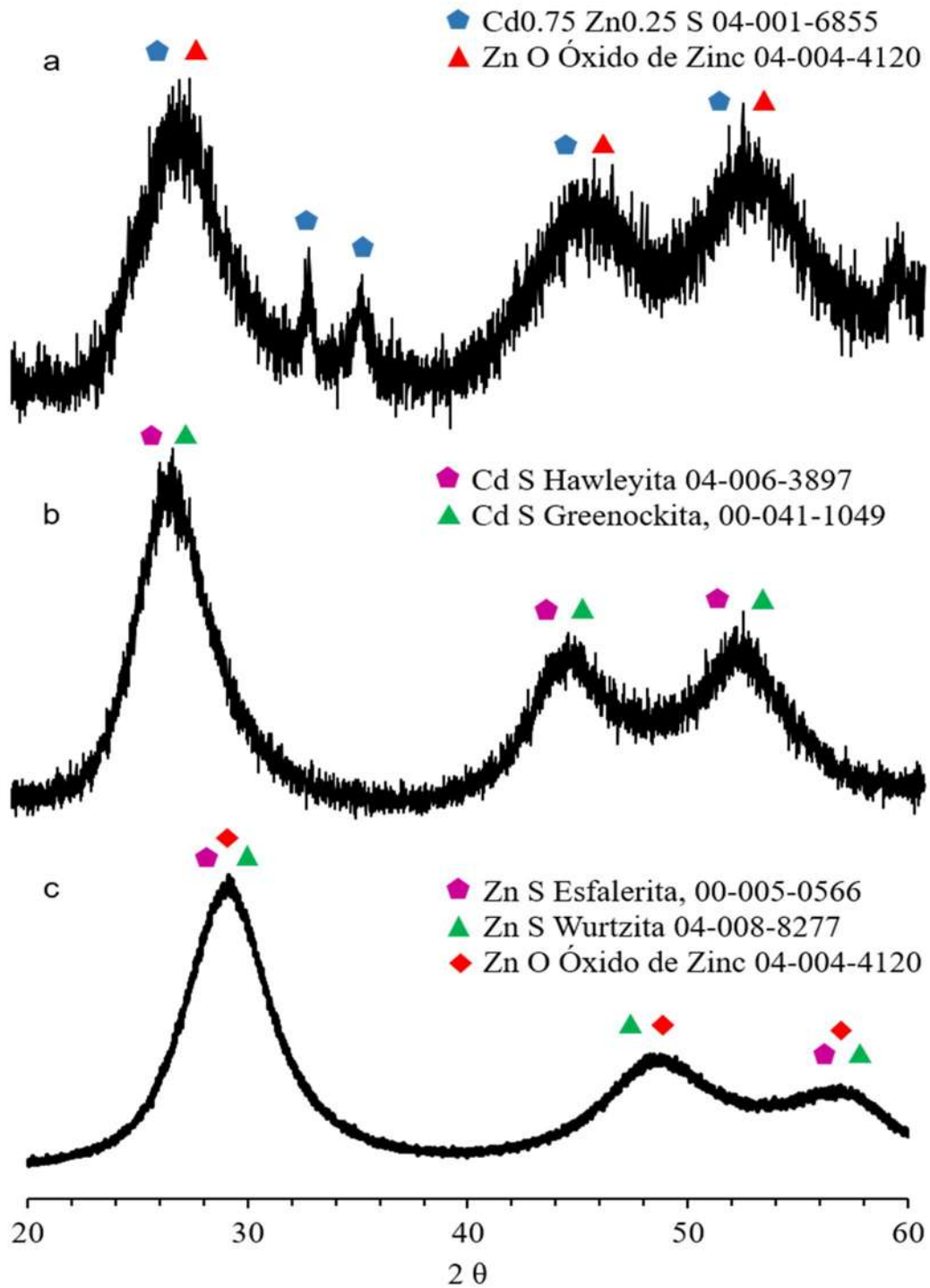


Figura 4.18 Difractograma del precipitado en la competencia de iones a pH 8 a) Cd-S-Zn, b) Cd-S, c) Zn-S.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

4.3.2.1 Efecto del pH

La Figura 4.19 muestra la micrografía del CdS obtenido a pH 5 y el análisis elemental obtenido por EDS. Para estos casos, los sólidos fueron analizados después del filtrado con membrana, razón por lo cual se aprecia el soporte poroso en las micrografías. La figura muestra que las partículas son irregulares y con diferencias notables en tamaños. En todos los puntos analizados por EDS la composición arrojó como elementos el S y Cd, lo que es consistente con el CdS obtenido del análisis realizado por DRX. Gharabaghi y col. [24] reportaron que la morfología del sulfuro de cadmio depende de la fuente de sulfuro que se utilice para la reacción de precipitación. Así para el uso de tioacetamida como fuente de sulfuro, los autores obtuvieron un CdS en forma de varillas. La morfología obtenida en este trabajo para el precipitado de CdS se asemeja a la reportada por Koumanakos y col. [8] quienes emplearon $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y obtuvieron una morfología irregular (ver Figura 2.12).

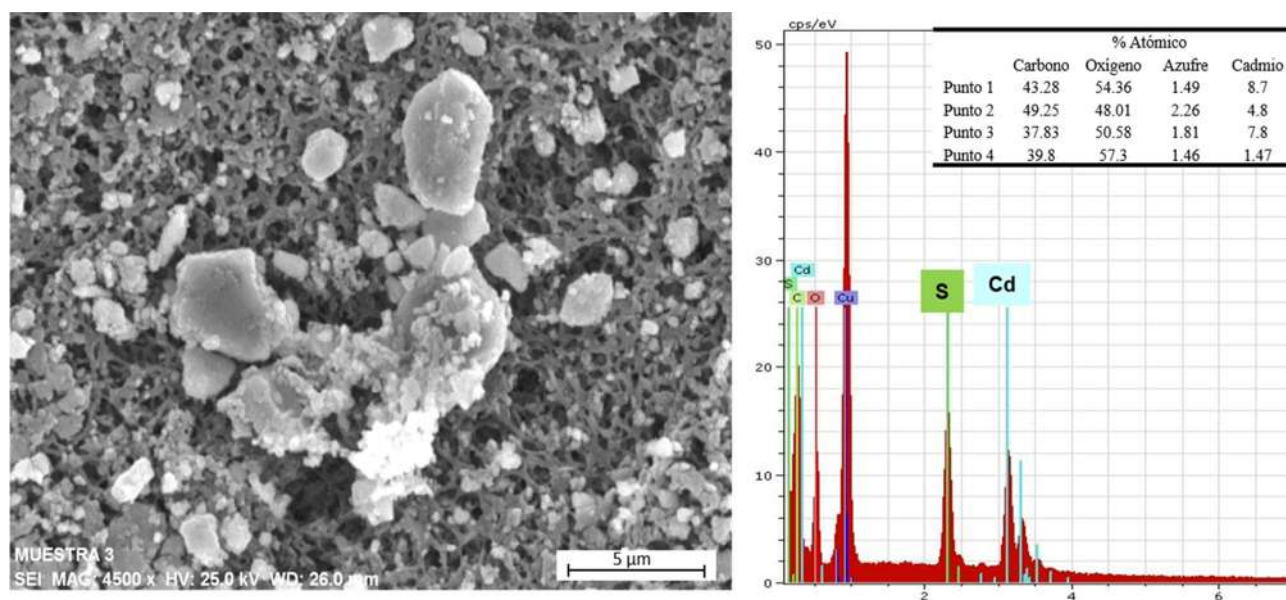


Figura 4.19 Micrografía y análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de Cd a pH 5 en 30 min.

La Figura 4.20 muestra las micrografías del ZnS junto con el análisis elemental y al igual que para Cd el análisis se hizo con la membrana de filtrado. En la figura se observa el precipitado con tamaños entre 10 y 20 μm , y se encuentran marcados los puntos en los cuales se hizo el estudio elemental. En los puntos 1, 2 y 4 hay la existencia de S y de Zn, lo que concuerda con el resultado obtenido por DRX mostrado en la Figura 4.14. En el punto 3 predomina la existencia de C y O, estos elementos forman parte de la composición de la membrana para filtrado (ésteres de celulosa). En cuanto a la forma y tamaño de las partículas, se puede ver que no hay uniformidad ya que se aprecia que las partículas forman aglomerados de tamaños variados y con forma irregular

