

## II.1-OXIDACIÓN SUPERFICIAL DEL ZnS DURANTE LA MOLIENDA

Geovany Hernández M.<sup>a</sup>, Martín Reyes P.<sup>a\*</sup>, Elia Palácios B.<sup>b</sup>, Ramiro Escudero G.c, Miguel Pérez L.<sup>a</sup>, Francisco Raúl Barrientos H.<sup>a</sup>, & Laura Angeles Palazuelos<sup>a</sup>

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

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

<sup>c</sup> Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

\* Autor de correspondencia: [mreyes@uaeh.edu.mx](mailto:mreyes@uaeh.edu.mx)

### RESUMEN

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

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

### ABSTRACT

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

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

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

## 1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

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

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

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

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

**Tabla 1.** Composición química del mineral de esfalerita.

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

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

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

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

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

#### 3.1 Físicoquímica de la pulpa de molienda

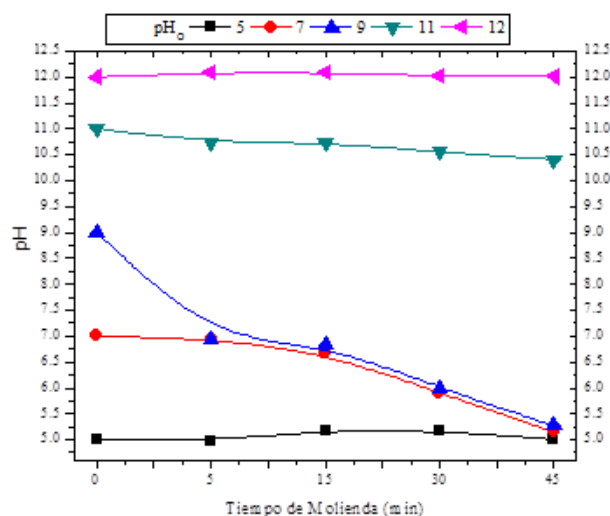
La muestra de pulpa mineral de esfalerita obtenida en cada tiempo de molienda autógena en molino inerte, se caracterizó respecto a sus propiedades fisicoquímicas más significativas, tal como el pH, conductividad eléctrica ( $\kappa$ )  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , potencial oxido reducción (ORP)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

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

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

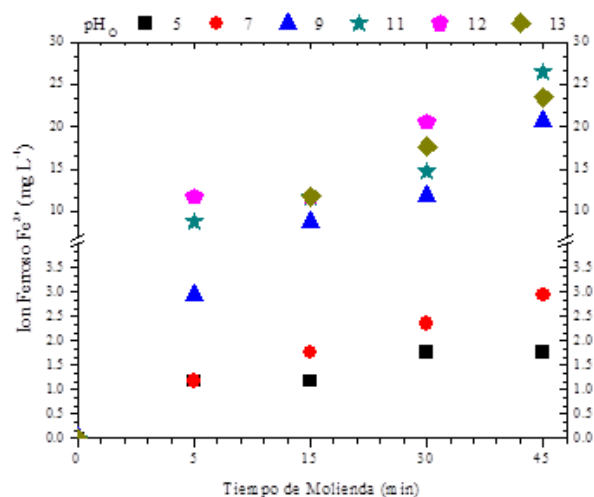
Se tiene que a pH inicial 11, el consumo de iones  $\text{OH}^-$  es más abundante respecto al resto de valores de pH estudiado quedando al final del tiempo de molienda (45 min) una pulpa con un pH de 10.3. Los iones  $\text{OH}^-$  de la solución son rápidamente consumidos por la superficie de la esfalerita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

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



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

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

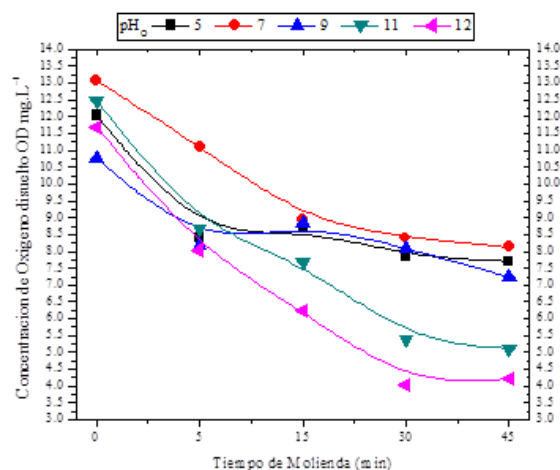


**Figura 2.** Concentración de ion ferroso  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) vs. Tiempo de molienda de esfalerita en molino inerte.

