



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

48
rej

"ELIMINACION DE ARSENICO POR
FLOTACION IONICA EN MEDIO ACUOSO."

T E S I S
Que para obtener el Título de
INGENIERA QUIMICA
p r e s e n t a

MARLYN FLORES SOLIS



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO :

Presidente	Prof. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ
Vocal	Prof. ANTONIO HUERTA CERDAN
Secretario	Prof. ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN
1er. Suplente	Prof. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA
2do. Suplente	Prof. TEZOSOMOC PEREZ LOPEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Edificio D, Facultad de
Química, U.N.A.M.**

Rosa E. Rivera

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

ASESOR DEL TEMA.

José L. González Chávez

Dr. José Luz González Chávez.

SUPERVISOR TECNICO.

Mariyn Flores Solís

Mariyn Flores Solís.

SUSTENTANTE.

**MI AGRADECIMIENTO SINCERO A LOS TRABAJADORES
DE LA PATRIA QUE CON SU ESFUERZO HACEN POSIBLE
LA SUPERACION DE LA JUVENTUD.**

- GRACIAS A MIS PROFESORES -

C. D. UNIVERSITARIA, OCTUBRE 1995.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES	
1.- FLOTACION IONICA	2
a). Aspectos Prácticos.	7
2.- XANTATOS.	13
3.- ARSENICO.	16
a). Propiedades físicas.	16
b). Propiedades químicas.	17
c). Comportamiento en solución.	19
Diagrama de Pourbaix.	19
d). Obtención.	20
e). Importancia y usos.	22
f). Toxicidad.	24
III. ANTECEDENTES	
1.- DISPOSICION DE RESIDUOS Y TRATAMIENTOS.	25
2.- NORMATIVIDAD.	27
3.- ELIMINACION Y/O RECUPERACION DE ARSENICO DE EFLUENTES INDUSTRIALES.	27
a). Volatilización de menas.	28
b). Extracción alcalina de menas.	29
c). Adsorción por flotación de coloides.	30
d). Fijación de arsénico en sedimentos.	30
e). Adsorción de arsénico en carbón activado.	31

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
1.- REACTIVOS.	32
2.- MODO OPERATIVO.	32
a). Flotación iónica de arsénico (III).	32
b). Precipitación de arsénico (III).	33
c). Determinación de propiedades fisicoquímicas.	33
V. RESULTADOS Y DISCUSION	
1.- ELIMINACION DE ARSENICO (III) POR FLOTACION IONICA.	35
2.- PRECIPITACION DE ARSENICO (III) CON XANTATO.	36
3.- CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DEL PRECIPITADO.	37
a). Potencial electrocinético.	37
b). Turbidimetría.	37
c). Conductividad.	37
4.- SOLUBILIDAD DEL XANTATO DE ARSENICO.	38
5.- EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DEL As(III).	38
6.- EFECTO DE pH.	40
7.- FIGURAS	41
VI. CONCLUSIONES	51
VII. BIBLIOGRAFIA	53
VIII. ANEXO I	55
IX. ANEXO II	57

I. INTRODUCCION

A nivel mundial el problema de concentración de desechos industriales es muy importante, debido a que la cantidad de fábricas que los generan es muy numerosa, y además porque estas industrias no utilizan los medios que existen en la actualidad para el manejo y disposición adecuados de estos desechos.

El tema que se trata en este trabajo es de gran trascendencia, ya que existen muchas industrias que no saben qué hacer con las grandes cantidades de desechos que producen y deciden deshacerse de los mismos arrojándolos a los mares y ríos, provocando de esta manera un problema de salud pública: la contaminación ambiental, con las repercusiones que ésta trae consigo, como serían la muerte de animales que viven en estos lugares; la contaminación del agua, que cuando llega a ser ingerida por el hombre produce graves alteraciones en la salud, incrementando incluso la incidencia de cáncer en esas poblaciones, por mencionar sólo algunas.

Es sabido que el arsénico puede encontrarse en el agua, ya sea proveniente de depósitos naturales o como desecho industrial, el cual es altamente tóxico y sin ningún provecho material o económico.

La existencia en nuestro país de pozos cuya agua contiene cantidades considerables de arsénico ha motivado la realización de este trabajo, cuyo objetivo es la eliminación de este elemento empleando la técnica de flotación iónica con el propósito de que el agua ya tratada mediante esta técnica pueda ser nuevamente utilizada.

Este estudio puede proporcionar una alternativa factible para la eliminación de los compuestos de arsénico, tanto por la facilidad del proceso como por el aspecto económico, de tal manera que estas aguas contaminadas puedan tener algún provecho industrial o algún beneficio costeable.

II. GENERALIDADES

1.- FLOTACION IONICA

La técnica de flotación iónica, presenta la posibilidad de concentrar especies iónicas orgánicas e inorgánicas a partir de sus soluciones diluidas. El principio en que se sustenta ésta, es el uso de una sustancia que contenga un ion surfactante de carga opuesta al ion a ser flotado, el cual debe ser introducido en forma de ion simple y no como micela, es decir, que la concentración del surfactante no sea mayor a la concentración micelar crítica. Mediante el burbujeo de un gas en la solución, usualmente aire, a través de un fino distribuidor, se produce una interfase aire-agua. El surfactante tiende a concentrarse en la burbuja, orientando la carga de la cabeza polar hacia el agua en la interfase de la burbuja. El ion surfactante o "colector" y el ion a extraer, son llevados a la superficie de la solución por la burbuja y concentrados en la espuma, en forma de una nata característica de jabón insoluble, la cual puede ser fácilmente removida de la superficie de la solución.

Dado que la carga del ion surfactante es opuesta a la del ion flotado, la naturaleza del surfactante no es imperativa, sin embargo se debe hacer notar que algunos iones son flotados mejor con surfactantes de cadena larga, dado que se obtienen compuestos más insolubles. Para flotar aniones metálicos, el surfactante debe ser catiónico y con un radical de 8 carbonos o más, como por ejemplo, el cloruro de dodecil-dimetilamonio o el cloruro de lauril piridinio. Las sales de amonio cuaternario tienen la ventaja de que son sales de bases fuertes, de donde, éstas pueden ser usadas en soluciones alcalinas. Para la flotación de cationes, el colector debe ser aniónico, como por ejemplo, el laurato de sodio y las sales de sodio de alcoholes sulfatados.

Existen ciertas precauciones que deben considerarse; primero el colector debe estar en estado molecular y no en forma micelar. Esto es importante porque si las micelas están presentes, los iones serán adsorbidos en ellas, produciendo coloides estables que no flotan. Por esta razón es que deben usarse soluciones de colector recién preparadas.

Algunas dificultades al aplicar la técnica son la presencia de trazas de micelas. Como la concentración micelar crítica es mucho menor para surfactantes de cadena larga, es recomendable usar cadenas cortas, las cuales dan compuestos suficientemente insolubles. Se debe asegurar que las burbujas sean muy pequeñas para que no rompan en forma violenta la espuma superficial. La temperatura no debe ser mayor al punto de fusión del compuesto que se forma, si no, la película líquida rompe la espuma y causa problemas en la colección; pero la temperatura debe ser mayor que el punto de Krafft.

La recuperación de valores de la solución, a partir del producto flotado, puede hacerse por ignición y destrucción del colector, si el producto es mucho más valioso que el reactivo. Un segundo método implica la regeneración del surfactante mediante la disolución del jabón en alcohol y la precipitación del ion metálico insoluble; otro método es disolver el jabón insoluble en medio acuoso, con un ácido fuerte en un solvente no polar como el benceno.

Aparte de la gran ventaja de la flotación iónica -la eliminación de la filtración- la técnica puede aplicarse a soluciones muy diluidas con concentraciones de centésimas de ppm, por ejemplo, en el campo de la metalurgia extractiva. En la industria química manufacturera se aplica en la purificación y en la recuperación de residuos o subproductos. La flotación iónica también tiene perspectivas como técnica analítica, donde sería un camino conveniente de separación y concentración de trazas de materiales de soluciones muy diluidas, previas a su determinación; como esta técnica puede

diferenciar aniones de cationes y coleccionar iones selectivamente, resulta una herramienta útil para determinar, inequívocamente, la naturaleza de las especies químicas presentes en un estudio cinético o de equilibrio; ésta también ofrece un camino conveniente de colecciones simples para prospectos geológicos basados en la muestra de metales disueltos en ríos.

Como los iones pueden ser concentrados de soluciones muy diluidas, es importante considerar como una posibilidad económica, la recuperación de valores a partir del agua de mar. Una extensa variedad de elementos están presentes en el mar aunque en pequeñas cantidades, hasta ahora, el manejo de grandes volúmenes de agua constituye un obstáculo insuperable para la recuperación económica de estos elementos. En flotación iónica, sin embargo, solamente deben ser removidas las espumas de la superficie de la solución y el volumen de manejo se puede aumentar con el incremento de la profundidad a la cual burbujas y colector son introducidos; si una fracción razonable del producto es colectado y llevado a la superficie, este proceso no sólo llega a ser económico, sino de importancia estratégica; existe la posibilidad de usar la técnica en forma inversa para solucionar algunos problemas con efluentes de aguas sucias, particularmente la incomodidad que provocan las espumas de sulfato de dodecibenceno[1].

Esta técnica también puede ser usada para concentrar iones orgánicos de soluciones acuosas por adición de un colector surfactante de carga opuesta. El principio es el mismo que en la flotación iónica inorgánica, la adición del colector recién preparado asegura la ausencia de micelas y el paso de finas burbujas de aire lleva el producto insoluble a la superficie donde se colecta la espuma en forma de nata. Sin embargo existe una diferencia importante; en flotación iónica inorgánica los iones frecuentemente son polivalentes, el producto formado entre el ion y el colector tiene más de un centro hidrofóbico,

diferenciar aniones de cationes y colectar iones selectivamente, resulta una herramienta útil para determinar, inequívocamente, la naturaleza de las especies químicas presentes en un estudio cinético o de equilibrio; ésta también ofrece un camino conveniente de colecciones simples para prospectos geológicos basados en la muestra de metales disueltos en ríos.

Como los iones pueden ser concentrados de soluciones muy diluidas, es importante considerar como una posibilidad económica, la recuperación de valores a partir del agua de mar. Una extensa variedad de elementos están presentes en el mar aunque en pequeñas cantidades, hasta ahora, el manejo de grandes volúmenes de agua constituye un obstáculo insuperable para la recuperación económica de estos elementos. En flotación iónica, sin embargo, solamente deben ser removidas las espumas de la superficie de la solución y el volumen de manejo se puede aumentar con el incremento de la profundidad a la cual burbujas y colector son introducidos; si una fracción razonable del producto es colectado y llevado a la superficie, este proceso no sólo llega a ser económico, sino de importancia estratégica; existe la posibilidad de usar la técnica en forma inversa para solucionar algunos problemas con efluentes de aguas sucias, particularmente la incomodidad que provocan las espumas de sulfato de dodecílbenzeno[1].