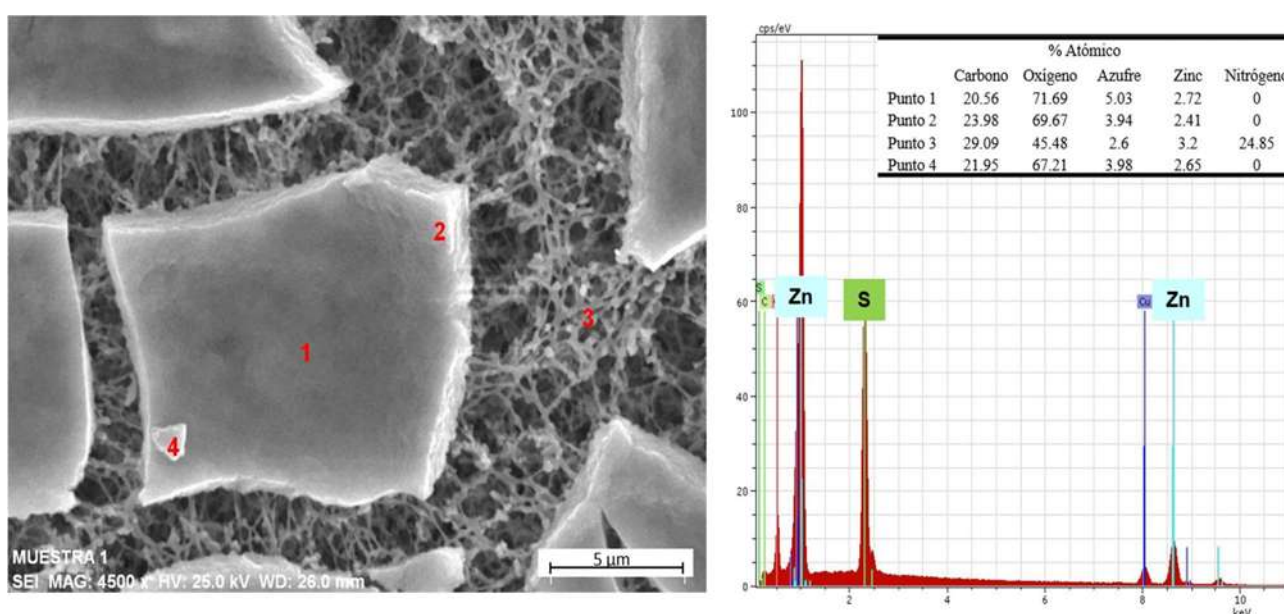


Figura 4.20 Micrografía y análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de Zn a pH 4 en 30 min.

La Figura 4.21 muestra el cambio del tamaño de partícula en función de pH para los precipitados de Cd. Como se observa, a pH 4 el tamaño es más pequeño comparado con pH 6. Cuando el pH es de 5.5 se observan sólidos de diversos tamaños y finalmente para un pH de precipitación de 8, es notable una capa de sólido sobre la membrana de filtración, sin distinguir claramente la forma y tamaño del precipitado.

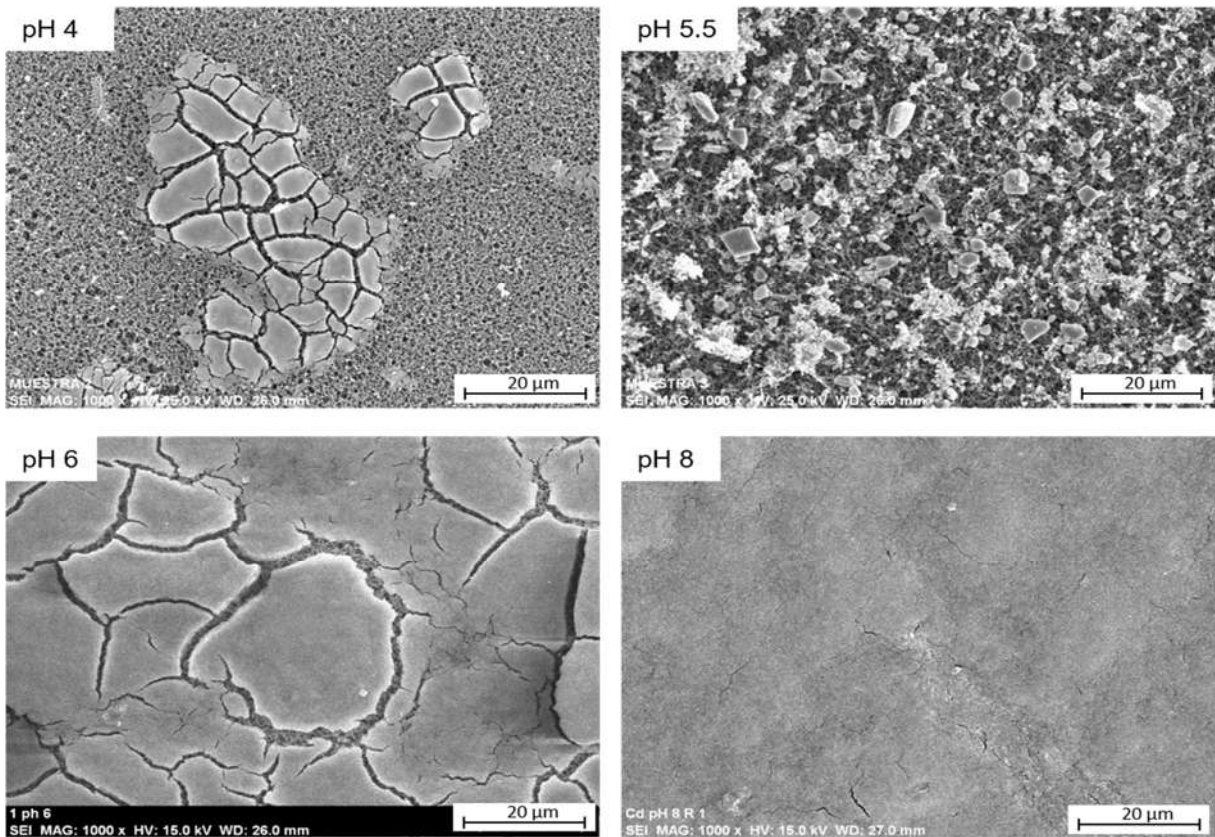


Figura 4.21 Micrografías de los precipitados de Cd a diferentes valores de pH.

Por otro lado, en la Figura 4.21 se presentan las micrografías de los precipitados de Zn obtenidos a diferentes valores de pH. En la figura se observa que las partículas se encuentran aglomeradas siendo apreciable que a pH 4 hay mayor cantidad de partículas, aunque de tamaño menor con respecto al pH 6 y pH 8. Así, tanto en la Figura 4.21 y 4.22 se puede notar que, al aumentar el pH, aumenta la cantidad de partículas precipitadas y el aglomerado que se forman es de mayor tamaño.

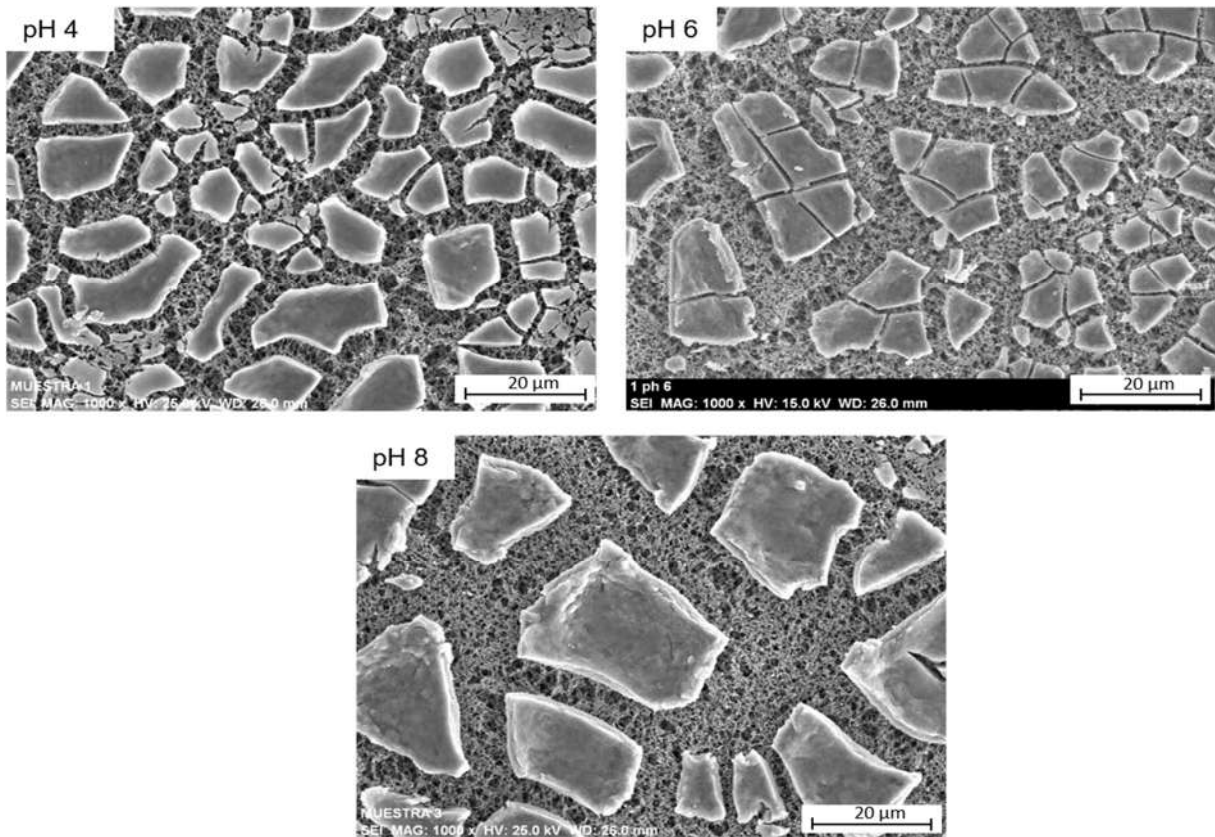


Figura 4.22 Micrografías de los precipitados de Zn a diferentes valores de pH.

