

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

Hernán Islas<sup>a\*</sup>, Francisco Patiño<sup>b</sup>, Martín Reyes<sup>a</sup>, Mizraim U. Flores<sup>c</sup>, Iván A. Reyes<sup>d</sup>, Sayra Ordoñez<sup>a</sup>.

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

mar\_77\_mx@hotmail.com, sayraoh@hotmail.com

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

franpac@infosel.net.mx

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

uri\_fg@hotmail.com

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

ivanalejandro2001@hotmail.com

\* Autor de correspondencia: islas\_79hv@yahoo.com.mx

### RESUMEN

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

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

### ABSTRACT

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

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

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

## 1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

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

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

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



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

El procedimiento experimental de la descomposición alcalina de la jarosita de talio sintética, consistió en agregar al reactor 0.2 g del producto previamente sintetizado con un diámetro de partícula de 38  $\mu\text{m}$  a una disolución 1.0  $\text{g L}^{-1}$  [CaO] (pH 12.25), a 30 °C y 650 rpm. Durante el desarrollo de la reacción se toman alícuotas de 5 ml a distintos tiempos, para determinar por ICP las concentraciones del ion  $\text{SO}_4^-$  y  $\text{TI}^+$  en la solución. Los sólidos residuales fueron caracterizados por DRX, SEM y EDS.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

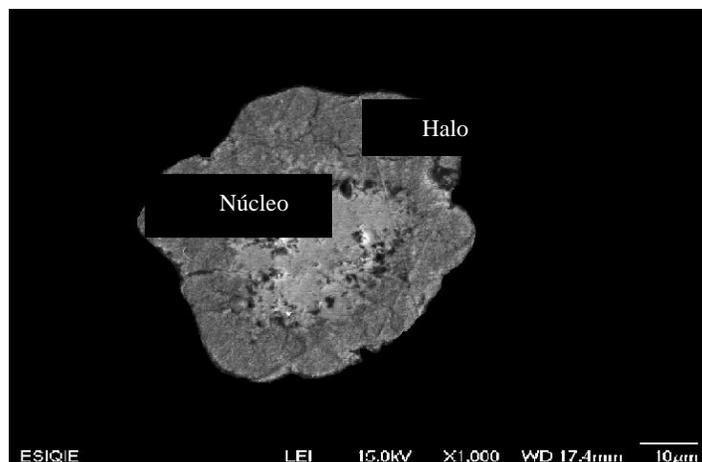
#### 3.1 Naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de Talio en medio CaO