Esta técnica también puede ser usada para concentrar iones orgánicos de soluciones acuosas por adición de un colector surfactante de carga opuesta. El principio es el mismo que en la flotación iónica inorgánica, la adición del colector recién preparado asegura la ausencia de micelas y el paso de finas burbujas de aire lleva el producto insoluble a la superficie donde se colecta la espuma en forma de nata. Sin embargo existe una diferencia importante; en flotación iónica inorgánica los iones frecuentemente son polivalentes, el producto formado entre el ion y el colector tiene más de un centro hidrofóbico,

éste es altamente insoluble y en el mejor de los casos forma una nata muy rápidamente. Los iones orgánicos frecuentemente son univalentes, y además el producto, a pesar de ser insoluble, tiene una tendencia a formar una espuma estable, ésta puede, sin embargo, romperse por la presencia de aire caliente, lo cual no es deseable. Se debe dejar una espuma residual sobre la cual el concentrado puede flotar. Esto es necesario porque el producto uni-univalente, el cual es realmente una sal, puede algunas veces disociarse otra vez si se pone en contacto con agua. Si las precauciones mencionadas anteriormente se llevan a cabo, pueden hacerse excelentes recuperaciones de soluciones muy diluidas, además, se aumenta el grado de selectividad mostrado en el método para el caso de iones inorgánicos.

Otra aplicación de la técnica es en la flotación de colorantes, que evita los análisis orgánicos laboriosos. Soluciones diluidas de colorantes, usualmente de una concentración de 0.01 mg/l, se decoloran completamente, algunas veces en unos minutos. El color es colectado en la espuma, debido a la presencia de centros cromóforos aniónicos y/o catiónicos, los cuales se pueden flotar selectivamente usando colectores de carga contraria, en función del pH. En los trabajos de flotación de colorantes es también aconsejable el uso de soluciones recién preparadas, ya que éstos tienden a formar micelas. Los iones son fácilmente colectados, sin embargo como son sustancias orgánicas, la mayoría de las veces se encuentran débilmente disociados, de donde, el pH es muy importante.

El método puede ser usado para coleccionar iones orgánicos de productos naturales. Este método tiene aplicación potencial en la concentración de antibióticos y otros productos biológicos valiosos que sean ionizables.

Es posible recuperar el flotado iónico orgánico de una reacción de descomposición doble en un solvente no acuoso, ya sea benceno o alcohol,

estando la recuperación determinada por el comportamiento químico de las especies involucradas.

Una de las dificultades de la flotación iónica de especies orgánicas es que usualmente son compuestos incoloros, esto puede llegar a ser una dificultad cuando una de las especies ha sido completamente colectada y la siguiente no se llega a coleccionar por completo. Este problema puede solucionarse conjuntando la flotación de colorantes. Al introducir una pequeña cantidad del colorante en la solución es posible observar cuando la colección de la primera especie se termina, por la aparición del color en la espuma[2].

En estudios recientes, la técnica de flotación iónica o fraccionación por espuma ha recibido una atención mayor, teórica y prácticamente, debido principalmente a su elevada eficiencia en la separación iónica y en la concentración de soluciones acuosas diluidas. En la práctica usual de flotación iónica, los iones en solución son colectados mediante una especie producida por un surfactante iónico de carga opuesta a la de éstos. La flotación de iones con un surfactante iónico del mismo signo aun no ha sido completamente estudiada. Se ha estudiado la adición de un agente quelatante como electrolito "colector", el cual al tener carga eléctrica opuesta a ambos, actúa como un puente entre los iones surfactantes y metálicos. Varios sistemas son separados de esta forma[3].

Otros estudios han mostrado que compuestos de superficie inactiva (moleculares o iónicos), pueden ser removidos de la solución si una superficie activa se añade para unirla a la superficie inactiva del material, de manera que éste pueda ser adsorbido en la superficie de la burbuja. Este proceso puede realizarse mediante la formación de un quelato u otro compuesto, o a través de la atracción electrostática con la capa de surfactante adsorbido en la superficie inactiva.

El producto formado por el colector y la especie a extraer, que se conoce con el nombre de complejo o coligando, siempre se presenta como un sólido en la superficie de la solución. Sin embargo, esto puede abarcar grupos de iones sujetos a la superficie de la burbuja por la actividad superficial del colector (usualmente la concentración del colector y la especie a extraer son bajas), si se aumenta la concentración se puede llevar a cabo una precipitación del coligando antes que el gas pase por la solución.

a). Aspectos Prácticos.

Las celdas usadas para la flotación iónica tienen en promedio un diámetro de poro de 10 a 50 micras, en caso de requerir espumas finas se utilizan poros finos (aproximadamente 5 micras). Estas celdas llegan a tener un volumen de dos litros de capacidad y normalmente no requieren de ductos para extraer la espuma; las celdas de poro grueso son más grandes y largas y están hechas de manera que se puedan extraer grandes cantidades de espuma.

Los gases usados para la flotación generalmente son nitrógeno o aire. El gas penetra a la celda a través de una cámara que previene perturbaciones de presión indeseables unida a un rotámetro. Si las mediciones se hacen a una temperatura constante, el gas es pasado también por un intercambiador, inmerso con la celda en un termostato.

En general, el aparato que se requiere para la aplicación de este método, no es sofisticado ni costoso.

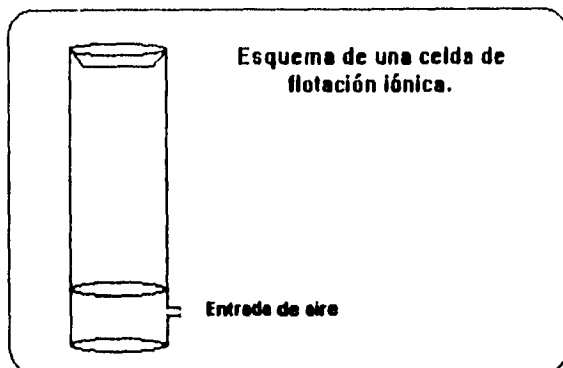


Fig. 2 Celda de Flotación Iónica.

Cuando se flotan soluciones radioactivas, la parte superior de la celda se comprime como medida de seguridad y se introduce un dispositivo para remover el material activo después de la flotación.

El seguimiento de la flotación en todos los casos se realiza mediante la toma de muestras de la celda durante la flotación y subsecuentes análisis para determinar la cantidad de la especie a extraer que es removida. Una variedad de métodos de análisis son usados, gravimétricos, volumétricos e instrumentales, dependiendo del sistema bajo el cual se esté investigando. El método generalmente más aplicado, es adicionando un trazador radioactivo del elemento flotado y siguiendo su remoción por el decremento que ocurre en la actividad específica de la solución.

Una ventaja de la flotación iónica es que permite el fácil manejo de grandes volúmenes, en los que se colecta la especie de la solución diluida concentrándola en un pequeño volumen de producto extraído. La producción de una gran cantidad de espuma es innecesaria e indeseable, aunque una pequeña cantidad es ventajosa, en ésta se soporta el producto extraído, previniendo la redispersión en la solución. La cantidad de espuma formada depende de la concentración del colector, la cual debe ser controlada; al añadir

el colector en exceso, éste inhibe la flotación; si el producto extraído está presente en la solución acuosa como un sólido, las partículas pueden ser cubiertas con una capa de colector, la cual interactúa con las cadenas surfactantes del colector depositándose una segunda capa de colector a concentración de surfactante cercana a la concentración micelar crítica, los grupos iónicos se encuentran orientados hacia el agua y con esto disminuyen los centros hidrofóbicos de las partículas evitando que floten fácilmente.

Cuando el colector y la especie a extraer están presentes en la solución como iones, se propone primero, asegurar que se realice la interacción más probable colector-especie a extraer en el seno de la solución, y que estas especies se adsorban en las burbujas, evitando que las partículas de colector se aglomeren. Segundo, que la concentración del colector no exceda la concentración micelar crítica, ya que la flotación podría disminuir porque los iones de la especie a extraer se adsorben en las micelas, las cuales son incapaces de flotar a causa de sus superficies hidrofóbicas.

Como el producto a extraer durante la flotación iónica es un compuesto químico con colector y especie a extraer, para que la flotación sea completa, requiere que la relación ϕ sea al menos estequiométrica en uno de los componentes. En cada sistema existe un rango de valores para los cuales el proceso es más eficiente, siendo estas relaciones ligeramente más grandes que las requeridas para las combinaciones estequiométricas. El exceso de colector es necesario, dependiendo de si la especie a extraer es precipitada antes que la flotación comience, la cantidad de colector necesario está cerca de la estequiometría requerida y por otra parte de si los iones del colector se encuentran en la superficie de una burbuja, el tiempo de residencia en la burbuja debe ser suficiente para permitir que éste reaccione con la especie a extraer sin complicaciones. Si no es así, el colector se desperdicia y la remoción completa

de la especie a extraer con una cantidad estequiométrica de colector llega a ser imposible.

La relación óptima de ϕ varía ampliamente dependiendo del sistema.

Las adiciones intermitentes del colector implican que durante la flotación la especie a extraer está presente en exceso. Esto asegura que el colector no se flota y derrocha, sin remover una cantidad estequiométrica de la especie a extraer. Aunque estas recuperaciones deben ser más eficientes, la redispersión puede ocurrir.

La aplicación de la flotación iónica es más eficiente cuando la concentración de la especie a extraer está en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-3} M. Arriba de estos valores la cantidad de producto formado extraído en gran proporción es frecuentemente inconveniente, mientras que por debajo, la cantidad de colector presente es insuficiente para formar un soporte adecuado de espuma y las flotaciones son incompletas.

La estabilidad de la espuma se incrementa en presencia del colector y aumenta la eficiencia de la flotación.

Se ha establecido que en flotación iónica usando flujos de gas bajos, de alrededor de 10 l/hr, y con celdas con membranas de porosidad fina (o alrededor de 250 l/hr usando membranas de porosidad grande), las recuperaciones llegan a ser más rápidas al incrementar el flujo, mientras que con flujos elevados, las recuperaciones son incompletas porque el producto extraído es redispersado en la solución turbulenta.

Con membranas de porosidad grande, el flujo de gas más alto genera la formación de grandes cantidades de espuma, las cuales soportan el producto extraído más eficientemente, sin embargo, con éstas se manejan cantidades apreciables de la solución acuosa. Esta última, es una desventaja innecesaria y

el uso de una membrana de porosidad fina parece ser la elección más satisfactoria.

Generalmente la presencia de sales neutras disminuye la eficiencia de la flotación iónica, debido a que forman con el colector sales flotables, de manera que, compiten con la especie a extraer.

Los cambios de pH tienen marcados efectos en la naturaleza y carga del colector y de la especie a extraer, la flotación iónica es particularmente susceptible a las variaciones de este parámetro. Los siguientes efectos pueden ocurrir por el cambio de pH:

1.- Cambio en la carga de la especie a extraer, debido a la hidrólisis o a la formación de otros complejos.

