







Lixiviación de Pb y Zn empleando el sistema Tiourea-EDTA Pb and Zn leaching using the Thiourea-EDTA system

E.J. Muñoz-Hernández ^a, A. M. Teja-Ruiz ^a, M. Reyes-Pérez ^a, I. A. Reyes-Domínguez ^b, G. Urbano Reyes ^a,
J.C. Juárez-Tapia ^{a*}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

Resumen

Los relaves mineros almacenados en presas de jales generalmente contienen sulfuros como la galena (PbS) y esfalerita (ZnS). Para evitar que sean liberados el Pb y el Zn por el intemperismo, se propuso el sistema Tiourea (TU) (CH₄N₂S) – Etilendiaminetetraacétato (EDTA) (C₁₀H₁₆N₂O₈) para llevar a cabo la lixiviación de estos metales. Previamente se realizó la caracterización de la muestra por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido - Análisis de Energías Dispersivas (MEB-EDS) y Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP). De acuerdo a los resultados experimentales se obtuvo una máxima disolución de Zn de 19.43 % con 0.3M de TU en ausencia de EDTA, mientras que para el Pb se alcanzó un 43.44 % de disolución con 0.3M de TU y 0.0067 M de EDTA, manteniendo los siguientes parámetros constantes: pH (1.5), temperatura (T) 30°C, tiempo de reacción (t) 60 min y tamaño de partícula (r₀) 37 µm.

Palabras Clave: Tiourea, Etilendiaminetetraacétato, Lixiviación, Relaves, Plomo-Zinc.

Abstract

Mining tailings stored in tailings dams generally contain sulfides such as galena (PbS) and sphalerite (ZnS). To prevent Pb and Zn from being released by weathering, the Thiourea (TU) (CH₄N₂S) – Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) (C₁₀H₁₆N₂O₈) system was proposed to carry out the leaching of these metals. Previously, the characterization of the sample was carried out using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Analysis (SEM-EDS) and Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP) techniques. According to the experimental results, a maximum Zn dissolution of 19.43% was obtained with 0.3M TU in the absence of EDTA, while for Pb a 43.44% dissolution was reached with 0.3M TU and 0.0067 M EDTA, maintaining the following constant parameters: pH (1.5), temperature (30°C), reaction time (60 min) and particle size (37 µm).

Keywords: Thiourea, Ethylenediaminetetraacetate, Leaching, Tailings, Lead-Zinc.

1. Introducción

México es uno de los principales productores de plomo y zinc, ocupando el sexto lugar a nivel mundial, en el año 2018 (Minero, 2018). Estos metales generalmente se obtienen de minerales sulfurados como la galena (PbS) y esfalerita (ZnS), los cuales suelen encontrarse en yacimientos, como en relaves (Shokrullah Hussaini et al., 2021).

Los relaves al estar expuestos a factores de meteorización generan la contaminación del espacio en donde son colocados debido a la oxidación de los sulfuros, provocando la

generación de drenajes ácidos y la liberación de elementos como son As, Sb, Se, Zn, Pb, Cd, Bi y Mn que se encuentran en altas concentraciones, y en menor proporción, metales de valor económico como Ag y Cu (Romero et al., 2008, M.A. Armienta et al., 2012, Jesús Eulises Corona Sánchez et al., 2021, Rongguo Sun et al., 2022, Ping Wang et al., 2019 y Miloš Miler et al., 2022).

Por otra parte la recuperación del Pb y Zn, generalmente se lleva a cabo aplicando tratamientos pirometalúrgicos (Habashi, 1997 y Gill, 1989), alcanzando el 90% de la recuperación que se realiza industrialmente. Sin embargo, en la actualidad se

*Autor para la correspondencia: jcjuarez@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: mu449806@uaeh.edu.mx (Erick de Jesús Muñoz Hernández), ice9791@gmail.com (Aislinn Michelle Teja Ruíz), mreyes@uaeh.edu.mx (Martín Reyes Pérez), alejandrorreyes@uaslp.mx (Iván Alejandro Reyes Domínguez), gustavo_urbano@uaeh.edu.mx (Gustavo Urbano Reyes), jcjuarez@uaeh.edu.mx (Julio César Juárez Tapia)

busca reducir este tipo de prácticas debido a la emisión de SO_2 , que es una sustancia altamente toxica (R.V. Kumar et al., 2009).