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

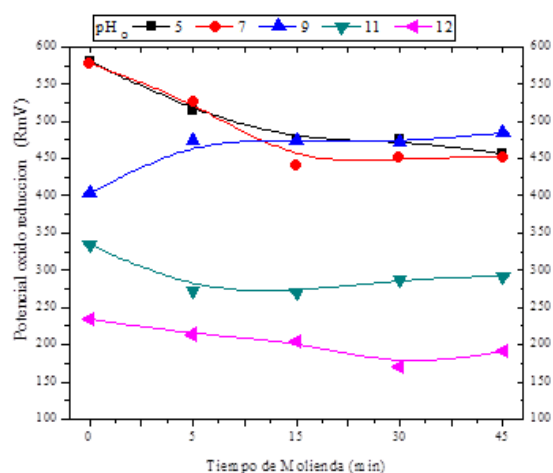
durante la molienda de esfalerita, conduce a la disminución del valor positivo del potencial de óxido – reducción (ORP).

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



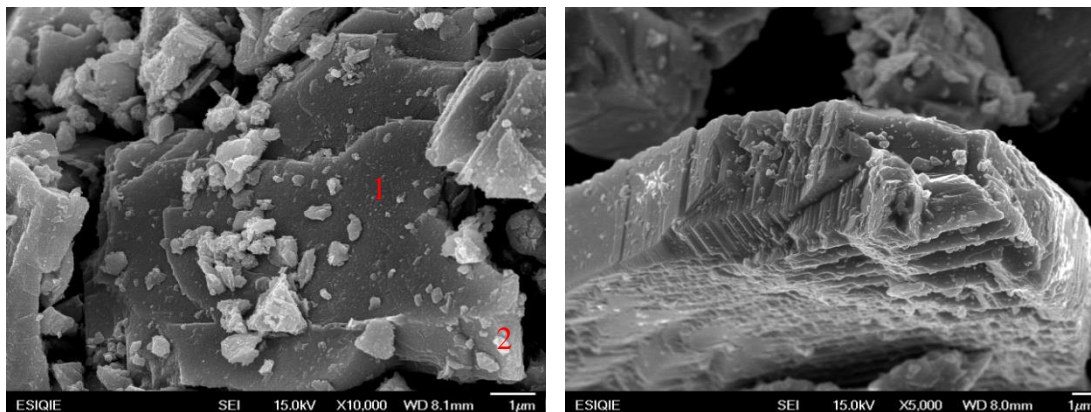
**Figura 3.** Oxígeno disuelto ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Vs. Tiempo de molienda, molino inerte.

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



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





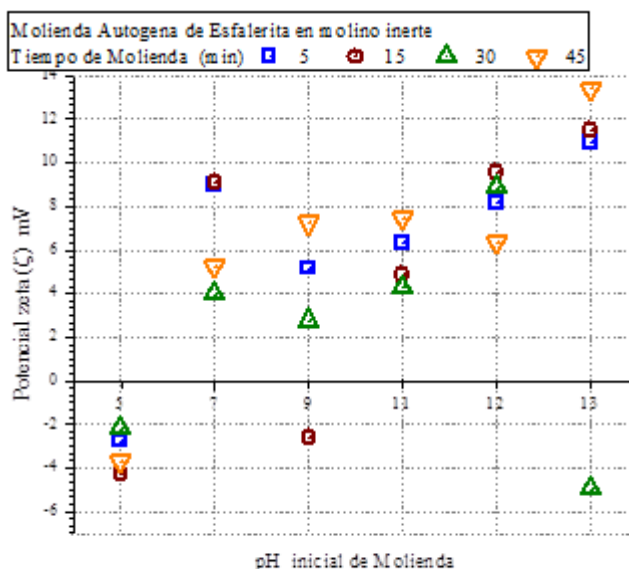
PUNTO 1 (%w/w) azufre 26.05; hierro 28.22; zinc 45.73
PUNTO 2 (%w/w) oxígeno 2.31; azufre 25.34; hierro 39.86; zinc 32.49

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

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

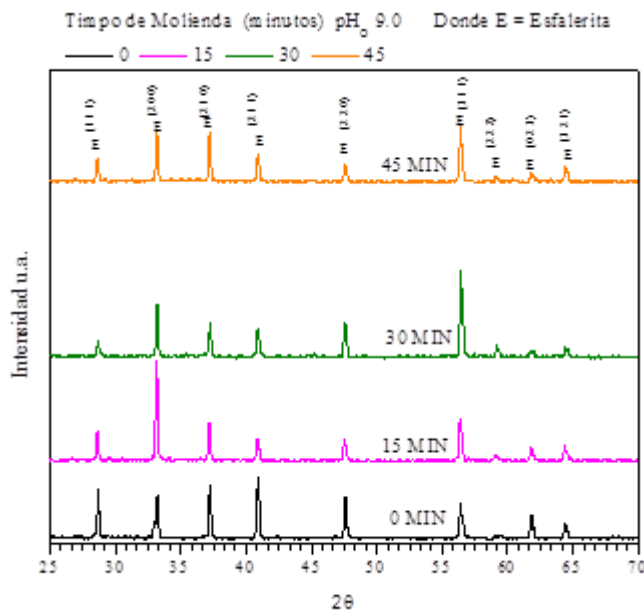
Los análisis por DRX confirmaron la presencia de esfalerita tal como se aprecia en la figura 7; sin embargo, mediante esta técnica no fue posible detectar alguna otra fase presente, por tal razón todas las partículas de esfalerita obtenidas en cada pH inicial y tiempo de molienda, se caracterizaron,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