2.- Cambios en la disociación del colector, ácidos y aminas, por ejemplo, pueden perder su carga o, subir o bajar el valor de pH.

3.- La especie a extraer puede precipitar como un hidróxido y removerse por flotación de precipitados en lugar de flotación iónica. La variación de pH puede llevar a un cambio en la naturaleza del proceso.

4.- La flotación puede suprimirse por el incremento de la fuerza iónica, debido a un ajuste a valores extremos de pH.

5.- La estabilidad de la espuma que soporta el producto a extraer puede cambiar, dando lugar a redispersión.

Por estas razones el ajuste del pH es un prerequisite muy importante.

Estudios de la influencia de la temperatura sobre la flotación iónica casi no se han realizado. Un decremento considerable de temperatura no puede justificarse por el incremento de solubilidad del producto extraído, ni a las estabilidades más bajas de la espuma. Esto se justifica por el hecho de que como la adsorción es un proceso exotérmico, un incremento en la temperatura genera un decremento en la cantidad de colector en las burbujas.

Una aplicación analítica de estos procesos es la determinación de surfactantes. La primera aplicación analítica fue hecha para remover el 9-octadecanoato de soluciones por adición de un exceso de iones de cristal violeta. Los complejos formados entre ambos fueron removidos por flotación y el surfactante orgánico determinado por colorimetría.

Un proceso de flotación tiene la ventaja sobre otros métodos, de que el complejo colorante surfactante es removido sin emulsificación de solventes orgánicos. Las desventajas, sin embargo, son que los colorantes catiónicos se adsorben sobre la superficie de vidrio, que puede tener alguna actividad superficial y flotar independientemente del surfactante, provocando la redispersión del producto extraído y por lo tanto su regreso a la fase acuosa.

La flotación iónica también se usa como técnica de preconcentración en la determinación de trazas de elementos como plata, oro, fierro, cobre y cobalto. Los complejos aniónicos de estos elementos se forman por adición de iones oxalato, cianuro y tiosulfato, y se flotan de la solución usando un colector catiónico. El exceso de reactivo complejante añadido debe ser cuidadosamente controlado o la competencia por el surfactante se lleva a cabo entre las diferentes formas iónicas presentes. La espuma es removida y disuelta en etanol, la solución resultante se diluye con agua y el proceso de flotación se repite.

Aunque se muestra esta técnica como un gran proceso de concentración, la flotación iónica sufre de desventajas de pérdidas en la recolección de la espuma, la especie removida no es de 100% en cada repetición del proceso e incrementa el error total.

Dos usos principales para el proceso son:

- Descontaminación de aguas.
- Extracción de metales.

Otro uso es la concentración y separación de sustancias de importancia toxicológica y farmacéutica.

La flotación de sales solubles provenientes de menas minerales consiste en la separación de estos materiales por flotación usando aminas como colectores. En tratamiento de aguas, la flotación es usada para remover iones disueltos o surfactantes y sólidos suspendidos.

El rol de la flotación en el tratamiento de aguas contaminadas, involucra la remoción de iones dicromato y complejos de cianuro, los cuales se encuentran en los desperdicios industrial del metal terminado, acero y plantas industriales de coque. Se mostró que la flotación iónica remueve estas impurezas eficientemente y que la regeneración del surfactante es factible. El proceso puede ser competitivo económicamente.

Otros aspectos en la descontaminación de aguas es la remoción de elementos radioactivos de efluentes, particularmente por flotación iónica, debido al manejo de pequeños volúmenes en los que el material activo es convenientemente concentrado para su almacenaje o disposición.

En la extracción de metales se han recuperado cobre, cobalto, níquel, aluminio y otros, por la técnica de flotación[4].

2.- XANTATOS.

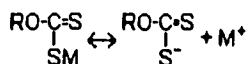
Para aplicar la flotación al beneficio de los minerales, se les agregaba un compuesto (colector) capaz de formar una película o cubierta en la superficie del mineral para volverlo hidrofóbico. Entre estos compuestos estaba un aceite constituido por hidrocarburos, por ejemplo petróleo crudo o brea del carbón, etc. Estos aceites eran adsorbidos en grados diversos por los minerales que tienen lustre metálico, tales como los sulfuros minerales de los metales básicos. Los

sulfuros minerales, o en general, aquellos con lustre metálico, retenían el aceite y llegaban a embarrarse con él de tal modo que podían ser flotados. El proceso era tosco (burdo) y el grado de concentración era bajo comparado con la práctica moderna. Por otra parte, era virtualmente imposible recuperar selectivamente una clase de mineral de otro presente.

Los colectores químicos utilizados en la flotación de minerales son compuestos especiales que contienen una parte polar y una no polar. El grupo no polar, consiste de una cadena o cadenas de hidrocarburos las cuales varían en longitud y en estructura para los diferentes reactivos. El grupo polar corresponde a un radical activo químicamente soluble en agua, el cual, para el caso de colectores aplicables a sulfuros minerales, usualmente contiene uno o dos átomos de azufre. Los más comunes y más poderosos colectores son los XANTATOS, que tienen dos átomos de azufre y la estructura siguiente:



En este compuesto R representa la cadena hidrocarbonada y M es un metal alcalino. El radical polar -SM constituye el grupo soluble, ionizándose en la solución con la producción de un catión y el ion xantato:



En la adhesión de colectores, el grupo hidrocarburo está orientado de tal modo que se aleja de la superficie del mineral formado en ella lo que equivale a una película de hidrocarburo.

Los xantatos se emplean principalmente en la flotación de los sulfuros metálicos. En seguida se proporciona una lista de los xantatos de uso común:

xantato:	átomos de carbono en la cadena surfactante:
etílico de sodio	2
etílico de potasio	2
isopropílico de potasio	3
isopropílico de sodio	3
butílico secundario de potasio	4
butílico secundario de sodio	4
amílico de potasio	5

Como regla, los xantatos más bajos en la serie (con menos átomos de carbono), son menos poderosos y más selectivos que los de cadena más larga. Por esta razón un xantato etílico usualmente se emplea para minerales fácilmente floculables y para elevar sólo los más flotables de una mezcla de sulfuros; si se quiere un reactivo algo más fuerte que el xantato etílico, el xantato isopropílico puede resultar efectivo. El xantato butílico secundario es considerablemente más poderoso que los xantatos etílico e isopropílico, pero no es comúnmente usado en la flotación de otros sulfuros minerales. Los más costosos, como son los xantatos amílicos, por lo general se emplean cuando los xantatos de rango inferior no dan la recuperación deseada de los minerales valiosos. Sin embargo, pueden obtenerse buenos resultados a un costo más barato, añadiendo una mezcla de xantato amílico y etílico. Ambos reactivos pueden ser agregados conjuntamente. Este método de control binario (dual) es en especial valioso en la flotación selectiva. El uso de un xantato de más alto rango por sí solo demandaría un control muy cuidadoso de la adición del reactivo para impedir la contaminación del concentrado. El método binario

(adición dual) es mucho más fácil de controlar y por lo general es tan efectivo como el otro método.

Los xantatos son muy rápidos en su acción como colectores. Aunque son efectivos en circuitos ácidos, generalmente son usados en circuitos alcalinos con un pH de 8 o superior[5].

Las sales de los xantatos con metales alcalinos, son sólidos relativamente estables, de un color amarillo pálido cuando son puros, y un desagradable olor.

Los xantatos de metales alcalinos son particularmente insolubles en agua, alcoholes, cetonas rebajadas, piridina y acetonitrilo. Son particularmente solubles en solventes no polares, semejante a éter o ligroína.

Las sales de los xantatos con los metales pesados, varían en color dependiendo de la especie metálica, son relativamente insolubles en agua, pero son solubles en muchos solventes orgánicos.

Las soluciones de los xantatos se estabilizan en medios alcalinos. La descomposición se acelera a valores de pH ácidos, sin embargo, en medios alcalinos la descomposición no es significativa durante un día. En experimentos realizados durante un período de ocho días, la descomposición fue de 75% a un pH de 6.5 y 25% a un pH de 10.5. En otros estudios se obtuvo un mínimo de descomposición a valores de pH de 10 a 13[6].

3.- ARSENICO.

a). Propiedades físicas.

El arsénico es un metaloide que pertenece al grupo VB de la tabla periódica. Sus propiedades son similares a las del fósforo y del antimonio. Sus estados de oxidación son 3+, 5+, 0 y 3-.

(adición dual) es mucho más fácil de controlar y por lo general es tan efectivo como el otro método.

Los xantatos son muy rápidos en su acción como colectores. Aunque son efectivos en circuitos ácidos, generalmente son usados en circuitos alcalinos con un pH de 8 o superior[5].

Las sales de los xantatos con metales alcalinos, son sólidos relativamente estables, de un color amarillo pálido cuando son puros, y un desagradable olor.

Los xantatos de metales alcalinos son particularmente insolubles en agua, alcoholes, cetonas rebajadas, piridina y acetonitrilo. Son particularmente solubles en solventes no polares, semejante a éter o ligroína.

Las sales de los xantatos con los metales pesados, varían en color dependiendo de la especie metálica, son relativamente insolubles en agua, pero son solubles en muchos solventes orgánicos.

Las soluciones de los xantatos se estabilizan en medios alcalinos. La descomposición se acelera a valores de pH ácidos, sin embargo, en medios alcalinos la descomposición no es significativa durante un día. En experimentos realizados durante un período de ocho días, la descomposición fue de 75% a un pH de 6.5 y 25% a un pH de 10.5. En otros estudios se obtuvo un mínimo de descomposición a valores de pH de 10 a 13[6].

3.- ARSENICO.

a). Propiedades físicas.

El arsénico es un metaloide que pertenece al grupo VB de la tabla periódica. Sus propiedades son similares a las del fósforo y del antimonio. Sus estados de oxidación son 3+, 5+, 0 y 3-.

El elemento existe en muchas formas alotrópicas. La más común es la gris. El punto de fusión es de 1090°K (817°C) a una presión de 3.7 MPa. El punto de sublimación es de 886°K (613°C) a una presión de 0.1 MPa.

La densidad del arsénico metálico es de 5.72 g/cm³ a una temperatura de 20°C.

El coeficiente lineal de expansión térmica es de $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La capacidad calorífica específica es de 0.329 J g⁻¹K⁻¹ a 291°K (18°C) y de 0.344 J g⁻¹K⁻¹ entre 273°K (0°C) y 373°K (100°C).

La resistividad eléctrica es de $2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ a una temperatura de 273°K (0°C).

El potencial normal del sistema As(III)/As(0) con respecto al electrodo normal de hidrógeno es de 0.24 V.

b). Propiedades químicas.

El arsénico se presenta formando una masa muy quebradiza de color gris acerado, con brillo metálico, con un peso específico de 5.62 a 5.96 g/cm³; cristaliza en rombohedros y es isomorfo con el antimonio metálico. Es un buen conductor de la electricidad y no tiene olor ni sabor. Es volátil a temperaturas superiores a 100°C, y se vaporiza rápidamente al rojo oscuro. A la presión ordinaria se volatiliza sin fusión previa, pero cuando se calienta bajo presión, se funde a 500°C.