Aunado a ello, se han realizado estudios que sugieren procesos hidrometalúrgicos, como el reportado por, Sait kursunoglu et al., (2020), quienes plantearon la extracción por etapas para la recuperación de Zn y Pb en relaves de flotación de Yahyali, usando H_2SO_4 para la lixiviación acida, obteniendo 82.3% de Zn a una temperatura de 40°C , posteriormente para la lixiviación alcalina en presencia de tartrato de potasio y sodio, a una temperatura de 80°C la disolución del Pb fue de 60%.

De forma semejante Shuai RAO, et al. (2021), también implementó la lixiviación por etapas para separación y recuperación de Zn, Pb, Ga y Ge, utilizando en la primera etapa H_2SO_4 reportando disoluciones de alrededor del 90% de Zn y 99% de Ga, teniendo residuos del 92% de Ge. Para la segunda etapa utilizaron como agente lixivante al HCl disolviendo 99% de Pb y 2% de Ge, obteniendo como producto PbCl_2 . Finalmente reportaron el 90% de extracción de Ge en medio NaOH.

Por consiguiente, en la actualidad se busca mejorar y/o desarrollar nuevos procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de estos metales, motivo por el cual, en la presente investigación se propone el sistema de TU – EDTA como sustancias lixiviantes en medio acido, como una alternativa para la disolución de Pb y Zn.

2. Metodología

La muestra utilizada para el presente estudio fue donada por la empresa minera el “Espíritu”, ubicada en el distrito minero de Zimapán, Hgo. Esta fue cuarteada y homogenizada hasta obtener un ejemplar representativo, el cual fue reducido a un tamaño de partícula (r_0) de $37\ \mu\text{m}$, para llevar a cabo su caracterización y pruebas de lixiviación.

Los polvos del relave fueron analizados por la técnica de DRX utilizando un difractómetro de rayos X, marca EQUINOX 2000, con radiación $\text{Co-K}\alpha 1$ ($1.789010\ \text{\AA}$) operando a 30 mA, 20 kV y voltaje de 220 V. Para confirmar la presencia de las fases minerales que contienen Zn y Pb los polvos también fueron analizados con la técnica de MEB-EDS, utilizando un equipo marca JEOL modelo JSM-6610LV. Para este estudio, previamente se preparó la muestra en una briqueta de resina epóxica, la cual fue desbastada y pulida hasta acabado espejo.

A su vez, se llevó a cabo la caracterización química mediante la técnica de ICP, utilizando un equipo Perkin Elmer Modelo 8300. Para la digestión se utilizó 1 gramo de la muestra, la cual fue atacada químicamente con 20 ml de agua regia (HCl y HNO_3 en proporción 3:1), durante 60 minutos, la solución resultante fue filtrada y aforada a 100 ml con ayuda de un matraz aforado, el procedimiento se realizó por triplicado.

En el diseño experimental para las pruebas de lixiviación se utilizó una plancha de calentamiento con regulador de temperatura, colocando sobre ella un reactor de vidrio de 0.5 l que contenía la muestra y la solución lixivante. Para mantener las partículas en suspensión se utilizó un motor de agitación marca IKA modelo EW 20 con una propela de teflón, la velocidad de agitación (ω) implementada fue de $600\ \text{min}^{-1}$.

También se utilizó un electrodo de pH/ATC marca Ultra Triode Combination Electrodes Thermo Scientific Orion para monitorear el pH y la temperatura de la solución.

Los parámetros y condiciones experimentales propuestos para los experimentos de lixiviación de Zn y Pb se pueden observar en la tabla 1.

El seguimiento de la reacción también se realizó por la técnica de ICP, se extrajeron alícuotas de 10 ml a los siguientes tiempos de extracción propuestos: 0, 0.15, 0.3, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, los cuales fueron considerados de acuerdo de acuerdo con los resultados de los experimentos preliminares.

Tabla 1: Parámetros y condiciones utilizados en la lixiviación de Zn y Pb.