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



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

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



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

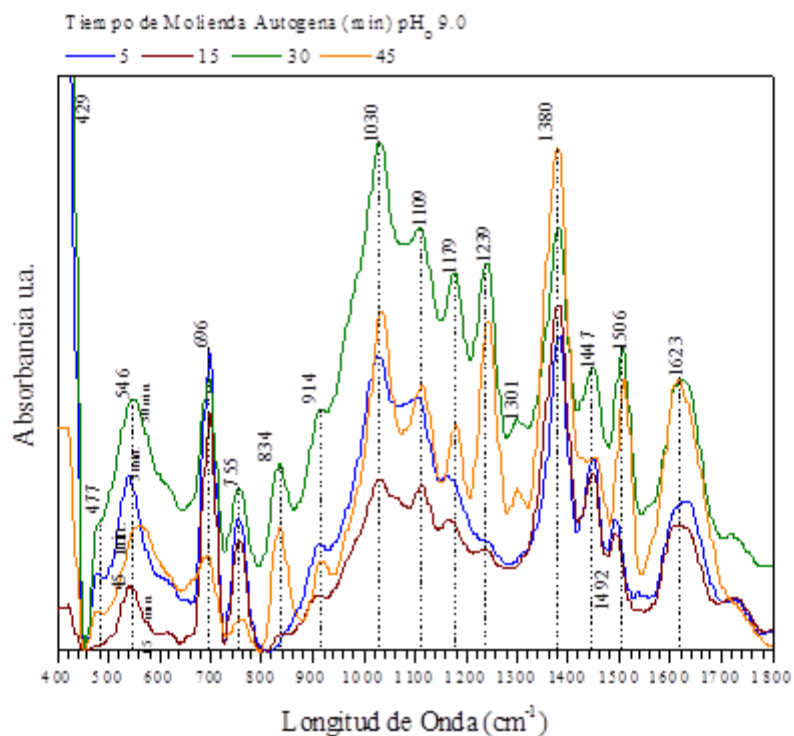


Por otra parte, la reacción atmosférica del  $\text{CO}_2$  con la solución de la pulpa permite la formación de ion bicarbonato, el cual reacciona con la superficie de la esfalerita formando complejos tipo carbonato con bandas de absorción en  $1447\text{ cm}^{-1}$ ,  $1492\text{ cm}^{-1}$  y  $1506\text{ cm}^{-1}$ . La escisión de la banda principal de la molécula típica del ion carbonato se caracteriza por un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie del mineral de esfalerita. La presencia de especies carbonatadas puede estar influenciada por las paredes del molino inerte fabricado de material polimérico, el cual puede actuar como precursor en la formación de carbonatos provenientes del  $\text{CO}_2$  atmosférico.

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

Inclusive los espectros de IR de la esfalerita obtenidos en la molienda autógena en molino inerte presentan la banda de absorción  $\nu_1$  en  $914\text{ cm}^{-1}$  del sulfato, anteriormente suprimida, indicando que la simetría del sulfato se ve reducida por su coordinación con cationes [13, 14].

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



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

#### 4. CONCLUSIONES

La reacción oxidante de la esfalerita durante la molienda autógena en molino inerte, altera tanto las propiedades fisicoquímicas de la pulpa como la superficie del mineral, causando incluso en algunos tiempos de molienda la inversión del valor y magnitud del potencial zeta de la esfalerita. La presencia de zinc, hierro y azufre en la solución de la pulpa mineral es consecuencia de la oxidación y liberación de estas especies de la superficie del mineral a la solución de la pulpa. aunque se evita el contacto galvánico durante la molienda, la superficie del mineral de esfalerita se modifica por efecto de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro del propio mineral, provocando la alteración superficial de las partículas de esfalerita, principalmente por la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro en sitios activos u oxidados, donde se presenta la ruptura de los enlaces superficiales Fe – S y S –S propiciando el crecimiento de oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita  $\gamma$  – FeOOH, oxi hidroxí sulfatos de hierro Fe(OH)SO<sub>4</sub> y complejos de hierro coordinados con el sulfato en forma mono y bidentada, especies identificadas mediante espectroscopía de infrarrojo.

#### BIBLIOGRAFIA

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