Cuando su vapor se condensa en una atmósfera de arsénico, a una temperatura ligeramente inferior a la de volatilización, se forma una masa casi blanca, que apenas se oxida con el aire, aun cuando se calienta a 80°C. Cuando se deposita sobre una superficie fría o en una atmósfera que no es de arsénico, se forman cristales más densos [7].

Las variadas formas de arsénico tienen diferentes comportamientos con el aire, sin embargo el arsénico es oxidado a trióxido de arsénico cuando se calienta en aire, se quema con una flama blanca-azulada, formando vapores densos de trióxido de arsénico.

Con ácido nítrico y agua regia el arsénico se oxida a ácido arsénico. El arsénico es oxidado al estado 3+ con ácido nítrico diluido o ácido sulfúrico concentrado. La clorina combinada con arsénico forma tricloruro de arsénico. Cuando el metal se calienta con azufre se obtienen, AsS , As_2S_3 , o As_2S_5 dependiendo de las relaciones usadas. Una mezcla de arsénico y clorato de potasio provoca una explosión.

La combinación de arsénico con metales, forma arsenuros. Cuando se someten a oxidación los arsenuros dan el óxido del metal, ácido arsenoso y arsenitos básicos. Cuando se sujeta a tostación el arsenuro en presencia de cloro, da tricloruro de arsénico. Con calentamiento en ausencia de aire, se sublima y del arsénico metálico se forma un metal pesado de arsenuros, aunque el arsénico puede ser removido a temperaturas muy altas.

Con oxígeno, el arsénico forma tres óxidos, llamados trióxido de arsénico, pentóxido de arsénico y As_2O_4 , este último aparentemente contiene arsénico trivalente y pentavalente al mismo tiempo. El primero de los tres óxidos puede generar ácidos anhídridos. El ácido arsenioso es derivado del trióxido de arsénico y puede existir sólo en solución, sus sales son los arsenitos, As(III) . El ácido arsénico es derivado del pentóxido de arsénico. Sus sales, los arsenatos, generalmente corresponden a los fosfatos en su estequiometría. Sin embargo el ácido arsénico sólido correspondiente al ácido fosforoso no se conoce [8].

c). Comportamiento en solución.

El arsénico metálico no es fácilmente atacado por el agua, soluciones alcalinas, o ácidas. Reacciona con ácido nítrico (HNO_3) concentrado para formar ácido arsénico, H_3AsO_4 . El ácido clorhídrico (HCl) ataca al arsénico solamente en presencia de un oxidante.

Diagrama de Pourbaix.

Las zonas de equilibrio estable del arsénico y sus compuestos con agua se muestran en la figura 1 en un plano potencial-pH. Este diagrama es válido solamente en ausencia de compuestos que formen complejos solubles y sales insolubles con arsénico[9].

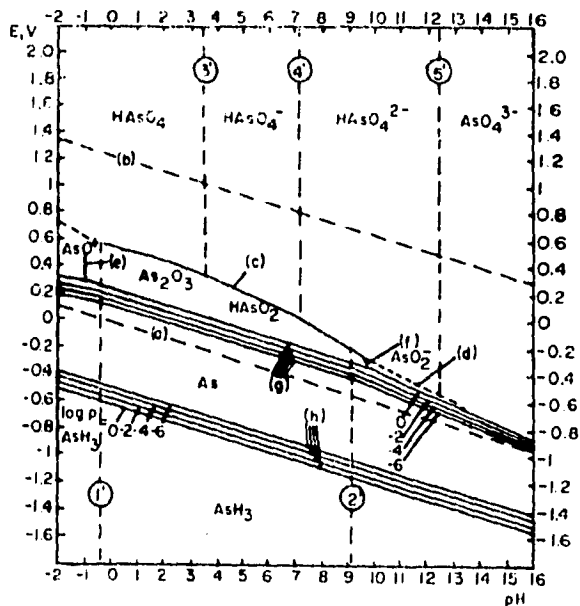
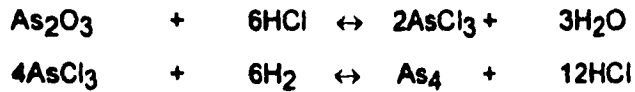


FIG. 1 Diagrama de equilibrio potencial-pH (Diagrama de Pourbaix) para el sistema Arsénico-agua a 25°C[9]

d). Obtención.

El arsénico elemental se obtiene en procesos metalúrgicos, sin embargo, éste es relativamente impuro. Es usualmente convertido a trióxido de arsénico o tricloruro de arsénico para purificación antes de la conversión a productos de arsénico comerciales. La gran demanda de arsénico elemental es para el uso en semiconductores donde la pureza es muy importante (99.999%).

El proceso más importante para obtener este producto es indicado en las siguientes reacciones:



Uno de los factores más importantes de este proceso es empezar con trióxido de arsénico 99% puro y purificar el tricloruro de arsénico intermedio antes de la segunda reacción.

El tricloruro de arsénico es manufacturado por la reacción de trióxido de arsénico con cloruro de hidrógeno, ambos en un tubo empacado en un tanque agitado. Esencialmente se puede usar un tubo empacado como un proceso continuo.

El cloruro de hidrógeno conteniendo de 3 a 10% de oxígeno elemental, se pasa por una cama de trióxido de arsénico a una temperatura de 180 a 250°C durante no menos de 10 minutos. Los vapores son condensados en un tanque de separación donde se forman dos fases. La fase superior es cloruro de hidrógeno acuoso (ácido clorhídrico) conteniendo 17.5% de tricloruro de arsénico y la capa inferior es 99% de tricloruro de arsénico.

La cantidad de tricloruro de arsénico en la capa superior está en función del cloruro de hidrógeno que no reacciona y que llega al reactor. Hay una gran desviación positiva en la solubilidad predecible por la ley de Raoult.

La capa del fondo de tricloruro de arsénico es transferida a un tanque de cerca de 20 platos teóricos empacados con carbón activado y con una pequeña cantidad de agua en la caldera del alambique que retiene las impurezas por hidrólisis parcial. Así, pequeñas cantidades de fierro, fósforo, telurio, cobre, antimonio, azufre, selenio, plomo, magnesio, níquel y manganeso se pueden remover. El tricloruro de arsénico que se obtiene es 99.99% puro.

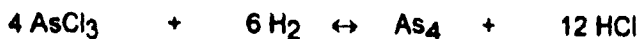
El tricloruro de arsénico en la capa superior de la separación es aislado por la destilación del ácido clorhídrico acuoso y el tricloruro de arsénico es extraído y destilado. Para la destilación directa, la concentración óptima de ácido clorhídrico es de 7.5 a 8.0 N.

Una alternativa a esta destilación es la extracción en un solvente orgánico como el benceno o el difenil-éter, seguido de una destilación. El benceno es destilado del tricloruro de arsénico, el cual puede ser combinado con la capa inferior de separación, o si se usa difenil éter, el tricloruro de arsénico es destilado del extractante. En uno u otro caso es necesario un fraccionamiento cuidadoso para proporcionar finalmente tricloruro de arsénico de pureza suficiente para la reducción a arsénico elemental.

El material de construcción del equipo de manufactura y purificación de tricloruro de arsénico es importante debido a la corrosividad de la combinación de cloruro de hidrógeno-agua y la pureza de los productos deseados.

La reducción de tricloruro de arsénico con hidrógeno a arsénico elemental es llevada a cabo al pasar por un reactor tubular. La temperatura se mantiene de 800 a 900°C.

La mejor ecuación que describe la reacción es la siguiente:



La constante de equilibrio K_{eq} es de 34 a 750°C, 120 a 900°C, 252 a 1000°C y 431 a 1100°C.

El arsénico elemental es condensado en una zona enfriadora en forma compacta para el uso de semiconductores o conversión a compuestos con propiedades de semiconductor. Una limitada pero importante demanda de arsénico metálico de 99.99% y de mayor pureza existen en la aplicación de semiconductores. Esta alta pureza de arsénico puede obtenerse por la reducción de compuestos de arsénico también de alta pureza [11].

Es también posible reducir trióxido de arsénico; este puede ser usado para la recristalización antes de la reducción, si es suficientemente puro. La reducción también es un proceso en fase vapor llevado a cabo a 800°C.

Un reactivo alternativo para la reducción de tricloruro de arsénico es el plomo, pero la recuperación es solamente de 70 a 80% porque se forma una aleación de plomo-arsénico.

La purificación de arsénico elemental, si se desea, es por sublimación en un tubo de cuarzo o por una zona de fundición.

El arsénico elemental puede también ser preparado por electrólisis en medio ácido, básico o en cloruro de piridinio fundido. La purificación es completa, pero no suficiente para el uso del arsénico directamente en semiconductores[10].

e). Importancia y usos.

El principal uso del arsénico es la manufactura de productos químicos. Durante los 80's, el arsénico se usó en las granjas de algodón, donde su uso es ahora restringido por consideraciones ambientales, para la preservación de bosques, para la protección de madera y otros productos del bosque.

El metanoarsenato de sodio, metanomonarsenato disódico, ácido cacodílico (también conocido como ácido dimetilarsínico u óxido hidroxidimetilarsino, cuya fórmula es $\text{HAs}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$) y ácido arsénico tienen

aplicaciones en la agricultura. Los tres primeros productos son usados como herbicidas, especialmente en campos de algodón para el control de malas hierbas. El ácido arsénico y ácido cacodílico se pueden usar como desecantes para desfoliación del algodón antes de cosechar. El arsenato de calcio se usa para el control de plagas.

El trióxido de arsénico refinado, primeramente usado como un decolorante en la producción de botellas de vidrio y en algunas de vajillas de cristal, está siendo remplazado por ácido arsénico, por razones ambientales. El ácido arsénico es usado en la obtención de sales que preservan la madera, principalmente arsenato de cromo-cobre. El ácido arsenílico es usado como un aditivo alimenticio para aves de corral y cerdos.

La aplicación de muchos productos químicos arsenicales está sujeta a restricción y debe someterse a regulaciones gubernamentales federales y locales del ambiente.

Los compuestos de arsénico se han empleado como agentes terapéuticos por no menos de 2400 años. Durante el siglo V a.C., Hipócrates recomendaba el uso de un unguento conteniendo sulfuro de arsénico para el tratamiento de úlceras. Galen (138-201 d.C.) y varios autores romanos prescribieron preparaciones similares de arsénico para enfermedades de la piel, tuberculosis, asma y lepra. El gran físico Avicenna pensó que los compuestos de arsénico fueron valiosos para el tratamiento de un número de enfermedades infecciosas. Durante la Epoca Medieval, el trióxido de arsénico fue extensamente usado por físicos y envenenadores profesionales. Sin embargo, a principios del siglo XX, el uso terapéutico del arsénico inorgánico es considerado obsoleto.