Parámetros	Condiciones experimentales
[TU] mol L ⁻¹	0.025, 0.05, 0.01, 0.2 y 0.3
[EDTA] mol L ⁻¹	0, 0.0027, 0.0040, 0.0054 y 0.0067
T (K)	303.15
pH	1.5
Volumen de solución (l)	0.5
Muestra (g)	10
r_0 (μm)	37
ω (min^{-1})	600

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización mineralógica

3.1.1 Difracción de Rayos X

Los resultados de la caracterización mineralógica se muestran en el difractograma de la figura 1, revelando la presencia de los siguientes minerales, pirita (FeS_2) [96-901-3070], esfalerita ($\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{S}$) [96-101-1234], sulfato de calcio conocido como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [96-901-3169], calcita con magnesio ($\text{Ca}_{1.08}\text{Mg}_{0.92}\text{CO}_3$) [96-900-1298], calcita (CaCO_3) [96-901-5067], dolomita ($\text{Ca}_{1.08}\text{Mg}_{0.92}\text{C}_2\text{O}_6$) [96-900-4929], cerusita (PbCO_3) [96-901-3804], microclina (KAlSi_3O_8) [96-900-0702] el cual pertenece al grupo de los feldespatos y cuarzo (SiO_2) [96-900-5018]. Para la identificación de las especies mineralógicas se utilizó el programa Match 3 con base de datos “Crystallography Open Database” (COD) Inorganic.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS)

Para complementar la caracterización mineralógica y química se utilizó la técnica de MEB-EDS confirmando la presencia del Pb y Zn en las muestras analizadas.

En la figura 2, se presenta la micrografía obtenida con electrones retrodispersados y su respectivo análisis semicuantitativo, observándose la presencia de un sulfuro de Fe y Zn (13.20 w% de Fe, 48.60 w% de Zn y 38.20 w% de S) conocido como marmatita, la cual, es una variante de la esfalerita (S.K.Halda et al., 2014).

Analizando otro punto de la briqueta, se encontró la presencia de un carbonato de plomo, su micrografía y espectro

se muestran en la figura 3. De acuerdo con el análisis semicuantitativo, de los contenidos de Plomo, y Oxígeno, además de su relación de peso y estequiometría, se infiere la presencia de Cerusita.

La presencia del C se descartó del análisis debido a que la muestra se encuentra encapsulada en resina, la cual fue recubierta con una capa de carbón para darle conductividad.

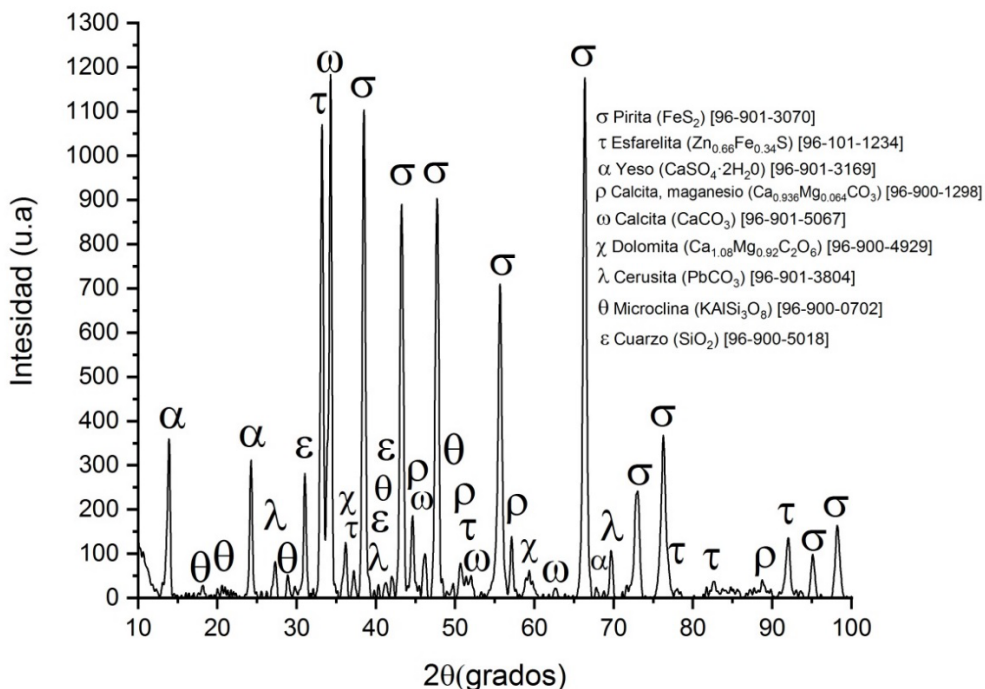


Figura 1: Difractograma mostrando las fases minerales presentes en los relaves.