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

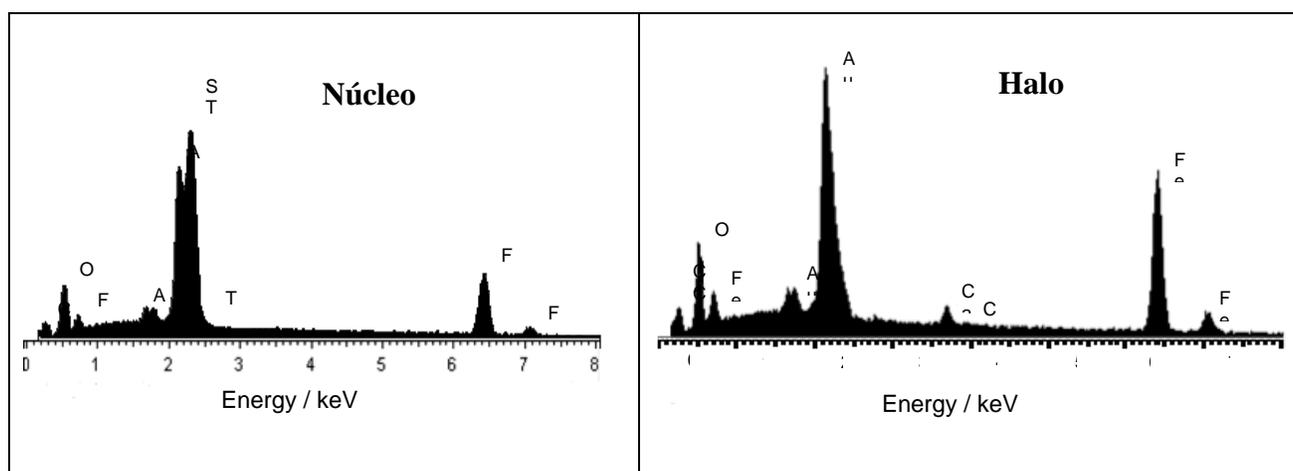
##### 3.1.1 Modelo cinético

Para la determinación del modelo cinético que describe la reacción, se realizaron experimentos de descomposición parcial de las partículas de jarosita de talio, los sólidos fueron caracterizados por MEB-EDS (microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 6701F), la imagen de la figura 2 muestra el perfil de reacción de la partícula, en la cual se observa un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de ceniza, por donde los iones ( $\text{TI}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) difunden hacia la solución, como se muestra en los análisis puntuales por EDS del halo de cenizas y del núcleo presentes en la figura 3. Los elementos Au (oro) y C (carbono) corresponden al modo de preparación de la muestra para su estudio por MEB-EDS.

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

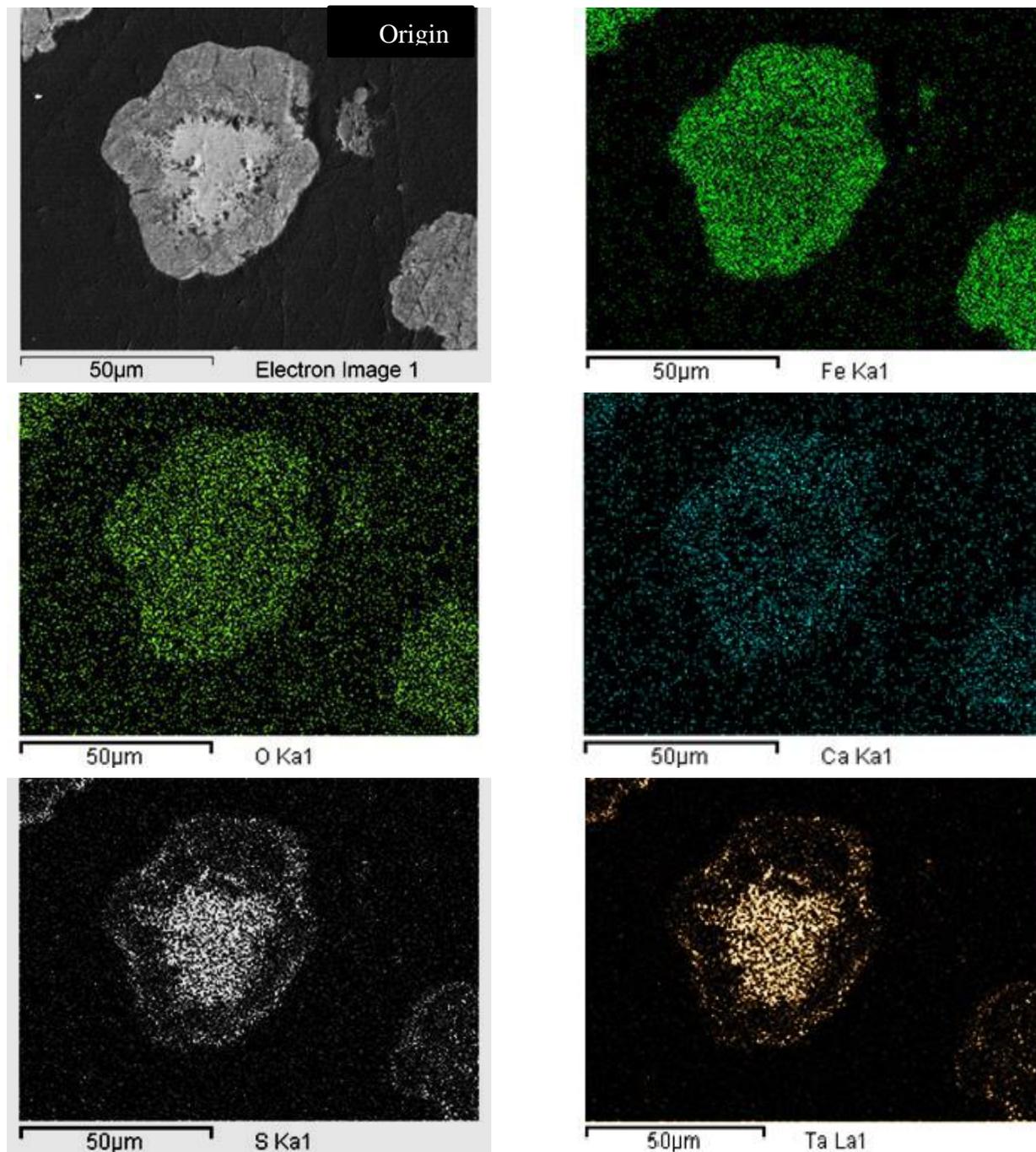


**Figura 2.** Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio CaO (pH 12.25, 30 °C, 650 rpm y 40 min de reacción).