Los trabajos modernos en medicina arsenical se empezaron en 1905. Se demostró que el antoxyl puede curar tripanosomiasis experimentalmente. Este

aplicaciones en la agricultura. Los tres primeros productos son usados como herbicidas, especialmente en campos de algodón para el control de malas hierbas. El ácido arsénico y ácido cacodílico se pueden usar como desecantes para desfoliación del algodón antes de cosechar. El arsenato de calcio se usa para el control de plagas.

El trióxido de arsénico refinado, primeramente usado como un decolorante en la producción de botellas de vidrio y en algunas de vajillas de cristal, está siendo remplazado por ácido arsénico, por razones ambientales. El ácido arsénico es usado en la obtención de sales que preservan la madera, principalmente arsenato de cromo-cobre. El ácido arsenílico es usado como un aditivo alimenticio para aves de corral y cerdos.

La aplicación de muchos productos químicos arsenicales está sujeta a restricción y debe someterse a regulaciones gubernamentales federales y locales del ambiente.

Los compuestos de arsénico se han empleado como agentes terapéuticos por no menos de 2400 años. Durante el siglo V a.C., Hipócrates recomendaba el uso de un ungüento conteniendo sulfuro de arsénico para el tratamiento de úlceras. Galen (138-201 d.C.) y varios autores romanos prescribieron preparaciones similares de arsénico para enfermedades de la piel, tuberculosis, asma y lepra. El gran físico Avicenna pensó que los compuestos de arsénico fueron valiosos para el tratamiento de un número de enfermedades infecciosas. Durante la Epoca Medieval, el trióxido de arsénico fue extensamente usado por físicos y envenenadores profesionales. Sin embargo, a principios del siglo XX, el uso terapéutico del arsénico inorgánico es considerado obsoleto.

Los trabajos modernos en medicina arsenical se empezaron en 1905. Se demostró que el antoxyl puede curar tripanosomiasis experimentalmente. Este

descubrimiento pronto se estudió sistemáticamente de acuerdo a las propiedades químicas y biológicas de compuestos arsenicales aromáticos. Usando antoxyl se han preparado durante un periodo de 10 años, alrededor de mil derivados orgánicos de arsénico. Esta investigación dió lugar a diversas medicinas que pueden curar sífilis.

En 1932 un total de 12,500 compuestos de arsénico habían sido sintetizados y algunos han sido clínicamente probados[11].

f). Toxicidad.

Hay una variación extremadamente amplia en la toxicidad del arsénico y sus compuestos orgánicos e inorgánicos. El arsénico elemental tiene un nivel de toxicidad relativamente bajo. Sin embargo, exposiciones continuas a arsénico metálico, a sus aleaciones o ácidos pueden generar arsina en el organismo. La arsina es un compuesto de arsénico extremadamente tóxico.

La toxicidad de los compuestos de arsénico es más alta cuando el elemento está en su estado trivalente. Especies arsenicales trivalentes combinadas con SH^- y SeH^- , causan inactividad de enzimas que contienen estos grupos. Los compuestos de arsénico pentavalente son menos tóxicos, ya que ellos muestran una actividad reducida con las enzimas. En general, los compuestos arsenicales orgánicos pentavalentes son menos tóxicos que los compuestos arsenicales inorgánicos trivalentes. Los compuestos inorgánicos son especialmente clasificados como materiales riesgosos, aunque la toxicidad de estos compuestos de arsénico varía [10].

III. ANTECEDENTES

1.- Disposición de residuos y tratamientos.

El arsénico y productos conteniendo arsénico son acumulados por su toxicidad. Los procesos involucrados para remover materiales conteniendo arsénico son muy costosos y si la demanda de arsénico es inadecuada, se deben tomar medidas especiales para la disposición o venta de esos materiales.

En años recientes varios métodos para remover arsénico se han examinado. Por ejemplo, una mezcla de plomo-cobre es filtrada con ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura de 85 a 100°C en presencia de óxido de manganeso. Los metales níquel, cobre, fierro y arsénico disueltos, generan un residuo de azufre elemental y sulfuro de plomo; el residuo es separado. El arsénico se precipita como FeAsO_4 por adición de NaOH o Ca(OH)_2 a pH 4. El arsenato de fierro elimina de 88 a 92% de arsénico. Este contiene 24% de arsénico, 22% de fierro y de 3 a 5% de cobre y es una forma adecuada para disposición segura. La solución remanente es procesada, se remueve cobalto y cobre y se recupera el óxido de manganeso.

El plomo conteniendo arsénico proveniente del polvo de chimeneas puede ser filtrado con un 20% de ácido sulfúrico a 90°C. Más del 90% de arsénico, zinc y cadmio pasa a solución. Después se remueve el indio de la solución por extracción con solventes. El arsénico se precipita con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y CaCO_3 como un residuo de arsénico conteniendo fierro, este producto es adecuado para almacenarse en contenedores o para tratamientos posteriores.

Otro método para remover arsénico en fundiciones de cobre de polvos de chimenea está basado en un óxido filtrado a una presión parcial de oxígeno de 9

bar en un electrolito de sulfato de cobre. Cerca del 87% del arsénico presente y todos los valores metálicos pasan a la solución. El arsénico se precipita junto con plomo y metales preciosos. El plomo y metales preciosos se disuelven en una solución de cloruro-sulfato y se filtra. Durante la filtración alcalina subsecuente, el arsénico se disuelve como arsenato de sodio y se cristaliza. Por adición de sulfato de hierro, el arsénico soluble se precipita. Se obtiene un arsenato de hierro residual adecuado para su disposición.

De un concentrado de cobre rico en plata, el arsénico se convierte por un tratamiento con CaO en arsenato de calcio soluble. La producción de arsenato de calcio requiere oxígeno y una presión de 1.5 MPa (15 bar) a una temperatura de 190°C. Los cristales de arsenato de calcio son centrifugados y deshidratados en un filtro prensa.

El arsénico se remueve de concentrados conteniendo oro por flotación a partir de un método de vacío térmico.

El sulfato de sodio remueve 84% de arsénico de polvos de chimenea de hornos.

Otra propuesta para evitar productos no disponibles es la volatilización del arsénico como As_4 de un horno de camas múltiples de menas de estaño concentradas. La presión parcial de oxígeno y azufre puede ser adyacente de tal manera que el arsénico es convertido en los quemadores, por ejemplo, en un reactor tubular a una temperatura de 600 a 900°C, el As_4S_4 insoluble en agua se recupera en un lavador. El producto obtenido es adecuado para su disposición[8].

2.- Normatividad.

La concentración máxima aceptable para una exposición de 8 Hrs. a compuestos de arsénico, con la excepción de arsina, arsenato de calcio y arsenato de plomo, es de 0.5 mg de arsénico (como elemental) por metro cúbico de aire. La concentración máxima aceptable durante un periodo de 8 Hrs. para arsina es 0.05 ppm en aire, para arsenato de calcio es 0.1 mg de arsénico por metro cúbico de aire, y para arsenato de plomo es 0.026 mg de arsénico por metro cúbico de aire.

El Instituto Nacional de Manejo y Seguridad Ocupacional ha recomendado que la exposición ocupacional a arsénico y sus compuestos inorgánicos con la excepción de arsina y arsenato de plomo, se controle de manera que el trabajador no se exponga a una concentración mayor de 0.05 mg de arsénico por metro cúbico de aire, determinando como un tiempo-carga promedio, por arriba de 10 Hrs. de trabajo y 40 Hrs. por semana de trabajo[10].

3.- Eliminación y/o recuperación de arsénico de efluentes Industriales.

La recuperación de arsénico y/o sus compuestos de menas involucra una variedad de procesos, ya que depende del tipo de mena donde se encuentre.

El arsénico se encuentra combinado con fierro, cobre, níquel, zinc, estaño, plomo, etc. En la recuperación de estos metales el arsénico es un contaminante que se remueve. La recuperación es económica si el arsénico se encuentra en una concentración relativamente alta o si se concentra durante la separación.

Los métodos más comunes de separación son la volatilización de valores metálicos de la mena, más tarde se transforma a una forma soluble en agua, seguida de una extracción acuosa. La selección del tratamiento se hace

tomando en cuenta los otros elementos presentes en la mena, los cuales pueden ser importantes para su comercialización.

a). Volatilización de menas.

El arsénico y algunos de sus compuestos son más volátiles que la mayoría de los compuestos metálicos de las menas donde se encuentra. De allí que un modo común de recuperar arsénico involucra el calentamiento de la mena, algunas veces con la adición de algún material que ayude a la separación.

Menas conteniendo arsenopirita semejante a menas de plomo y cobre pueden ser liberadas de arsénico por calentamiento en un horno de sublimación, convertidor, cama fluidizada o ciclón para separar el arsénico de la mena. La sublimación de compuestos de arsénico ocurre durante la tostación de recuperaciones metalúrgicas de estas menas.

Variaciones más severas promueven la remoción más completa del arsénico en varias menas. Así, el hidrógeno con vapor, mantiene una atmósfera reducida y el carbón reduce el anhídrido de arsénico a arsénico elemental, y la adición de azufre en exceso y sulfuro de hidrógeno convierte la arsenopirita a FeS_2 y formas volátiles de As_2S_3 .

La sublimación reductiva usando carbón es aplicable a una variedad de menas minerales, recuperaciones de polvos, etc.

Varias mezclas se obtienen dependiendo del contenido de elementos en las menas iniciales y de los perfiles de temperatura-tiempo usados.

La adición de otros productos químicos ayuda a la separación selectiva del arsénico de algunas menas. El trióxido de azufre en gases de tostación ayuda a remover arsénico de enargita. La introducción de cloro como cloruro de

calcio, clorina o cloruro de hidrógeno permite que el tricloruro de arsénico, el cual es muy volátil, se separe fácilmente de las menas.

Los tratamientos de polvos metalúrgicos con ácido sulfúrico permite la sublimación de trióxido de arsénico a una temperatura alrededor de 600°C.

b). Extracción alcalina de menas.

El arsenito y arsenato de sodio son solubles en agua y un método común para remover fácilmente grandes cantidades de arsénico de menas, escorias y polvos de refinera es la extracción en soluciones alcalinas. Esto tiene una ventaja económica y operacional sobre las filtraciones ácidas y sublimación en muchos aspectos. El arsenato puede removerse por evaporación del agua o por precipitación como arsenato de calcio y convertirlo al producto deseado para la comercialización. Normalmente la extracción es llevada a cabo de 60 a 100°C con un tiempo de contacto de 2 a 4 horas. El tiempo de extracción puede ser reducido y la especie se extrae por adición de carbonato de sodio o hidróxido de sodio.

Se usan variaciones severas dependiendo del metal contenido en el material. Mezclas de vanadio son mejor extraídas cuando hay fluoruro presente, y las mezclas contienen metales nobles que no pueden ser extraídos por soluciones que contienen hidróxido de amonio por la solubilidad del metal noble. Los metales semejantes a cobre y zinc son convertidos a sulfuros y el arsénico es extraído como arsenato de sodio. Las mejores condiciones para llevar a cabo este proceso es una temperatura de 90 a 95°C y dos horas como tiempo de contacto. Usando estas condiciones cerca del 93% de arsénico es extraído.