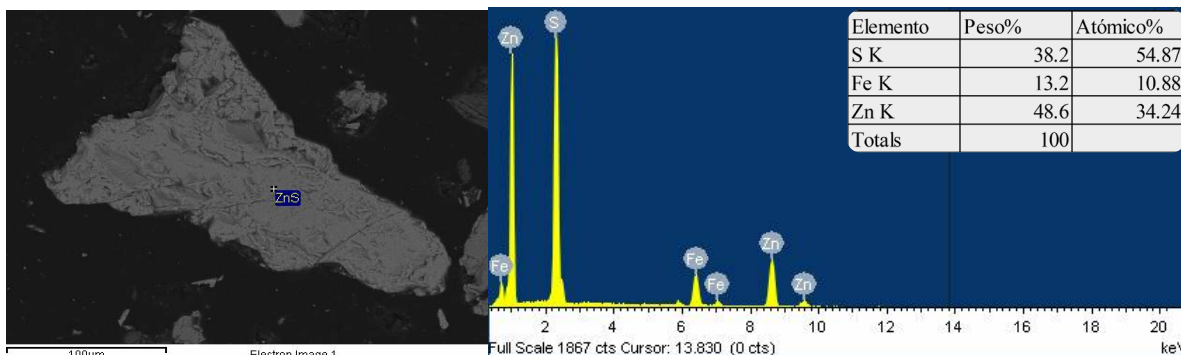


Figura 2: Micrografía de la partícula obtenida con electrones retrodispersados y su espectro EDS.

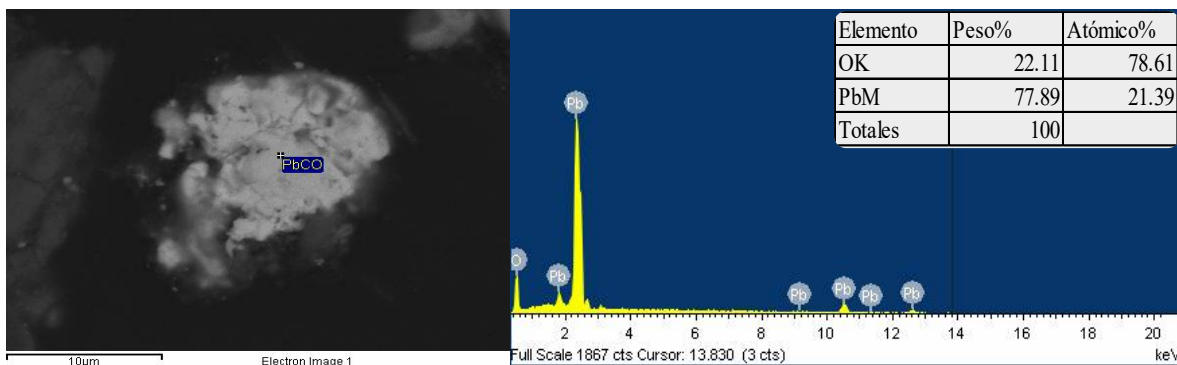


Figura 3: Micrografía y espectro EDS de una partícula identificada como cerusita.

3.1.2 Análisis químico. Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP)

En la gráfica de la figura 4, se presentan los resultados del análisis químico, la concentración promedio para el Zn es de 1.59 % y para el Pb de 0.61 %, como se mencionó en la metodología experimental el análisis se realizó por triplicado.

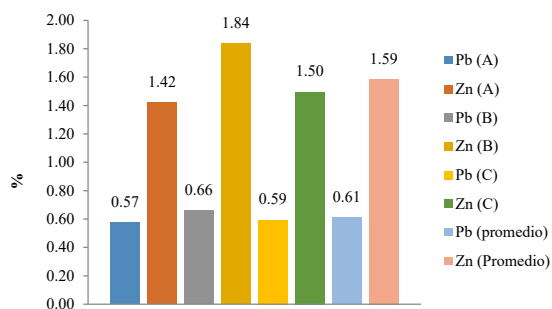


Figura 4: Análisis elemental de Pb y Zn presentes en el relave.

3.2 Análisis de la concentración de Tiourea (TU)

En las figuras 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos de la lixiviación del Pb y Zn a diferentes concentraciones de TU, manteniendo constante la concentración de 0.0067 mol de EDTA.