4.3.2.2 Efecto de la relación molar M^{2+}/S^{2-} en la morfología de los precipitados.

La Figura 4.23 muestra las micrografías del precipitado del sulfuro de Cd en las diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} que fueron evaluadas. En las micrografías se observa que el precipitado en las relaciones 0.25, 1.0 y 1.5 presentan la misma forma, sin embargo, el precipitado obtenido en la relación 0.5 además de presentar la forma de las otras relaciones, también presenta pequeñas partículas con forma acicular. De acuerdo a la Figura 4.23 que corresponde al análisis elemental de la Figura 4.23 b), las agujas contienen Cd y S lo que corresponde al CdS. Este tipo de morfología es reportada por Simmons y col. [51] en presencia de surfactantes. Sin embargo, este experimento se realizó sin surfactantes.

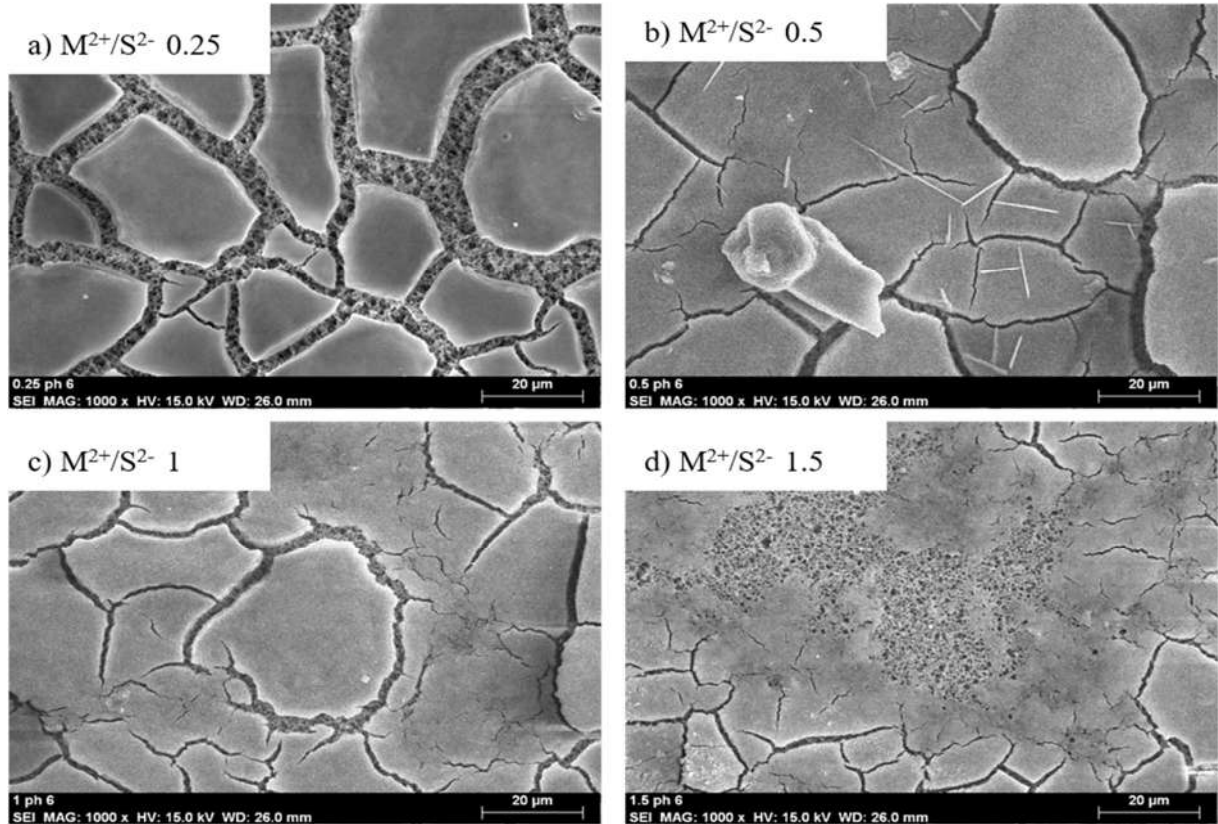


Figura 4.23 Micrografía del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 6 en 30 min y diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.

La caracterización morfológica de CdS reportada por Gharabaghi y col. [24], mostró que fue precipitado en forma de varilla con un tamaño del orden de micrómetros utilizando tioacetamida como agente precipitante, y la forma del precipitado obtenido se atribuye al tipo de agente precipitante. De acuerdo con lo encontrado en este trabajo, el agente precipitante tiene un efecto sobre la morfología del CdS que se relaciona con la concentración empleada.

Otro fenómeno observado en función de la concentración de sulfuro es el tamaño de la partícula. A relaciones molares bajas en M^{2+}/S^{2-} las partículas adquieren tamaños del orden de nanómetros y hay mayor cantidad (mayor precipitación), por lo que las partículas se aglomeran y al secarse a temperatura ambiente se fragmentan (Fig. 4.23 a). Cuando la relación molar es alta hay menor cantidad de partículas y el tamaño del aglomerado disminuye, haciendo que se fragmenten aún más durante en el proceso de secado. Esto se observa en la Figura 4.23 d) en donde la membrana de

filtrado es visible debido a la disminución del tamaño y la cantidad de partículas por la baja concentración de sulfuro.

La Figura 4.25 muestra las micrografías del precipitado del sulfuro de Zn en las diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} que fueron evaluadas. En las micrografías se observa que los precipitados tienen la misma forma y que corresponde al ZnS de acuerdo con análisis elemental de la Figura 4.26.

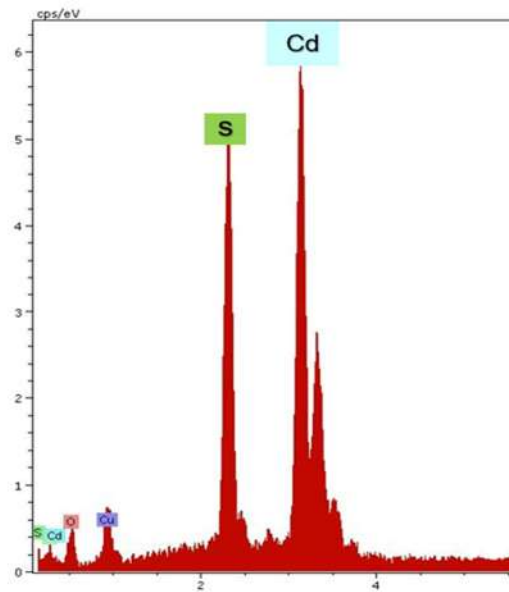


Figura 4.24 Análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 6 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.5.

También se observa que el sólido presenta diversos tamaños de aglomerados que van del orden de micrómetros y que al igual que el Cd, al disminuir la concentración de sulfuro, disminuye el tamaño de partícula haciendo más difícil la separación.

Esto concuerda con lo reportado por Mokone y col. [52] quienes encontraron que el tamaño de partícula está relacionado con la concentración del sulfuro y que al obtener partículas demasiado pequeñas, la disolución tiende a comportarse como una solución coloidal. Esto provoca que el sólido generado sea de difícil sedimentación y por lo tanto de difícil separación.

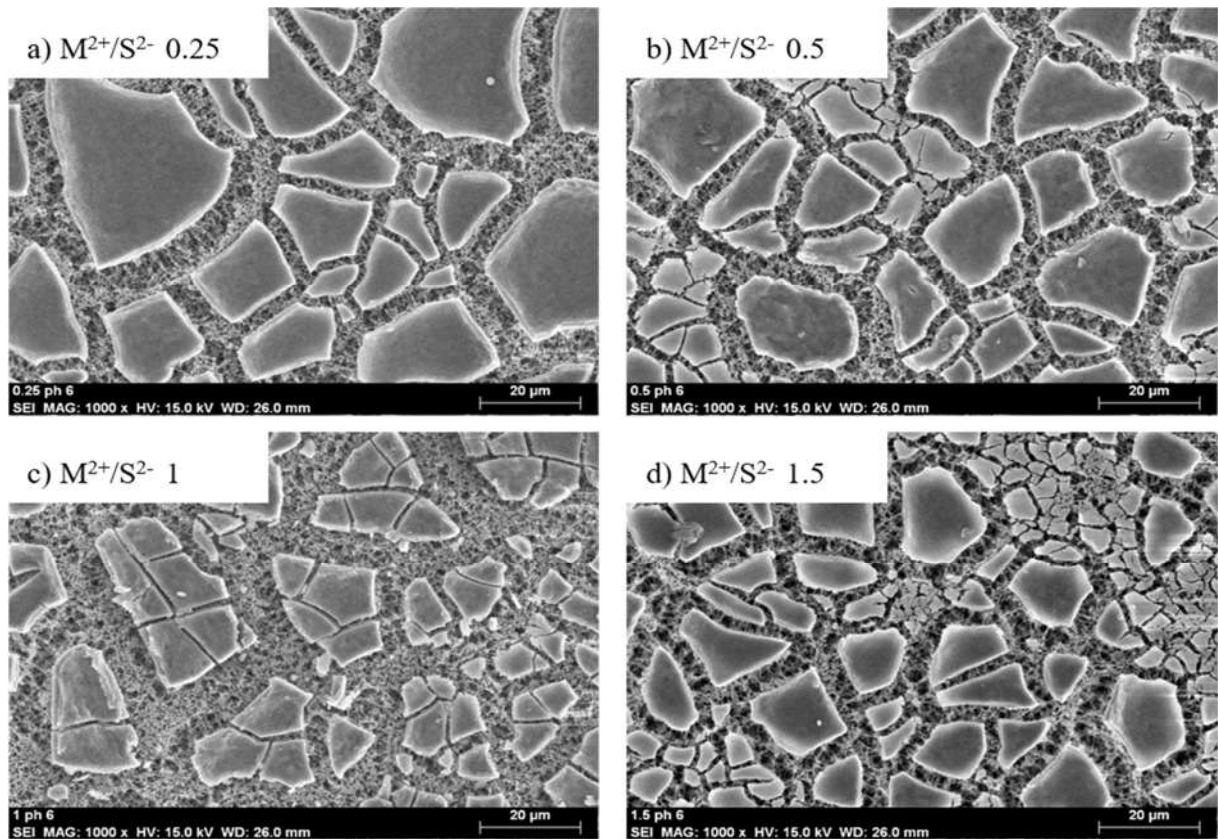


Figura 4.25 Micrografía del precipitado de sulfuro de zinc a pH 6 en 30 min diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.