Un sistema a contracorriente promueve extracciones más eficientes: dos extracciones remueven 98% y tres extracciones 99% de arsénico. Para cada tipo de mena las variaciones del proceso deben optimizarse[10].

c). Adsorción por flotación de coloides.

Un método de separación simultánea de trazas de germanio, arsénico, antimonio y selenio es mediante la concentración de las especies iónicas por flotación de coloides usando lauril-sulfato de sodio e hidróxido de fierro como colector. La recuperación óptima de los elementos se efectúa a pH 5.5. Los porcentajes de recuperación son: Ge, 86.6 %; As, 85.3%; Sb, 95.7%; y Se, 98.4%. El tiempo de flotación de las especies es de 5 minutos usando un flujo de aire de 17mL/min. Los análisis se hacen por espectrometría de absorción atómica.

En estudios recientes se ha observado un incremento interesante en la separación de trazas de elementos de grandes volúmenes de soluciones acuosas diluidas por flotación iónica[12].

d). Fijación de arsénico en sedimentos.

La fijación, especiación y movilización de sedimentos de arsénico durante la interacción sedimento-agua muestra que la transformación y fijación de arsénico(V) en sedimentos anaeróbicos, la liberación de éste ocurre en un tiempo de 6 meses, y las propiedades del sedimento afectan la movilización de arsénico (V), arsénico (III) y arsénico orgánico en el agua. El arsénico se moviliza de los sedimentos ya sea en tiempos de fijación cortos o largos. En tiempos cortos la liberación está relacionada con la concentración de arsénico en el agua y en las fases intercambiables. En tiempos largos la masa neta liberada está relacionada al sedimento total de fierro, fierro extraíble o concentración equivalente de carbonato de calcio.

Los sedimentos pueden contener cantidades substanciales de arsénico total (100 a 300 mg/g). La movilidad potencial y formas de arsénico en estos

sedimentos son desconocidas, sin embargo, se sabe que las condiciones ambientales en los sedimentos pueden influir la especiación y potencial de movilización del arsénico

La movilización de sedimentos de arsénico y los factores que la afectan son de gran importancia ambiental[13].

e). Adsorción de arsénico en carbón activado.

En este estudio se exploró el comportamiento del arsénico(III) y arsénico (V) durante la adsorción en carbón activado en función del pH y de la temperatura. La adsorción de As(III) se mantiene constante en un rango de pH 0.16 a 3.5, mientras que el As(V) muestra un máximo a un valor de pH 2.35 cuando el pH varía de 0.86 a 6.33. El carbón activado adsorbe 2.5% de su peso de As(V) y 1.2% de su peso de As(III) cuando la concentración de equilibrio de cada especie es $2.2 \times 10^{-2} \text{M}$.

Se estudió también la aplicación del método a las soluciones de cobre electroatrayentes. En éstas, el arsénico está usualmente presente en estado pentavalente en concentraciones del orden de 0.5 a 12 gramos por litro y representa una de las impurezas principales del electrolito. La presencia de esta impureza provoca algunos problemas en el proceso electroatrayente. Un problema es que el arsénico es co-depositado con cobre en el cátodo, lo cual resulta en una baja calidad en el cobre producido. El arsénico contenido en esta solución puede ser adsorbido mediante carbón activado. Otro problema es que puede formarse arsina si la concentración de cobre es baja, de tal manera que el arsénico se debe eliminar de la solución preferentemente antes de empezar el proceso electroatrayente de cobre[14].

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.- Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron trióxido de arsénico (As_2O_3), NaOH y H_2SO_4 , todos ellos grado RA, xantato isopropílico de sodio donado por Industrias Químicas de México y agua bidestilada.

2.- Modo operativo.

Las operaciones de precipitación, flotación iónica y mediciones de las propiedades fisicoquímicas se llevaron a cabo sobre soluciones 2×10^{-3} M de As(III) a pH natural conteniendo concentraciones crecientes de xantato isopropílico, después de dos semanas de condicionamiento. Las mismas determinaciones fueron realizadas utilizando soluciones 1×10^{-3} M y 3×10^{-3} M de As(III) a pH natural y 2×10^{-3} M a pH 8.5, con un tiempo de condicionamiento de 20 días, para estas soluciones.

a). Flotación iónica de arsénico (III).

La celda de flotación iónica utilizada [fig. 2] consiste en un tubo de vidrio recto con una membrana porosa de vidrio en el fondo. Su capacidad es de aproximadamente 150 mL.

La eliminación de As(III) por flotación iónica se realizó después de la precipitación, manteniendo un flujo constante de aire durante dos minutos y recuperando el sólido contenido en la espuma con ayuda de una espátula. El rendimiento se determinó a partir del arsénico residual total, libre y precipitado, en la solución flotada (previa disolución del xantato por adición de ácido fosfórico), por polarografía diferencial de pulsos en un analizador polarográfico

EG&G Princeton Applied Research, modelo 264A con un electrodo de mercurio también EG&G PARC modelo 303A SMDE.

b). Precipitación de arsénico (III).

Una vez alcanzado el equilibrio de precipitación (adición de xantato a la solución de arsénico (III), condicionamiento de un día bajo agitación suave y dos semanas más sin agitación), se llevó a cabo la separación de fases por filtración y en los casos requeridos por ultrafiltración con membranas. El rendimiento de precipitación se determinó mediante el análisis polarográfico del arsénico (III) libre en el filtrado (ver ANEXO I). El análisis del xantato libre se realizó por diferencia, mediante la titulación potenciométrica simultánea de X^- y $As(III)$ con $Ce(IV)$ y restándose la concentración de arsénico determinada por polarografía (ver ANEXO II). La determinación se efectuó con un equipo Beckman PI 45 con electrodos de Pt y ESC.

El diagrama de solubilidad para la caracterización del equilibrio de precipitación se trazó a partir de las concentraciones al equilibrio de arsénico y xantato.

c). Determinación de propiedades fisicoquímicas.

El potencial electrocinético de las partículas precipitadas de las soluciones de xantato isopropílico de arsénico, se determinó con el objeto de relacionar la evolución de la carga superficial de éstas con su flotabilidad. Las mediciones se realizaron en un Zeta-meter modelo 3.0+.

Las medidas de conductividad de las soluciones fueron determinadas con un conductímetro-resistímetro Tacussel modelo CDRV62. Dichas medidas se realizaron para tener una estimación cualitativa de la estequiometría de la reacción. Durante la precipitación, la conductividad se mantiene

aproximadamente constante, una vez que la reacción ha llegado al equilibrio, el exceso de agente precipitante, electrolito fuerte, provoca un cambio ligero en la pendiente.

Las determinaciones turbidimétricas fueron realizadas después de 10 minutos de decantación, en un equipo Hach modelo 2100A, con el objeto de poder relacionar la floculación (partículas suspendidas en solución transparente) y la flotación.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Eliminación de arsénico (III) por flotación iónica.

Todos los resultados se presentan en función del parámetro de flotación iónica ϕ , definido como

$$\phi = C_T / [\text{As(III)}]_0$$

donde C_T es la concentración total de xantato adicionado en Moles/L y $[\text{As(III)}]_0$ representa la concentración molar inicial de arsénico en la solución.

El porcentaje de eliminación se calcula con la siguiente relación:

$$\%R = (1 - [\text{As(III)}]_r / [\text{As(III)}]_0) \times 100$$

donde $[\text{As(III)}]_r$ es la concentración molar residual de arsénico en la solución tratada, es decir el arsénico total no flotado.

La curva de eliminación por flotación iónica, obtenida para una concentración de As(III) inicial de 2×10^{-3} M a pH natural se muestra en la figura 3a. En general, la eliminación se incrementa con ϕ , es decir, con el incremento de la concentración de xantato adicionado (C_T).

Para $\phi=1$ la eliminación de As(III) es aproximadamente del 5% y para $\phi=1.5$ ésta aumenta abruptamente hasta 55%. Para valores de $1.5 < \phi < 3.0$ la flotación se incrementa gradualmente hasta 60% y para $\phi > 3.5$ el aumento en los rendimientos es más marcado, alcanzando el 91% para $\phi=6$. Para estequiometrías mayores, $\phi > 6$, se observó que el porcentaje de eliminación alcanzado no fue mayor al valor máximo obtenido por lo que estos estudios de flotación no se reportan.

2.- Precipitación de arsénico (III) con xantato.

El rendimiento de precipitación se obtiene con la ecuación:

$$X = 1 - ([As(III)]_r / [As(III)]_o)$$

En general, la curva de flotación de concentración inicial 2×10^{-3} M de As(III) a pH natural, está por abajo de la de precipitación (si no consideramos los puntos que disminuyen) hasta $\phi=3$, a partir de $\phi=3.5$ la tendencia se invierte [fig. 3a], es decir $\%R > \%X$, lo cual indica que la cinética de precipitación se ve favorecida por la presencia de burbujas de aire en la serie de flotación. En general, la precipitación se incrementa al aumentar la concentración de xantato adicionado, ésta excede el 84% para $\phi=6$.

Durante la experimentación se pudo observar que la cinética de precipitación es lenta, ya que al prepararse las series de precipitación y flotación con concentraciones y volúmenes iguales y bajo las mismas condiciones del medio (se requirieron aproximadamente 20 días para que las soluciones floccularan en forma adecuada), los resultados de floculación no fueron idénticos; esto se debe probablemente a una cinética de reacción de precipitación lenta. Por otro lado, puede pensarse en el hecho de que la reacción no alcance el equilibrio puesto que, al retirar la fase precipitada, el filtrado se torna inmediatamente turbio, lo cual implicaría, que el xantato de arsénico sigue precipitando (y explicaría la no reproducibilidad) o, que la degradación del exceso de xantato en la solución sea responsable también de la turbidez (el dixantógeno, producto de oxidación del xantato, es insoluble en agua).

3.- Características fisicoquímicas del precipitado.

a). Potencial electrocinético.

A pH natural, el potencial electrocinético es negativo para todos los valores de ϕ estudiados, manteniéndose aproximadamente constante en un rango de -70 a -53 mV [fig. 3b], dando como resultado interacciones eléctricas altamente repulsivas entre las partículas. Estos valores se explican por la probable adsorción de los iones isopropilxantato o H_2AsO_3^- en exceso sobre la superficie del precipitado, lo cual provoca su dispersión (aparición de pequeñas partículas cargadas) y por tanto, una flotación incompleta.

b). Turbidimetría.

La floculación guarda también estrecha relación con la turbidez de la solución. Durante la precipitación, cuando el sólido formado se encuentra bien floculado, ésta es despreciable y la solución transparente. Sin embargo, la adsorción de iones provoca la dispersión de los floculos, es decir, se generan partículas cargadas muy pequeñas, responsables de la aparición de turbidez en la solución. La turbidez aumenta ligeramente con ϕ [fig. 3c].

c). Conductividad.