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

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



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

### 3.1.2 Etapa controlante

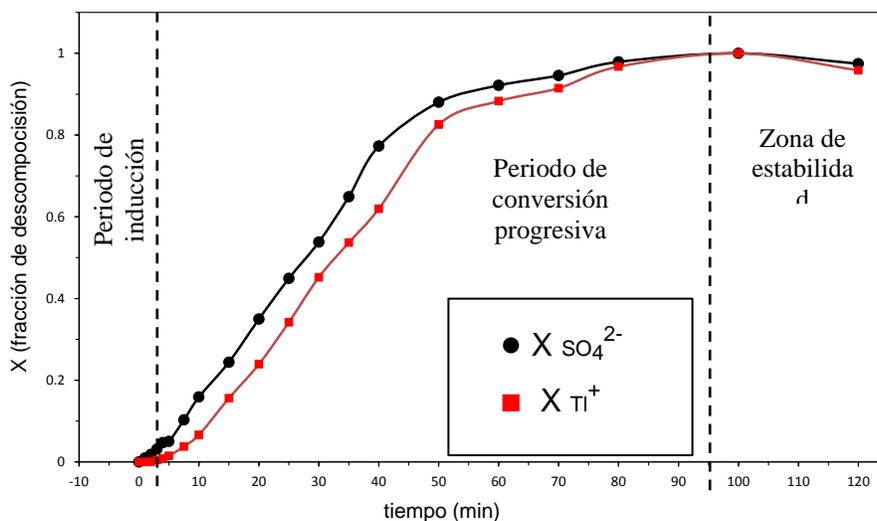
La determinación de la etapa controlante de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, se realizó a través de la concentración de los iones  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Tl}^+$  en solución, mediante la técnica de espectrometría de acoplamiento inducción acoplado (ICP); empleando un equipo de la marca Perkin

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

**Tabla 1.** Datos de la fracción de descomposición del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y talio ( $\text{Tl}^+$ ) a diferentes tiempos de reacción.

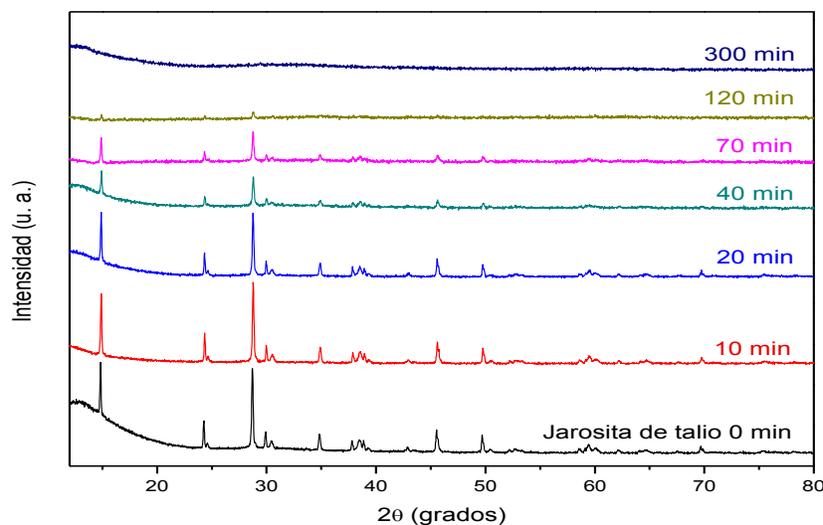
<b>Espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP).</b>		
<b>t (min)</b>	<b><math>X_{\text{SO}_4^{2-}}</math></b>	<b><math>X_{\text{Tl}^+}</math></b>
0	0	0
1	0.00946329	0.00012792
2	0.01824083	0.00046906
3	0.03149858	0.00449157
4	0.04727073	0.00834352
5	0.05019658	0.01485346
7.5	0.1027247	0.03782301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

Con los datos resultantes se realizan las curvas tipo **S** de descomposición del  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Tl}^+$ , como se aprecia en la figura 5, presentando en ambos casos un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y una zona de estabilización de iones sulfato y talio, que indica que la reacción de descomposición ha terminado.