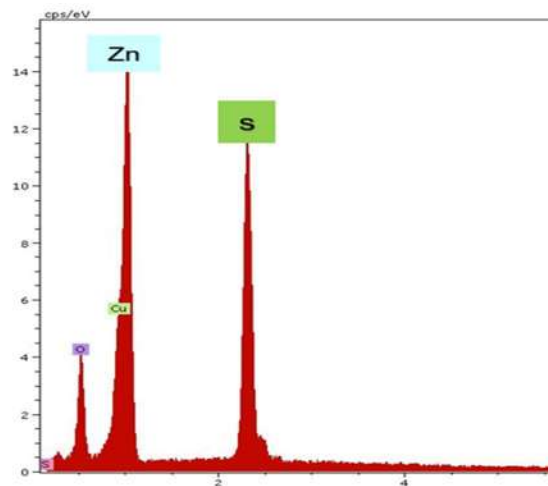


Figura 4.26 Análisis elemental (EDS) del precipitado de sulfuro de zinc a pH 6 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 1.5.

La Figura 4.27 muestra las micrografías del precipitado del sulfuro de Cd en las diferentes relaciones molares M^{2+}/S^{2-} evaluadas en un pH de 8. En las micrografías se observa que las relaciones de 0.25 y 1, el precipitado parece una sola capa arenosa en donde no se distingue el tamaño de partícula ni la forma. En las relaciones molares de 0.5 y 1.5 las partículas presentan las formas ya reportadas en los experimentos anteriores y de igual forma se presenta la disminución del sólido obtenido al incrementar la relación molar.

La Figura 4.28 muestra el análisis elemental de la Figura 4.27 y se observa la presencia de S y de Cd lo cual indica que el sólido obtenido podría identificarse como CdS.

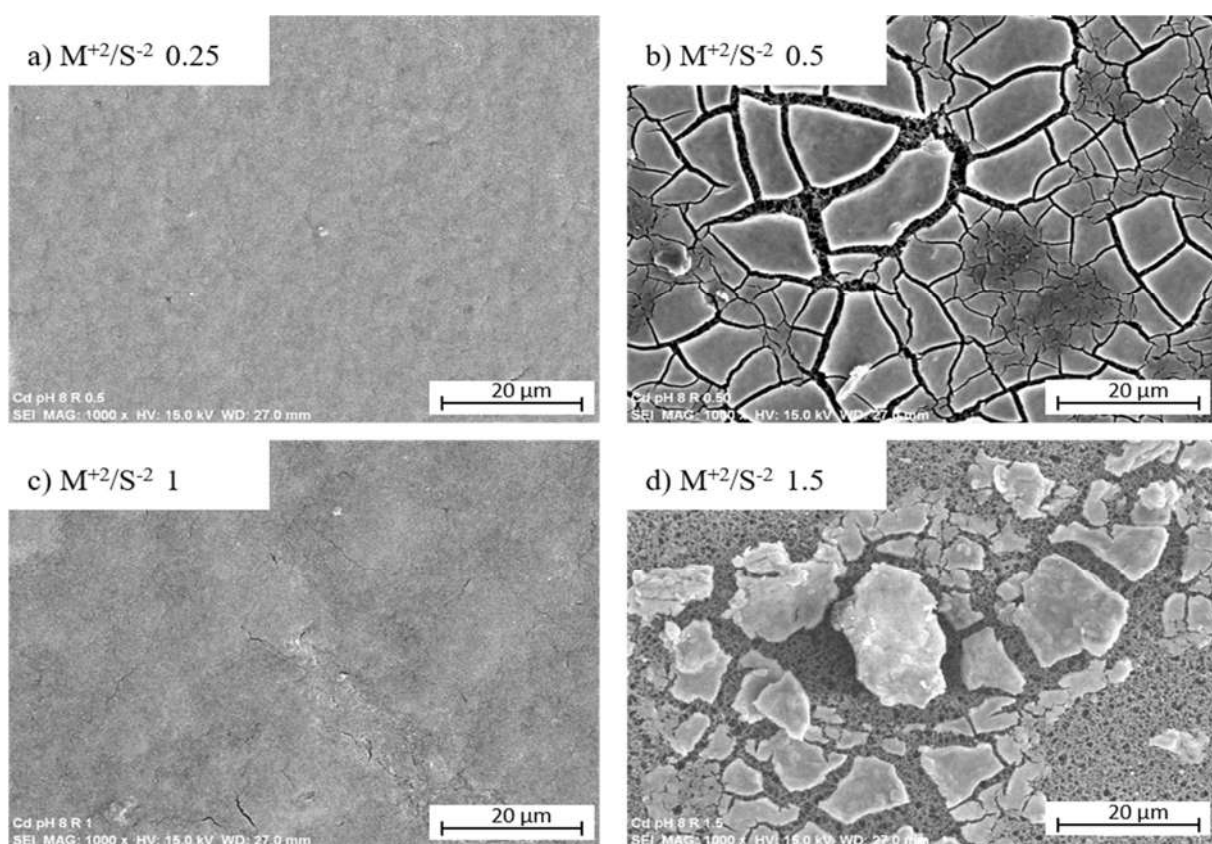


Figura 4.27 Micrografía del precipitado de sulfuro de cadmio a pH 8 en 30 min y diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5.

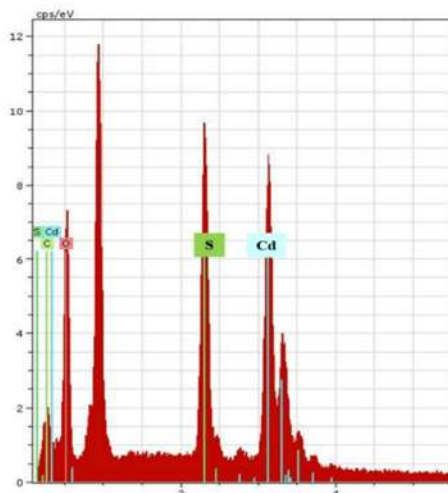


Figura 4.28 Análisis elemental (EDS) general del precipitado de sulfuro de Cadmio a pH 8 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.25.

La Figura 4.29 muestra las micrografías del sulfuro de zinc a diferentes relaciones molares evaluadas a un pH de 8. En las micrografías se observa que los sólidos presentan formas parecidas a las micrografías evaluadas a pH 6 y también se observa que el tamaño de partícula de los aglomerados disminuye al aumentar la relación molar y que la fragmentación es mayor cuando la cantidad del ion metálico es mayor, tal es el caso de la relación 1.5.

De acuerdo a la Figura 4.30 que muestran el análisis elemental de las micrografías de la Figura 4.29, el precipitado obtenido podría identificarse como ZnS, sin embargo, el análisis muestra la presencia de oxígeno, lo cual podría indicar que el sólido también contiene ZnO. Este resultado concuerda con lo obtenido por en difracción de rayos X, donde se indica la presencia de ZnO debido a que hubo la formación de hidróxidos durante la reacción.