En el caso del plomo (figura 5) se puede observar que todos los experimentos tienen el mismo comportamiento. En los primeros minutos del proceso de disolución se alcanzan altos porcentajes, sin embargo, se observa en todas las gráficas una caída considerable, indicando un proceso de precipitación que puede atribuirse al cambio de pH, debido a que inicialmente fue de 1.5 cambiando hasta 2.5, el cual fue ajustado nuevamente agregando 0.5 ml de H₂SO₄ a la solución. Para realizar el ajuste se utilizó la ecuación (1), donde X es la concentración corregida (ppm), n es la concentración del elemento en la solución (ppm), M_i es el volumen de la solución antes de tomar el volumen de la alícuota y M_f es el volumen de la solución después de realizar la extracción de la alícuota.

$$x = \frac{(n)(M_i)}{M_f} \quad (1)$$

La disolución máxima del Pb fue de 43.44 %, a los 50 minutos de reacción con una [TU] de 0.3 mol L⁻¹, alcanzado la estabilidad de la reacción, mientras que, al utilizar concentraciones de 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 mol L⁻¹ las disoluciones de Pb fueron de 2.06, 10.65, 16.22, 20.51 % respectivamente.

Para el caso del Zn, la mayor disolución se alcanzó al tener una [TU] de 0.3 moles, siendo esta de 15.83% a partir de los 40 minutos, el comportamiento de la curva muestra un periodo de conversión progresiva hasta los 30 minutos, pasando este tiempo la reacción entra a una etapa de estabilidad. La menor disolución se dio al utilizar 0.025 moles con 6.50% a los 60 minutos.

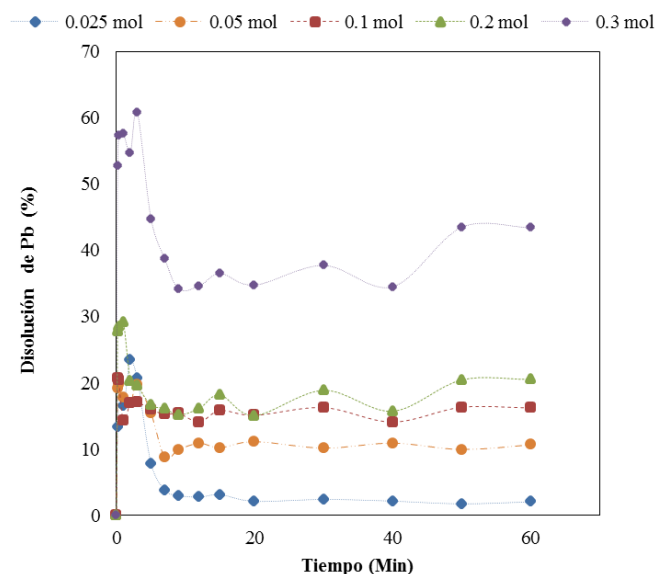


Figura 5: Porcentaje de disolución del Pb. [TU]= 0.025, 0.05, 0.01, 0.2 y 0.3 mol L⁻¹, [EDTA] 0.0067 mol L⁻¹, T=303.15 K, pH=1.5, Volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de la muestra, r_s= 30 μm, ω = 600 min⁻¹.

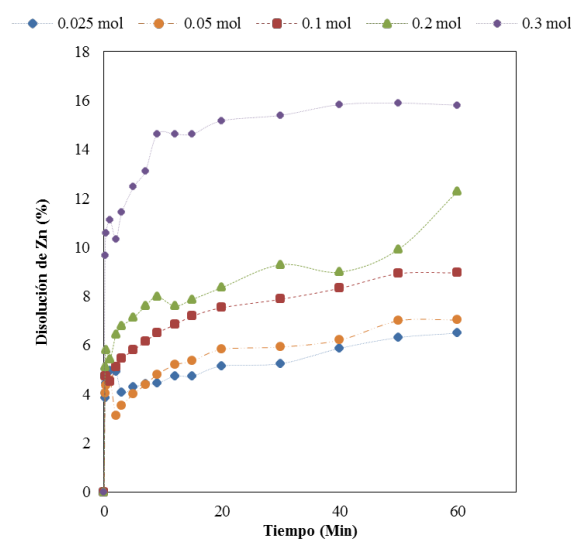


Figura 6: Porcentaje de disolución del Zn. [TU]= 0.025, 0.05, 0.01, 0.2 y 0.3 mol L⁻¹, [EDTA] 0.0067 mol L⁻¹, T=303.15 K, pH=1.5, Volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de la muestra, r_s= 30 μm, ω = 600 min⁻¹.