**Figura 5.** Curva de descomposición en medio  $CaO\ 1.0\ gL^{-1}$ ,  $30\ ^\circ C$ ,  $38\ \mu m$  de tamaño y  $650\ rpm$ , seguido mediante ICP.

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

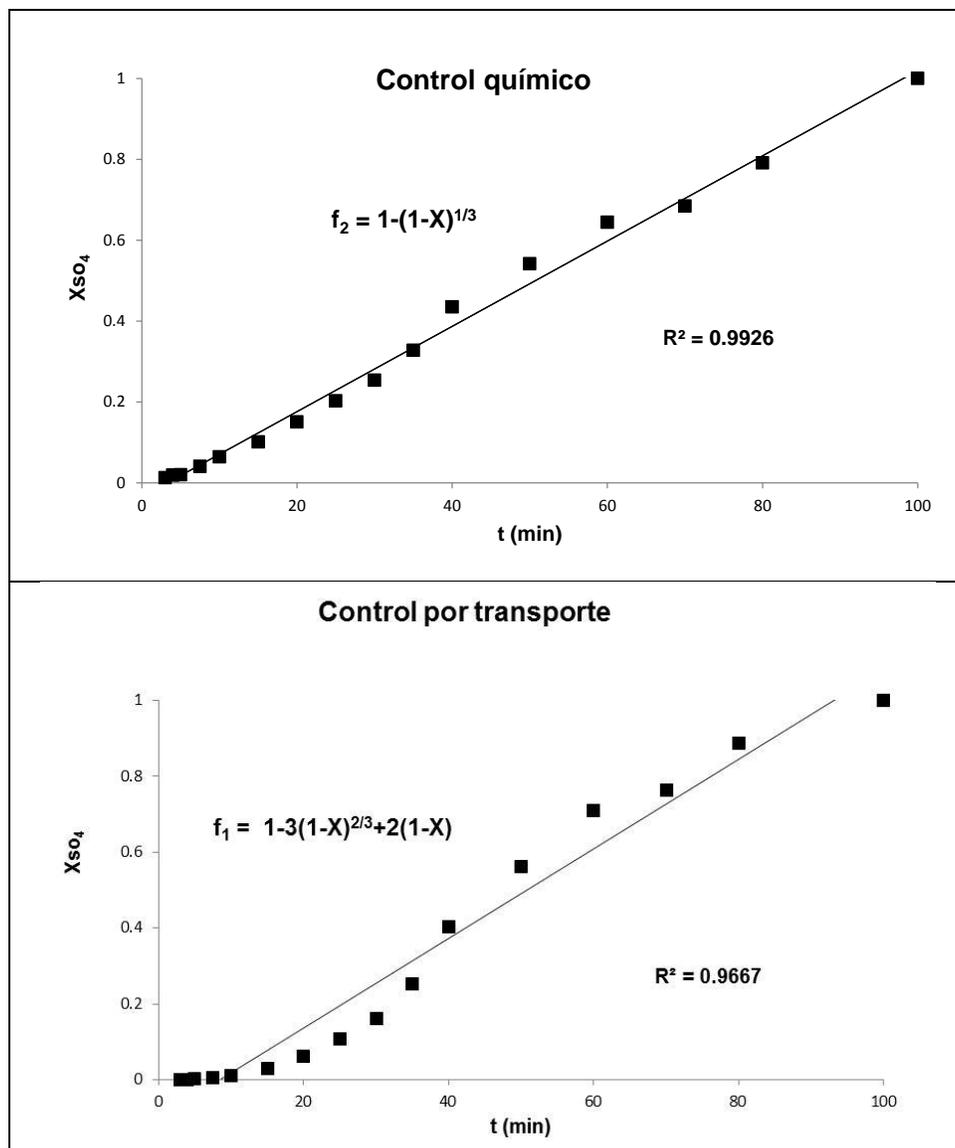


**Figura 6.** Difractogramas de la jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio  $CaO\ 1.0\ gL^{-1}$ .

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

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

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



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

#### 4. CONCLUSIONES

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

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

## BIBLIOGRAFÍA

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