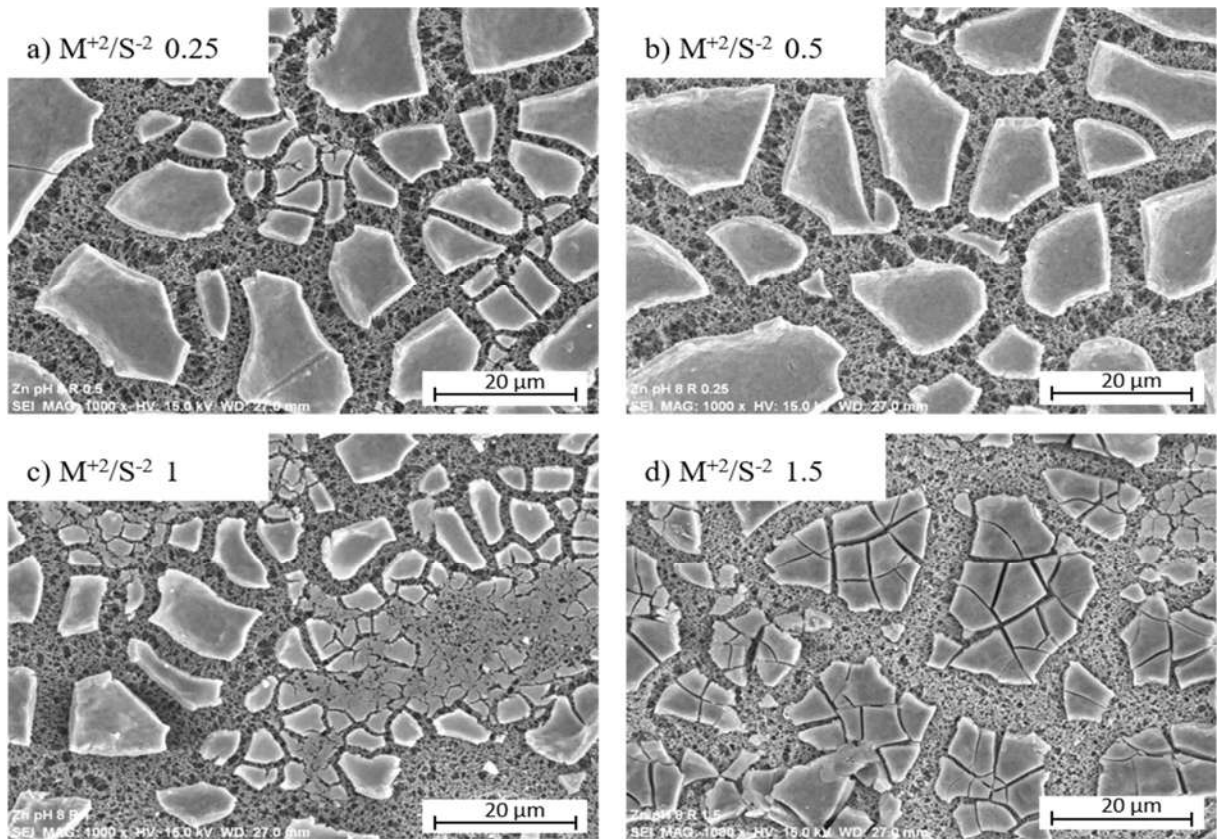


Figura 4.29 Micrografía del precipitado de sulfuro de zinc a pH 8 en 30 min y diferentes relaciones M^{2+}/S^{2-} . a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0. d) 1.5

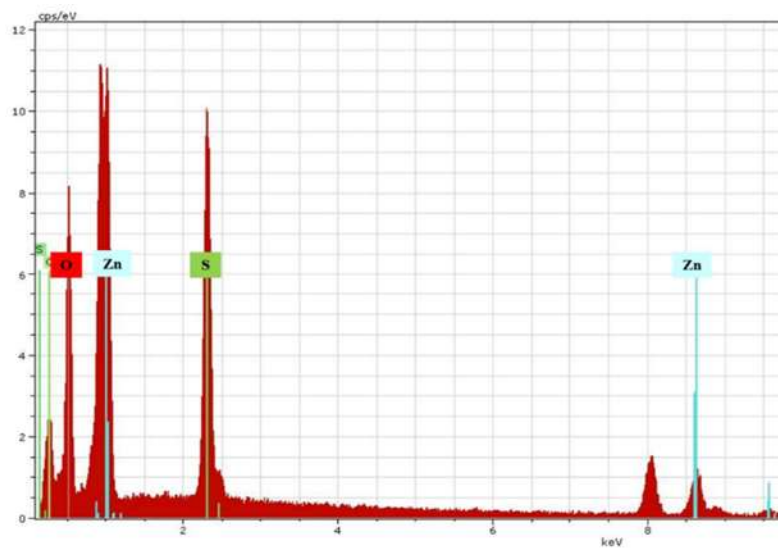


Figura 4.30 Análisis elemental (EDS) general del precipitado de sulfuro de zinc a pH 8 en 30 min y relación M^{2+}/S^{2-} 0.25.

4.3.2.3 Competencia de iones

Para la competencia de iones se hizo una comparación de micrografías entre el sólido obtenido individualmente y el sólido donde ambos metales estaban presentes. Los resultados fueron los siguientes.

En la Figura 4.31 muestra las micrografías de los sulfuros después de la precipitación. La Figura 4.31 a y b corresponde a las reacciones individuales, y la Figura 4.31 c corresponde a la reacción donde se encuentran ambos metales presentes.

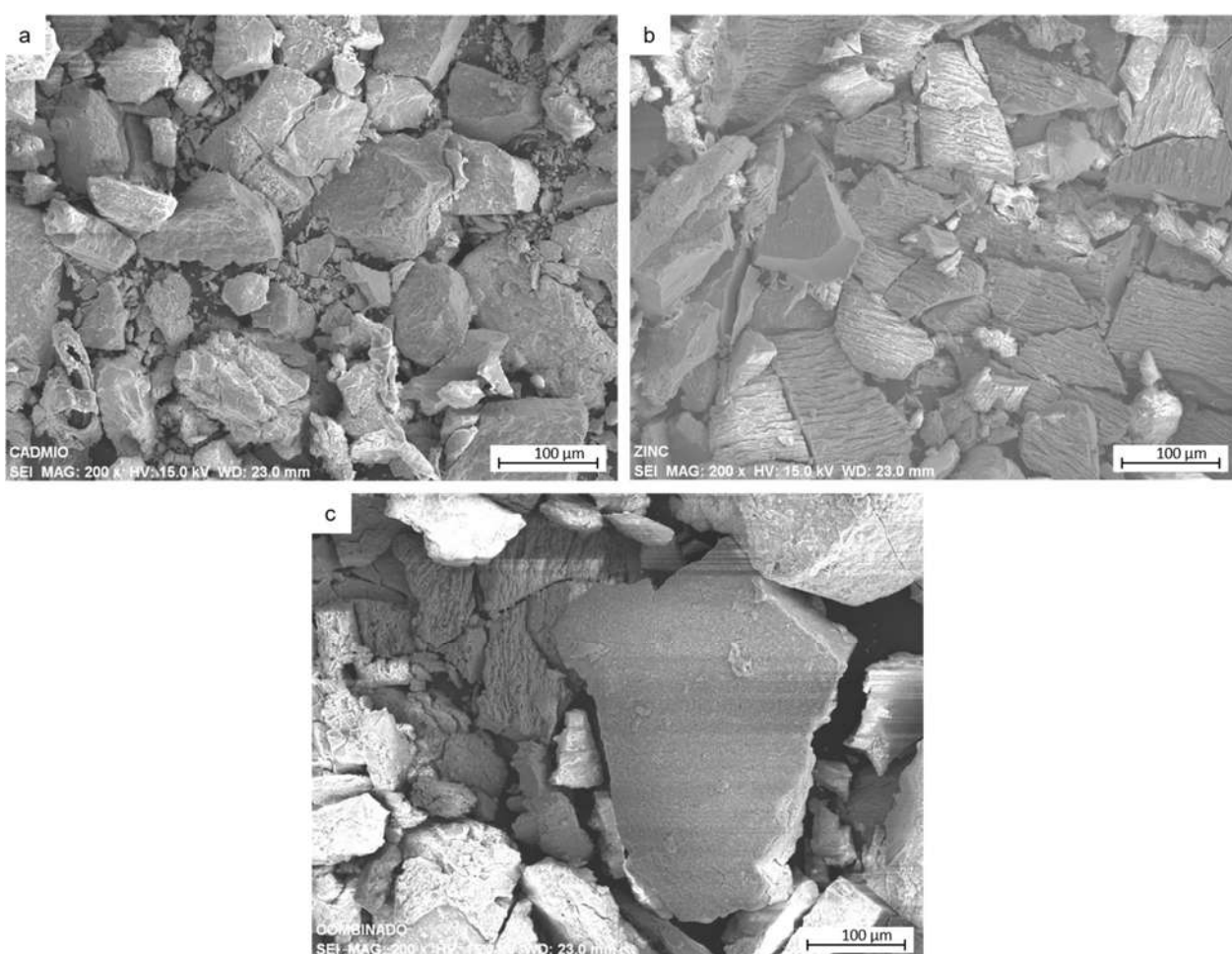


Figura 4.31 Micrografías de la competencia de iones a pH 6. a) sulfuro de Cd, b) sulfuro de Zn y c) sulfuro de Cd y Zn

De acuerdo con la literatura, las partículas más grandes corresponderían al CdS y las más pequeñas al ZnS, esto es por las ventajas que tienen el Cd sobre el sulfuro para formarse primero. Sin embargo, estas hipótesis no indican cual partícula corresponde al CdS o ZnS por lo que se necesita hacer un estudio que corrobore las hipótesis y que identifique a los sulfuros de manera correcta. Tomando en consideración el resultado que se obtuvo por difracción de rayos X de una fase combinada, se realizó un mapeo. La Figura 4.32 muestra el mapeo para los sulfuros en su forma individual y en su forma combinada. De acuerdo a la figura, se observa que hay homogeneidad en la muestra y confirma la formación de un sólido combinado ya que donde hay cadmio hay zinc, concordando así con los resultados de difracción.