3.3 Análisis de la concentración de Etilendiaminotetraacético (EDTA)

Los resultados del efecto de la concentración EDTA para la lixiviación de Pb y Zn, se muestran en la figura 7 y 8, respectivamente.

La disolución máxima para el Pb (figura 7), se dio al tener una concentración de 0.0067 mol de EDTA (experimento base), se observa que, en ausencia de la sal disódica del sistema, la tasa de disolución es de 5.44%, a partir de los 20 minutos. El comportamiento de las reacciones, es semejante al reportado en el análisis del efecto de la [TU].

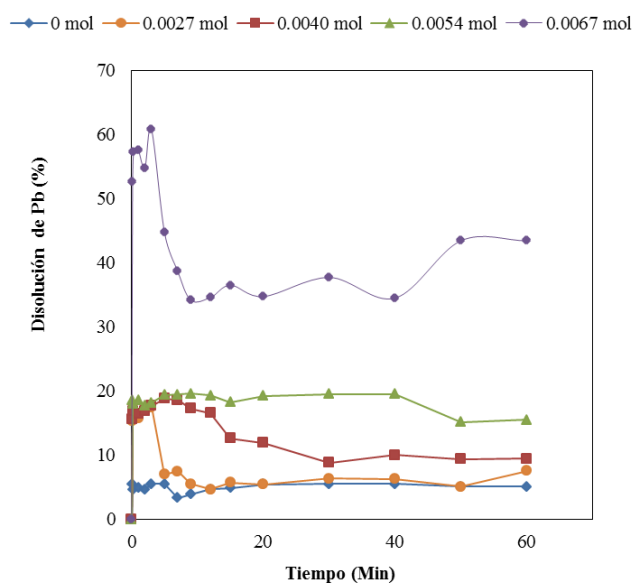


Figura 7: Porcentaje de lixiviación de Pb. [EDTA]= 0, 0.0027, 0.0040, 0.0054 y 0.0067, [TU]=0.3 mol L⁻¹ T=303.15 K, pH=1.5, Volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de la muestra, $r_0 = 30 \mu\text{m}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

Por el contrario, la disolución del Zn (figura 8), se vio favorecida en la ausencia de EDTA, obteniendo 19.43%, a partir de los 50 minutos. Conforme aumenta la concentración el porcentaje de disolución disminuye, siendo la mínima de 15.81% al tener 0.0067 mol (experimento base).

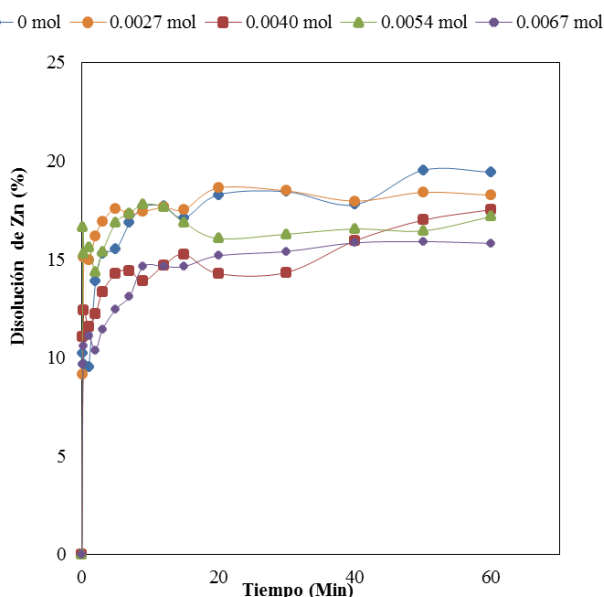


Figura 8: Porcentaje de lixiviación de Zn. [EDTA]= 0, 0.0027, 0.0040, 0.0054 y 0.0067, [TU]=0.3 mol L⁻¹ T=303.15 K, pH=1.5, Volumen de solución de 0.5 L, 0.01 kg de la muestra, $r_0 = 30 \mu\text{m}$, $\omega = 600 \text{ min}^{-1}$.