En la curva conductimétrica el cambio de pendiente, indicativo del final de la precipitación, no es apreciable. De existir éste, se explicaría cualitativamente la estequiometría del equilibrio de precipitación analizando las especies en solución: al adicionar el xantato, el arsénico precipita con éste siendo sustituidos los iones Na^+ provenientes del xantato, manteniéndose por consiguiente, una conductividad casi constante [fig. 3d].

3.- Características fisicoquímicas del precipitado.

a). Potencial electrocinético.

A pH natural, el potencial electrocinético es negativo para todos los valores de ϕ estudiados, manteniéndose aproximadamente constante en un rango de -70 a -53 mV [fig. 3b], dando como resultado interacciones eléctricas altamente repulsivas entre las partículas. Estos valores se explican por la probable adsorción de los iones isopropilxantato o H_2AsO_3^- en exceso sobre la superficie del precipitado, lo cual provoca su dispersión (aparición de pequeñas partículas cargadas) y por tanto, una flotación incompleta.

b). Turbidimetría.

La floculación guarda también estrecha relación con la turbidez de la solución. Durante la precipitación, cuando el sólido formado se encuentra bien floculado, ésta es despreciable y la solución transparente. Sin embargo, la adsorción de iones provoca la dispersión de los flóculos, es decir, se generan partículas cargadas muy pequeñas, responsables de la aparición de turbidez en la solución. La turbidez aumenta ligeramente con ϕ [fig. 3c].

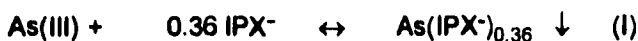
c). Conductividad.

En la curva conductimétrica el cambio de pendiente, indicativo del final de la precipitación, no es apreciable. De existir éste, se explicaría cualitativamente la estequiometría del equilibrio de precipitación analizando las especies en solución: al adicionar el xantato, el arsénico precipita con éste siendo sustituidos los iones Na^+ provenientes del xantato, manteniéndose por consiguiente, una conductividad casi constante [fig. 3d].

4.- Solubilidad del xantato de arsénico.

La precipitación del xantato isopropílico de arsénico está gobernada por el producto de solubilidad, determinado experimentalmente a partir de las concentraciones libres de As(III) y de IPX⁻ [fig. 3e]. La solubilidad del As(III) disminuye linealmente con la actividad del isopropilxantato, observándose un cambio en la pendiente, indicativo de dos equilibrios de precipitación.

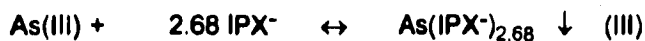
1) En presencia de bajas concentraciones de xantato la reacción de precipitación efectuada es:



y está gobernada por el producto de solubilidad:

$$K_s = [\text{As(III)}] [\text{IPX}^-]^{0.36} = 10^{-3.72} \quad (\text{II})$$

2) Al aumentar las concentraciones de xantato, la reacción y el producto de solubilidad son los siguientes:



$$K_s = [\text{As(III)}] [\text{IPX}^-]^{2.68} = 10^{-8.45} \quad (\text{IV})$$

Al variar la concentración inicial de arsénico a 1×10^{-3} M y a 3×10^{-3} M, los valores del producto de solubilidad y de la estequiometría se modifican, siendo $10^{-4.27}$ y 0.44 [fig. 4e], y $10^{-8.41}$ y 2.99 [fig. 5e], respectivamente. Se observa que al aumentar la concentración inicial de arsénico, la precipitación pasa de una estequiometría muy pequeña (0.44 para 1×10^{-3} M) a una mayor (2.99 para 3×10^{-3} M).

5.- Efecto de la concentración inicial del As(III).

En el caso de concentraciones iniciales de arsénico menores a 2×10^{-3} M, el sistema tiene un comportamiento muy irregular de flotación y de precipitación. El porcentaje de eliminación de arsénico aumenta conforme se incrementa la concentración de xantato en la solución. Para $[\text{As(III)}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M [fig. 4a], en

general, se puede decir, que los rendimientos de eliminación son menores que en el caso anteriormente estudiado, el potencial electrocinético es ligeramente más negativo [fig. 4b], la turbidez es semejante [fig. 4c] y la conductividad evidentemente menor [fig. 4d].

Para una concentración inicial de As(III) más elevada (3×10^{-3} M) la curva de precipitación presenta al inicio, valores de eliminación muy altos, debido probablemente a la adsorción de iones arsenito en exceso, lo cual es corroborado por el valor negativo del potencial electrocinético [fig. 5b]. La recuperación máxima por precipitación es del 94% para $\phi=2.5$, mientras que por flotación es del 79% para $\phi=5$. Para $\phi>4$, la flotación es incompleta, ya que los rendimientos son menores que los de precipitación. El potencial zeta es más negativo [fig. 5b], y la turbidez [fig. 5c] y la conductividad [fig. 5d] aumentan, siendo la primera bastante elevada.

Para $\phi=2.5$, se obtiene el máximo de recuperación por precipitación [fig. 5a], hecho corroborado por las medidas de turbidez (se presenta un máximo) [fig 5c] y de conductividad (se presenta un mínimo) [fig. 5d].

En las curvas de eliminación de arsénico de concentración 1×10^{-3} M [fig. 4a] y 3×10^{-3} M [fig. 5a] se observan características similares a las descritas anteriormente para las curvas de concentración inicial de 2×10^{-3} M [fig. 3a]. Sin embargo, para $2.0 < \phi < 2.5$ las recuperaciones para $C_0=3 \times 10^{-3}$ M son muy elevadas, debido probablemente a una mayor adsorción de arsénico sobre el precipitado.

general, se puede decir, que los rendimientos de eliminación son menores que en el caso anteriormente estudiado, el potencial electrocinético es ligeramente más negativo [fig. 4b], la turbidez es semejante [fig. 4c] y la conductividad evidentemente menor [fig. 4d].

Para una concentración inicial de As(III) más elevada (3×10^{-3} M) la curva de precipitación presenta al inicio, valores de eliminación muy altos, debido probablemente a la adsorción de iones arsenito en exceso, lo cual es corroborado por el valor negativo del potencial electrocinético [fig. 5b]. La recuperación máxima por precipitación es del 94% para $\phi=2.5$, mientras que por flotación es del 79% para $\phi=5$. Para $\phi>4$, la flotación es incompleta, ya que los rendimientos son menores que los de precipitación. El potencial zeta es más negativo [fig. 5b], y la turbidez [fig. 5c] y la conductividad [fig. 5d] aumentan, siendo la primera bastante elevada.

Para $\phi=2.5$, se obtiene el máximo de recuperación por precipitación [fig. 5a], hecho corroborado por las medidas de turbidez (se presenta un máximo) [fig 5c] y de conductividad (se presenta un mínimo) [fig. 5d].

En las curvas de eliminación de arsénico de concentración 1×10^{-3} M [fig. 4a] y 3×10^{-3} M [fig. 5a] se observan características similares a las descritas anteriormente para las curvas de concentración inicial de 2×10^{-3} M [fig. 3a]. Sin embargo, para $2.0 < \phi < 2.5$ las recuperaciones para $C_0 = 3 \times 10^{-3}$ M son muy elevadas, debido probablemente a una mayor adsorción de arsénico sobre el precipitado.

6.- Efecto de pH.

Para estudiar el efecto del pH se realizaron estudios de precipitación y flotación de soluciones de As(III) 2×10^{-3} M a pH natural [fig. 3a] y a pH 8.5 fijado con NaOH [fig. 6a].

Las curvas de precipitación y flotación a pH 8.5 [fig. 6a], tienen un comportamiento más regular que las de pH natural [fig. 3a]. Para $\phi=1$, tanto la precipitación como la flotación alcanzan el 42%, para $\phi=2$ la flotación es aproximadamente del 50% y la precipitación alrededor del 70%, la curva de precipitación está por encima de la de flotación, a partir de $\phi=3$ la divergencia entre éstas es mayor [fig. 6a].

La flotación es máxima para $\phi=4$, 88%, mientras que la precipitación es del 94%.

El rendimiento máximo de precipitación es de 95.8% a $\phi=6$, comparado con los datos de los sistemas estudiados a pH natural, $[\text{As(III)}]_0$ 1×10^{-3} M, 2×10^{-3} M y 3×10^{-3} M.

Las propiedades fisicoquímicas en este caso, están también mejor definidas. El potencial electrocinético, también negativo, aumenta de -97 a -74 mV [fig. 6b]. La turbidimetría es alta desde $\phi=1$, la dispersión es mayor conforme ϕ aumenta, observándose un incremento abrupto a partir de $\phi=3$ [fig. 6c]. En la curva conductimétrica se observa un ligero cambio de pendiente en $\phi=3$ [fig. 6d].

Nuevamente el diagrama de solubilidad muestra dos equilibrios de precipitación. Las constantes del producto de solubilidad condicional y las estequiometrías son respectivamente $10^{-8.65}$ y 3.05 a concentraciones elevadas de xantato, y $10^{-5.17}$ y 1.03 a bajas concentraciones de xantato.

7.- Figuras.

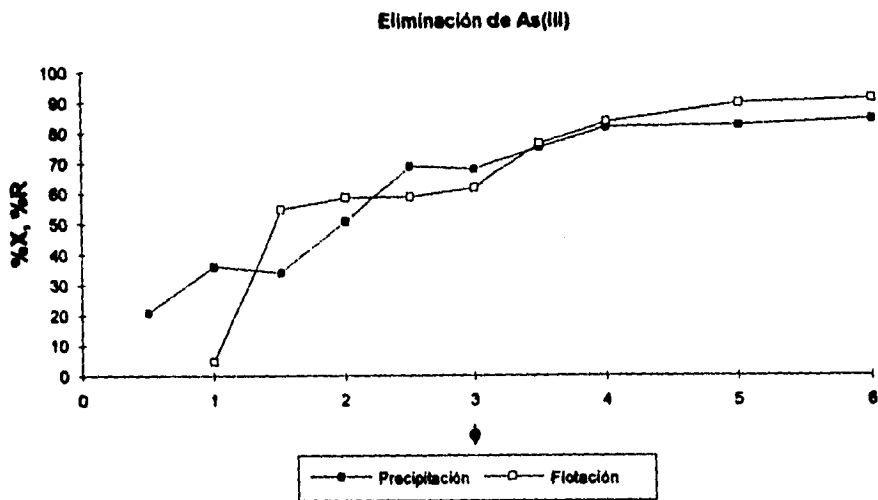


FIG. 3a. Eliminación de arsénico (III) por precipitación(%X) y por flotación iónica(%R) con isopropil xantato. $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