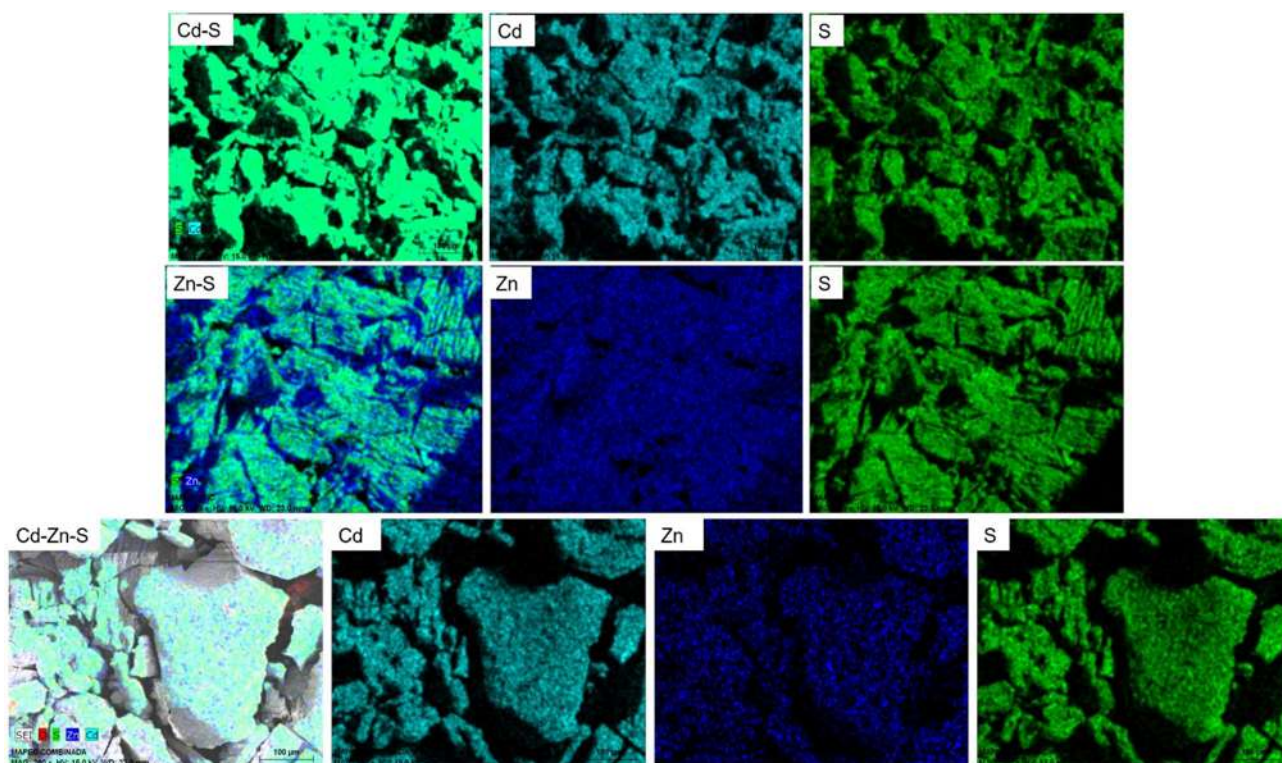


Figura 4.32 Mapeos de los sólidos obtenidos individuales y en combinación, a pH 6.

La Figura 4.33 muestra las micrografías de los sólidos obtenidos a pH 8, se hace la comparación de los metales individuales (Figura 4.33 a y b) y cuando ambos metales están presentes (Figura 4.33 c). Con el resultado obtenido en difracción del ZnO y por la presencia de la fase combinada, se realizó un mapeo.

La Figura 4.34 muestra los mapeos de los experimentos llevados a cabo en forma individual, es decir para cada metal. En la figura se observa que hay homogeneidad en entre los elementos, donde hay metal hay sulfuro y la presencia de oxígeno en la precipitación de zinc.

La Figura 4.35 muestra el mapeo para la mezcla binaria en donde se observa la homogeneidad de los elementos S, Cd y Zn, y de nuevo la presencia de oxígeno, el cual indica posiblemente hubo la formación de hidróxidos.

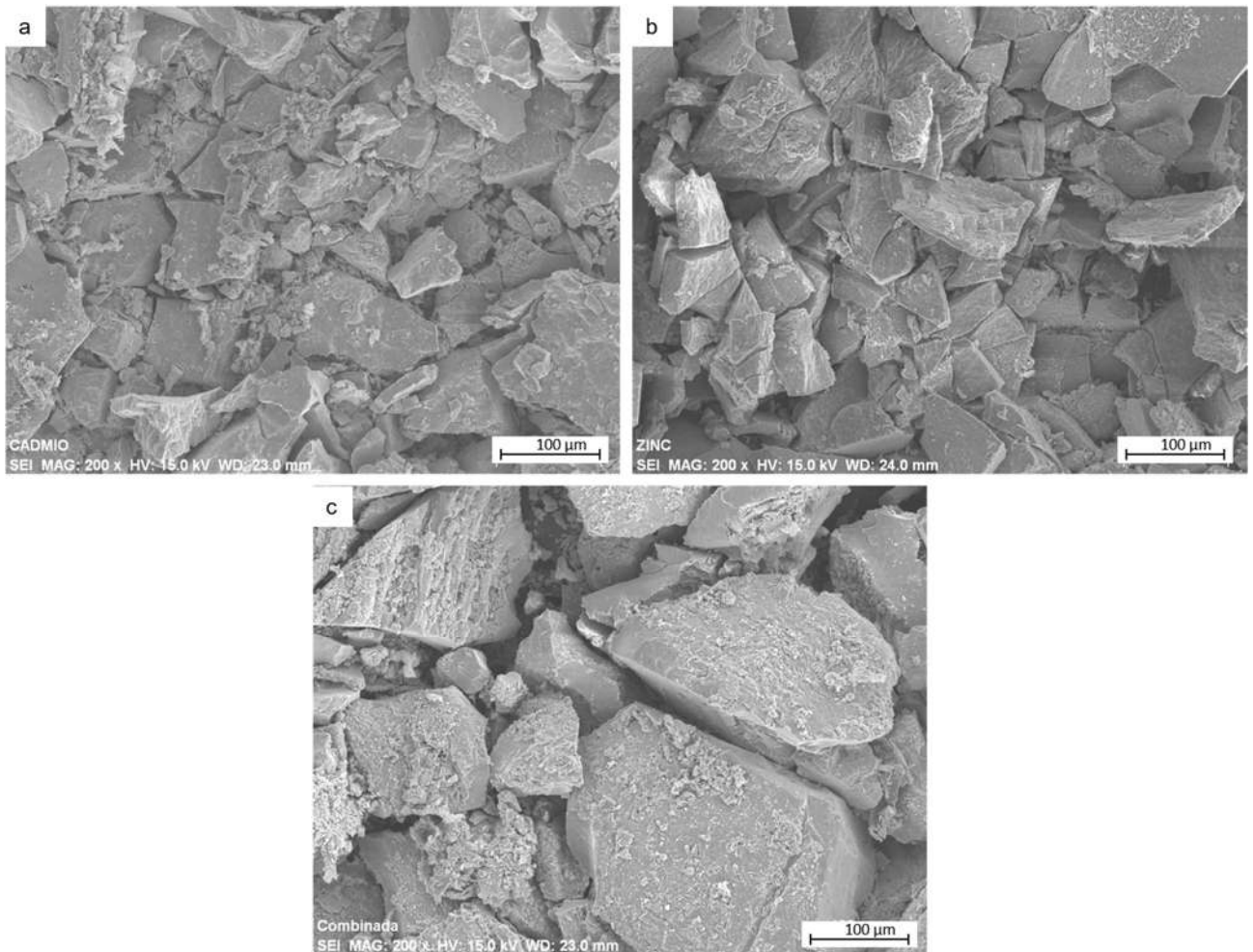


Figura 4.33 Micrografías de la competencia de iones a pH 8. a) sulfuro de Cd, b) sulfuro de Zn y c) sulfuro de Cd y Zn

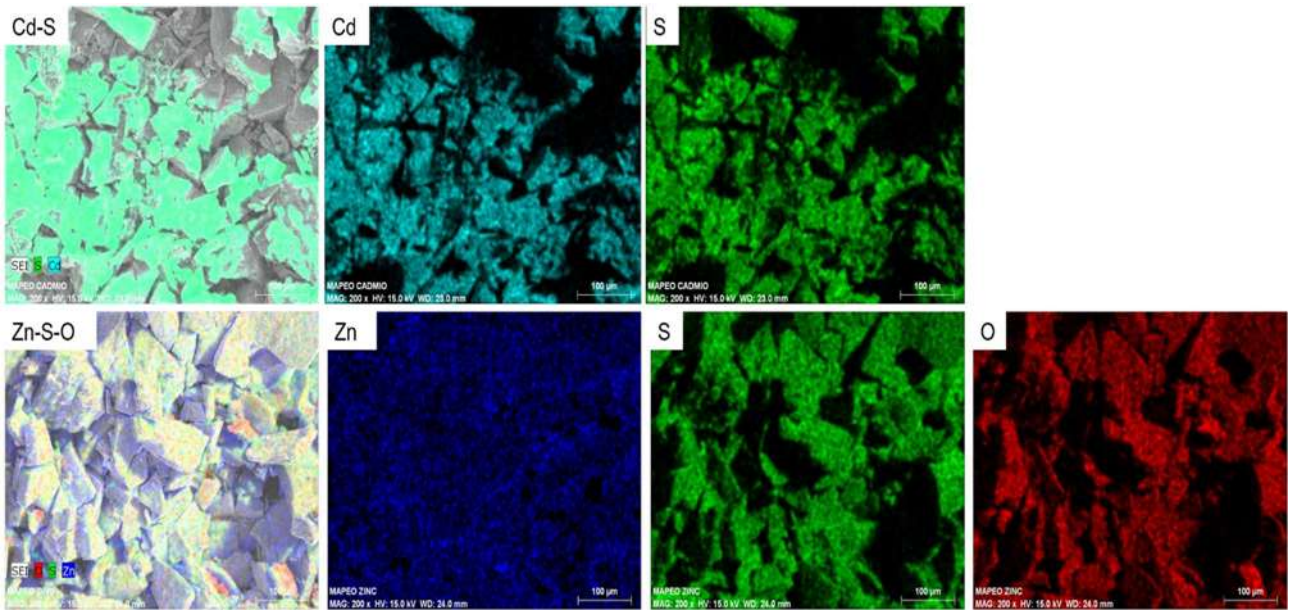


Figura 4.34 Mapeos de los sólidos obtenidos individualmente a pH 8.