4. Conclusiones

La técnica de DRX indica la presencia de las especies marmatita ($\text{Zn}_{0.66}\text{Fe}_{0.34}\text{S}$) y cerusita (PbCO_3), sin embargo, también de acuerdo a los elementos obtenidos en el análisis EDS, se sugiere que corresponden a las mismas especies minerales, debido a su relación de peso y estequiometría.

De acuerdo al análisis químico la concentración promedio que se encuentra en el relave de Zn es de 1.59 % y para el Pb de 0.61 %.

Derivado de los experimentos de lixiviación, la disolución es mayor para el caso del Pb puesto que es un carbonato, especie que se disocia con mayor facilidad en comparación del Zn, el cual se encuentra en forma de sulfuro.

Los resultados del presente trabajo podrían utilizarse como referencia para realizar un estudio cinético de la lixiviación de Pb y Zn en el medio TU-EDTA.

5. Agradecimientos

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada a E. J. Muñoz-Hernández y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades para realizar el presente proyecto.

Referencias

- Gill Charles Burroughs, (1989) Metalurgia extractiva no ferrosa. Noriega Edits.
- Habashi Fathi, (1997). Handbook of extra ractive metallurgy, Volume II: Primary metals, secondary metals and light metals. Universidad de Michigan. Wiley-VCH.
- Jesús Eulises Corona Sánchez, Ma del Carmen Angeles González Chávez, Rogelio Carrillo González, Kirk Scheckel, Daniel Tapia Maruri & José L. García Cue Metal(loid), (2021). Bioaccessibility of atmospheric particulate matter from mine tailings at Zimapán, Mexico. Environmental Science and Pollution Research. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11887-6>.
- M.A. Armienta G. Villaseñor, O. Cruz, N. Cenicerros, A. Aguayo, O. Morton, (2012). Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. Applied Geochemistry. págs. 2225-2237. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.01.015>. ISSN 0883-2927.
- Miloš Miler Špela Bavec, Mateja Gosar, (11 de April de 2022). The environmental impact of historical Pb-Zn mining waste deposits in Slovenia. Journal of Environmental Management. pág. 114580. - <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114580>.
- Minero Fideicomiso de Fomento Producción de Minerales en México, (02 de Octubre de 2018). Producción de Minerales en México. <https://www.gob.mx/fifomi/articulos/produccion-de-minerales-en-mexico?idiom=es>.
- Ping Wang Zehang Sun, Yuanan Hu, Hefa Cheng, (10 de December de 2019). Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. Science of The Total Environment. pág. 133893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133893>.
- R.V.Kumar and M.S.Sonmez, (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂. Hydrometallurgy. - - Issues 1–2 : Vol. 95. - págs. Pages 53-60. - <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.012>.
- Romero Francisco Martín, Armienta, María Aurora, Gutiérrez, Margarita Eugenia, & Villaseñor, Guadalupe, (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de Jales Mineros. Revista internacional de contaminación ambiental. págs. 43-54. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992008000200001&lng=es&tlng=es. versión impresa ISSN 0188-4999.
- Rongguo Sun, Yue Gao, Yang Yang, (March de 2022). Leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings and the subsequent migration and transformation characteristics in paddy soil. Chemosphere. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132792>.
- S.K. Halda, Josip Tišljár, (2014). Chapter 1 - Rocks and Minerals. Introduction to mineralogy and petrology. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00001-8>. ISBN 978-0-12-408133-8.
- Sait Kursunoglu, Soner Top, Muammer Kaya, (December 2020). Recovery of zinc and lead from Yahyalı non-sulphide flotation tailing by sequential acidic and sodium hydroxide leaching in the presence of potassium sodium

tartrate. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. págs. 3367-3378. - [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65468-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65468-1).
Shokrullah Hussaini, Sait Kursunoglu, Soner Top, Zela Tanlega Ichlas, Muammer Kaya, (1 de July de 2021). Testing of 17-different leaching agents for the recovery of zinc from a carbonate-type Pb-Zn ore flotation tailing. Minerals Engineering. Vol. 168. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106935>.

Shuai RAO Zhi-qiang LIU, Dong-xing WANG, Hong-yang CAO, Wei ZHU, Kui-fang ZHANG, Jin-zhang TAO, (February de 2021). Hydrometallurgical process for recovery of Zn, Pb, Ga and Ge from Zn refinery residues. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - Vol. 31. págs. 555-564. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65517-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65517-6).