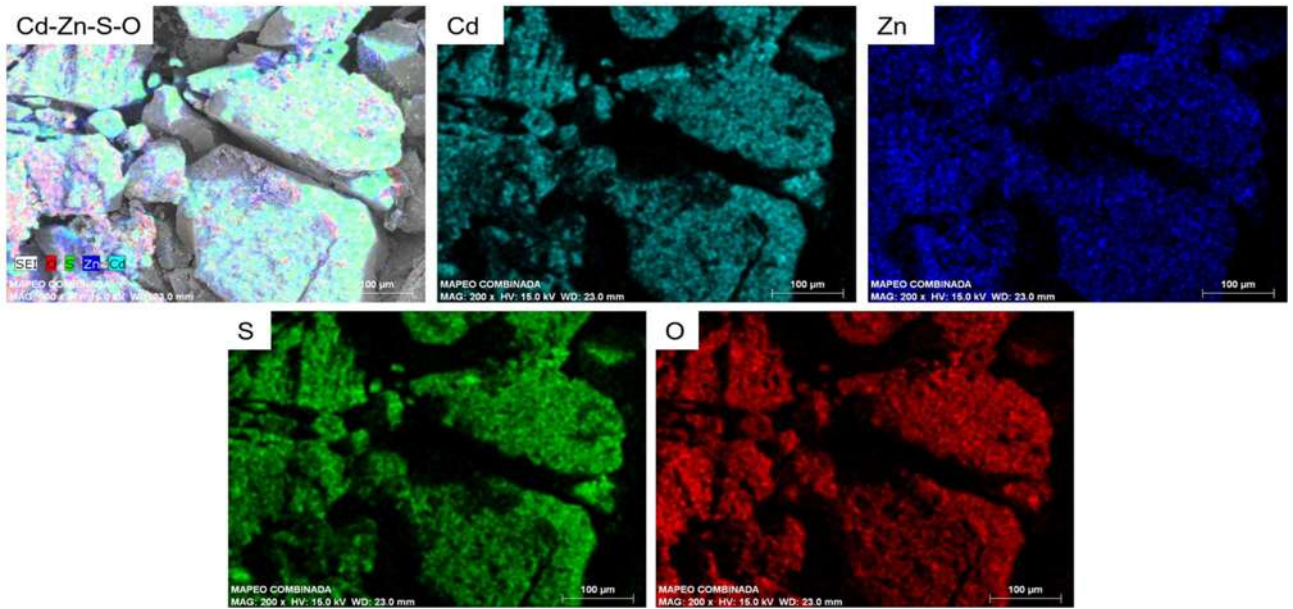


Figura 4.35 Mapeos de los sólidos obtenidos en mezcla binaria a pH 8.

4.4 Discusión General

Los resultados obtenidos han mostrado que la precipitación de sulfuros metálicos se logra con buena eficiencia obteniendo condiciones en las que se favorece la precipitación exclusiva de los sulfuros sin la co-precipitación de hidróxidos. Sin embargo, otro aspecto importante es el contexto ambiental relacionado con la toxicidad de los iones metálicos como fue discutido en la Sección 2.1. La Tabla 4.5 muestra los límites máximos permitidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 [7] para efluentes. De acuerdo con esta norma, las concentraciones remanentes obtenidas en este proyecto de investigación, para el caso del Zn están dentro de las permitidas por la norma cumpliendo tanto para uso urbano (<10 ppm) como para la descarga de efluentes (<6 ppm). Respecto al Cd, las concentraciones remanentes obtenidas son superiores a las marcadas por la norma. Debido a la toxicidad de este metal pesado, la norma antes mencionada es una de las más estrictas para la descarga de efluentes, seguida solo por Hg en cuanto a toxicidad. No obstante, es importante mencionar que las condiciones evaluadas en este proyecto requieren de solo una etapa para lograr la precipitación, por lo que resulta ser una alternativa viable para la separación de metales pesados como Cd y Zn. Así para lograr los niveles de concentración requeridos, se propone la precipitación en dos etapas, lo que mejorará el rendimiento de precipitación, así como permitirá alcanzar los niveles permitidos para la norma.

Tabla 4.5 Concentraciones máximas permitidas para la descarga de aguas residuales [7].

Ion Metálico	Uso urbano (ppm)	Descarga de efluentes (ppm)
Cadmio	0.1	0.5
Zinc	10	6

Por otro lado, los sulfuros metálicos han adquirido aplicaciones en muchos campos industriales debido a que cuentan con atractivas propiedades físicas y químicas tales como características catalíticas, eléctricas, magnéticas y ópticas; así como atractivas propiedades tales como transmisión óptica, características foto-electrónicas y termoeléctricas. Estas propiedades son utilizadas para uso de catálisis, fabricación de baterías, conductores y cátodos para baterías y capacitores de alta

densidad de energía [41]. Específicamente la fase $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ ha sido utilizada por investigadores para evaluar su función como fotocatalizador de H_2 bajo irradiación de luz visible de 420 nm y para la degradación de Rodamina B [53]. Con lo anterior, la obtención de CdS y ZnS sin la co-precipitación de los hidróxidos y la fase combinada ($Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$) como la obtenida en este trabajo, da pauta para la generación de un producto de aplicación industrial, por lo que una caracterización posterior de los precipitados resulta de gran relevancia.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y discutidos, las conclusiones para este trabajo de investigación son las siguientes:

- Se logró la precipitación de los sulfuros de Cd y Zn encontrando que la eficiencia de la reacción de precipitación de sulfuros metálicos se ve afectada por parámetros como pH, tiempo y la relación M^{+2}/S^{2-} . Las condiciones establecidas dan pauta para ser evaluadas en un efluente simulado que permita la recuperación de estos iones metálicos en efluentes de la industria minera si la co-precipitación de hidróxidos.
- Al aumentar el pH, aumenta el porcentaje de eficiencia, alcanzando hasta 99% de eficiencia. Sin embargo, a pH superiores (pH 8) se da la formación de hidróxidos para el caso del Zn. Por lo que, el pH seleccionado para la precipitación de ambos metales fue de 6.
- En el tiempo, la mayor eficiencia se da a los 10 minutos, esto indica que la reacción es de cinética rápida. Se consideró que 30 minutos es el tiempo apropiado para asegurar la reacción completa y eficiencias altas (90%).
- La relación M^{+2}/S^{2-} tiene influencia sobre la morfología y el tamaño del sólido obtenido, así como en la eficiencia de la reacción. En relaciones pequeñas, la eficiencia es mayor. Se tomó la relación M^{+2}/S^{2-} de 1 en la cual se asegura buenas eficiencias para ambos metales.
- La precipitación de cadmio se mejora en presencia de zinc, caso contrario al zinc que se disminuye con la presencia de cadmio que puede ser debido por el valor de solubilidad (k_{ps}) y el radio iónico.
- Por DRX los sólidos obtenidos fueron identificados como ZnS (esfalerita y matraita) y CdS (greenockita y hawleyita) y en la competencia de iones se obtuvo una fase combinada con los tres elementos. Para la confirmación de la formación de hidróxidos, se hizo la identificación como ZnO.
- A partir de MEB se observó que los precipitados son de formar irregular con tamaño inferior a 10 μm . los elementos estan distribuidos homogéneamente en el sólido y la presencia de oxígeno confirma la presencia de hidróxidos

5.1 Recomendaciones y trabajo futuro

Dentro de las recomendaciones para esta línea de investigación se mencionan las siguientes:

Un estudio termodinámico completo que permita mostrar la preferencia en la formación de las fases de los sulfuros precipitados encontrados en este trabajo.

También se sugiere la realización de mediciones de potencial zeta (ζ) lo que podría apoyar para la caracterización de especies precipitadas e identificar el punto isoeléctrico el cual ofrecería información del fenómeno de aumento de tamaño de partícula o su aglomeración debido a la atracción de las mismas.

Se hace la recomendación de evaluar de las condiciones tomadas como óptimas en un efluente simulado y un efluente real para analizar el comportamiento de la reacción en presencia de más iones, la influencia sobre los sólidos precipitados y la selectividad de la precipitación química para la obtención de los sulfuros de cadmio y zinc.

Por otra parte, dado el interés de los sulfuros metálicos por sus áreas de aplicación se puede completar la evaluación de propiedades físicas y químicas que permitan identificar cuál es su potencial como producto de uso industrial.

REFERENCIAS

- [1] Charerntanyarak L. *Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology.* 39(10-11), 135, 1999.
- [2] Manahan S E. *Environmental Chemistry.* Seventh. United States of America. 2000.
- [3] Huisman J L, Schouten G, Schultz C. *Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. Hydrometallurgy.* 83(1), 106-113, 2006.
- [4] Fu F, Wang Q. *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management.* 92(3), 407-418, 2011.
- [5] Lewis A E. *Review of metal sulphide precipitation. Hydrometallurgy.* 104(2), 222-234, 2010.
- [6] Kocaoba S, Akcin G. *Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions. Desalination.* 180(1), 151-156, 2005.
- [7] Mexicana N O, NOM-001-SEMARNAT-1996. Los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. 1996.
- [8] Koumanakos E, Dalas E, Koutsoukos P G. *The precipitation of cadmium sulphide in aqueous solutions Chem. Soc. Faraday Trans.* 186(6), 973-977, 1990.
- [9] Pan D, Jiang S, An L, Jiang B. *Controllable Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse CdS Nanocrystals by a Two-Phase Approach under Mild Conditions. Advanced Materials.* 16(12), 982-985, 2004.
- [10] Naidu G, Ryu S, Thiruvengkatachari R, Choi Y, Jeong S, Vigneswaran S. *A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. Environmental Pollution.* 247, 1110-1124, 2019.
- [11] Park I, Tabelin C B, Jeon S, Li X, Seno K, Ito M, Hiroyoshi N. *A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere.* 219, 588-606, 2019.
- [12] Hallberg K. *New perspectives in acid mine drainage microbiology. Hydrometallurgy.* 104(3-4), 448-453, 2010.
- [13] Akcil A, Koldas S. *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production.* 14(12), 1139-1145, 2006.

- [14] Gaikwad R W, Gupta D. *Review on Removal of Heavy Metals From Acid Mine*. **Applied Ecology and Environmental Research**. 6(3), 81-98, 2008.
- [15] Kefeni K K, Msagati T a M, Mamba B B. *Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review*. **Journal of Cleaner Production**. 151, 475-493, 2017.
- [16] Gazea B, Adam K, Kontopoulos A. *A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage*. **Minerals Engineering**. 9(1), 23-42, 1996.
- [17] DąBrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E. *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method*. **Chemosphere**. 56(2), 91-106, 2004.
- [18] Yan X, Chai L, Li Q, Ye L, Yang B, Wang Q. *Abiological Granular Sludge Formation Benefit for Heavy Metal Wastewater Treatment Using Sulfide Precipitation*. **CLEAN – Soil, Air, Water**. 45(4), 1500730, 2016.
- [19] Rubio J, Souza M L, Smith R W. *Overview of flotation as a wastewater treatment technique*. **Minerals Engineering**. 15(3), 139-155, 2002.
- [20] Macingova E, Luptakova A. *Recovery of metals from acid mine drainage*. **Chemical Engineering**. 2012.
- [21] Kalin M, Fyson A, Wheeler W N. *The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage*. **Science of The Total Environment**. 366(2), 395-408, 2006.
- [22] Simate G S, Ndlovu S. *Acid mine drainage: Challenges and opportunities*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 2(3), 1785-1803, 2014.
- [23] Bhattacharyya D, Jumawan Jr A, Grieves R. *Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation*. **Separation Science and Technology**. 14(5), 441-452, 1979.
- [24] Gharabaghi M, Irannajad M, Azadmehr A R. *Selective Precipitation of heavy metals from acidic polymetallic aqueous solution by thioacetamide*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 51(1), 954-963, 2012.
- [25] Hedrich S, Johnson D A. *Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors*. **Environmental Science & Technology**. 48(1), 12206-12212, 2014.

- [26] Veeken A, Akoto L, Hulshoff Pol L W, Weijma J. *Control of the sulfide (S²⁻) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor*. **Water Research**. 37(15), 3709-3717, 2003.
- [27] Mokone T P, Van Hille R P, Lewis A E. *Metal sulphides from wastewater: Assessing the impact of supersaturation control strategies*. **Water Research**. 46(7), 2088-2100, 2012.
- [28] Veeken A H M, Rulkens W. *Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters*. 2003.
- [29] Ye M, Li G, Yan P, Ren J, Zheng L, Han D, Sun S, Huang S, Zhong Y. *Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation*. **Chemosphere**. 185, 1189-1196, 2017.
- [30] Bhattacharyya D, Jr. A B J, Grieves R B. *Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation* **Separation Science and Technology**. 14(5), 441-452, 1979.
- [31] Mokone T P, Van Hille R P, Lewis A E. *Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation*. **Journal of Colloid and Interface Science**. 351(1), 10-18, 2010.
- [32] Sampaio R M M, Timmers R A, Kocks N, André V, Duarte M T, Van Hullebusch E D, Farges F, Lens P N L. *Zn-Ni sulfide selective precipitation: The role of supersaturation*. **Separation and Purification Technology**. 74(1), 108-118, 2010.
- [33] Al-Tarazi M, Heesink A B M, Azzam M O J, Yahya S A, Versteeg G F. *Crystallization kinetics of ZnS precipitation; an experimental study using the mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method*. **Crystal Research and Technology**. 39(8), 675-685, 2004.
- [34] Esposito G, Veeken A, Weijma J, Lens P N L. *Use of biogenic sulfide for ZnS precipitation*. **Separation and Purification Technology**. 51(1), 31-39, 2006.
- [35] Ku Y, Chen T S. *A study on the kinetics of zinc removal from solution by sulfide precipitation*. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**. 13(5), 555-563, 1990.
- [36] Oktaybaş C, Acma E, Arslan C, Addemir O. *Kinetics of copper precipitation by H₂S from sulfate solutions*. **Hydrometallurgy**. 35(1), 129-137, 1994.
- [37] Puigdomenech I. *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software* KTH Royal Institute of Technology. 2015.
- [38] Castellan G W. *Fisicoquímica* Segunda edición. México. 1998.

- [39] Deore S, Navrotsky A. *Oxide melt solution calorimetry of sulfides: Enthalpy of formation of sphalerite, galena, greenockite, and hawleyite*. **American Mineralogist**. 91(2-3), 400-403, 2006.
- [40] Lewis A, Swartbooi A. *Factors affecting metal removal in mixed sulfide precipitation*. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**. 29(2), 277-280, 2006.
- [41] Hong T, Wei Y, Li L, Mumford K A, Stevens G W. *An investigation into the precipitation of copper sulfide from acidic sulfate solutions*. **Hydrometallurgy**. 192, 105288, 2020.
- [42] Ahlburg H, Caines R. *Cubic cadmium sulfide*. **The Journal of Physical Chemistry**. 66(1), 185-186, 1962.
- [43] Harkins W D, Hall R. *The periodic system and the properties of the element. (Fifth paper on atomic structure)*. **Journal of the American Chemical Society**. 38(2), 169-221, 1916.
- [44] Chatterjee A, Schiewer S. *Effect of competing cations (Pb, Cd, Zn, and Ca) in fixed-bed column biosorption and desorption from citrus peels*. **Water, Air, & Soil Pollution**. 225(2), 1854, 2014.
- [45] Raymond C, Kenneth W. *Química general*. **Editorial Mc Graw Hill.. México**. 2010.
- [46] Meng X M, Liu J, Jiang Y, Chen W W, Lee C S, Bello I, Lee S T. *Structure- and size-controlled ultrafine ZnS nanowires*. **Chemical Physics Letters**. 382(3), 434-438, 2003.
- [47] Babedi L, Von Der Heyden B P, Neethling P H, Tadie M. *The effect of Cd- substitution on the Raman vibrational characteristics of sphalerite*. **Vibrational Spectroscopy**. 105, 102968, 2019.
- [48] Nitta E, Kimata M, Hoshino M, Echigo T, Hamasaki S, Nishida N, Shimizu M, Akasaka T. *Crystal chemistry of ZnS minerals formed as high-temperature volcanic sublimates: matraite identical with sphalerite*. **Journal of mineralogical and petrological sciences**. 103(2), 145-151, 2008.
- [49] Duchoslav J, Steinberger R, Arndt M, Stifter D. *XPS study of zinc hydroxide as a potential corrosion product of zinc: Rapid X-ray induced conversion into zinc oxide*. **Corrosion Science**. 82, 356-361, 2014.
- [50] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction*. 1956.
- [51] Simmons B A, Li S, John V T, Mcpherson G L, Bose A, Zhou W, He J. *Morphology of CdS nanocrystals synthesized in a mixed surfactant system*. **Nano Letters**. 2(4), 263-268, 2002.

- [52] Mokone T P, Lewis A E, Van Hille R P. *Effect of post-precipitation conditions on surface properties of colloidal metal sulphide precipitates*. **Hydrometallurgy**. 119-120, 55-66, 2012.
- [53] Yin L, Zhang F, Feng L, Huang J, Kong X, Zhang H, Li H, Wang X. *Constructing 3D hierarchical Zn_{0.2}Cd_{0.8}S microspheres for the improved visible-light-driven photocatalytic performance*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 44(43), 23868-23879, 2019.