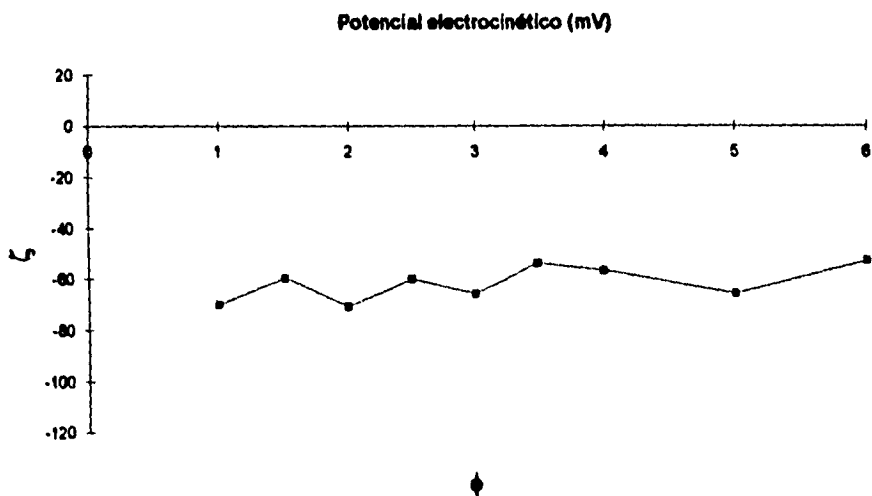


FIG. 3b. Evolución del potencial electrocinético del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

Turbidez

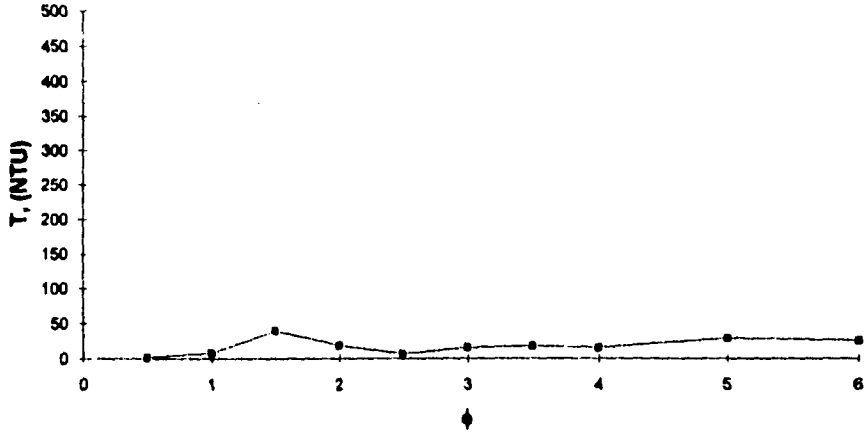


FIG. 3c. Variación de la turbidimetría del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

Conductividad específica

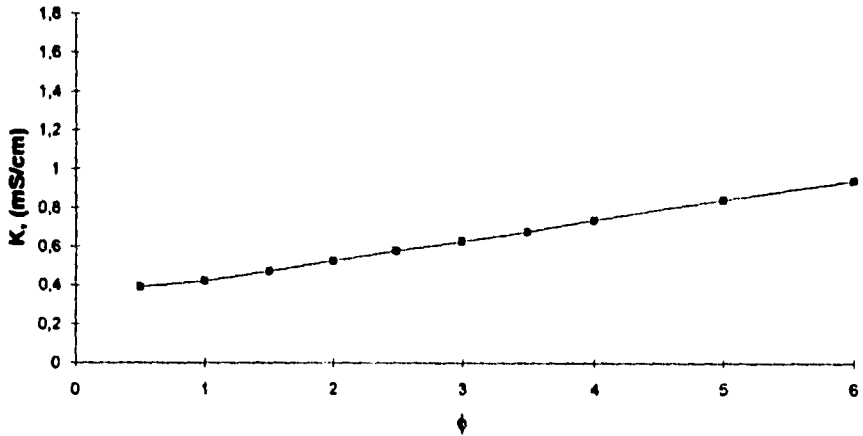


FIG. 3d. Variación de la conductividad del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

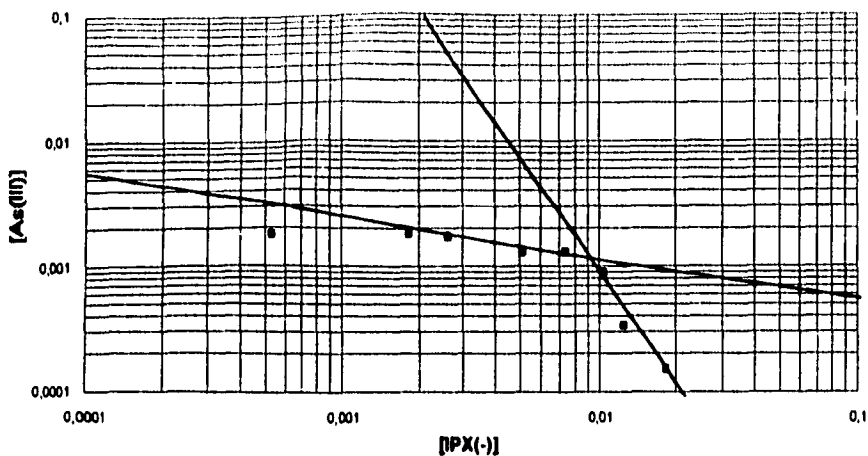


FIG. 3a Diagrama de solubilidad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento 20 días.

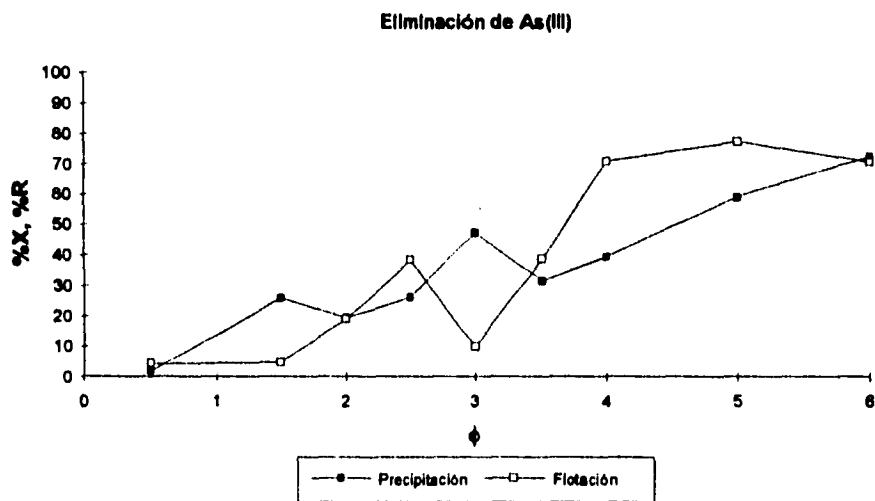


FIG. 4a. Eliminación de arsénico (III) por precipitación(%X) y por flotación iónica(%R) con isopropil xantato. $C_0=1 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

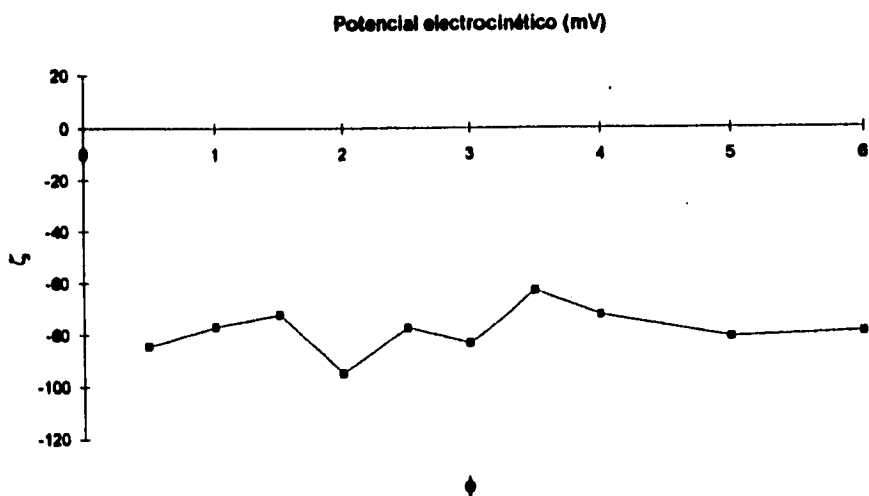


FIG. 4b. Evolución del potencial electrocinético del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=1 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

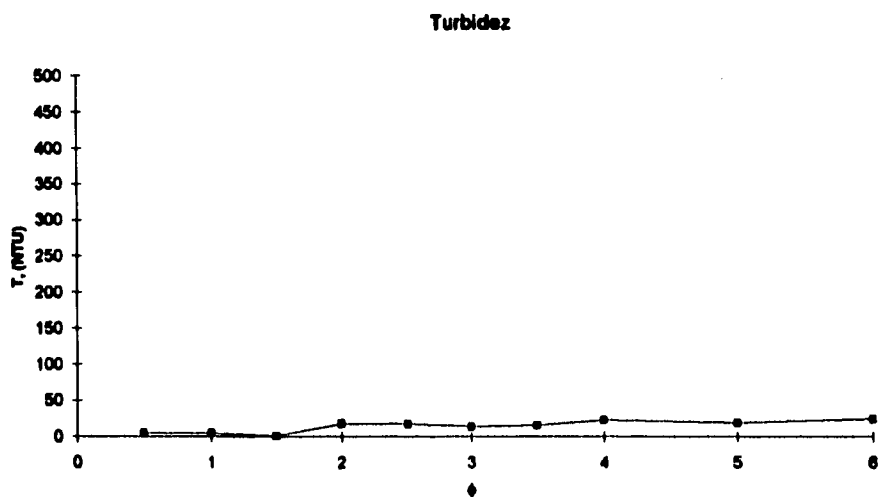


FIG. 4c. Variación de la turbidimetría del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=1 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

Conductividad específica

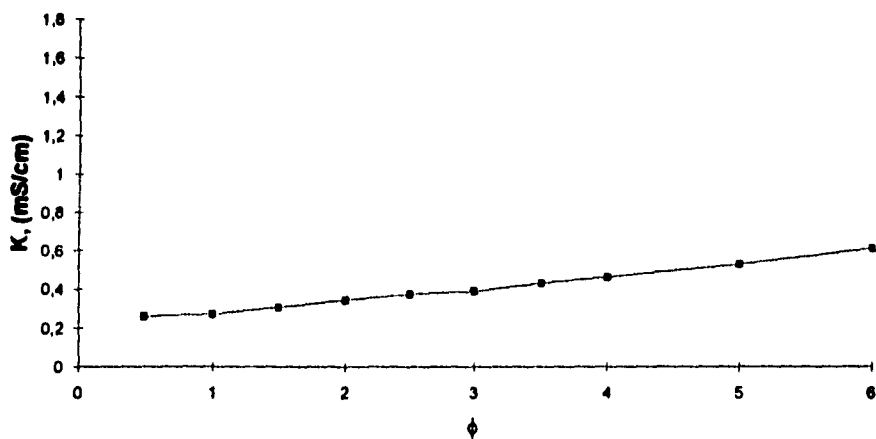


FIG. 4d. Variación de la conductividad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=1 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20

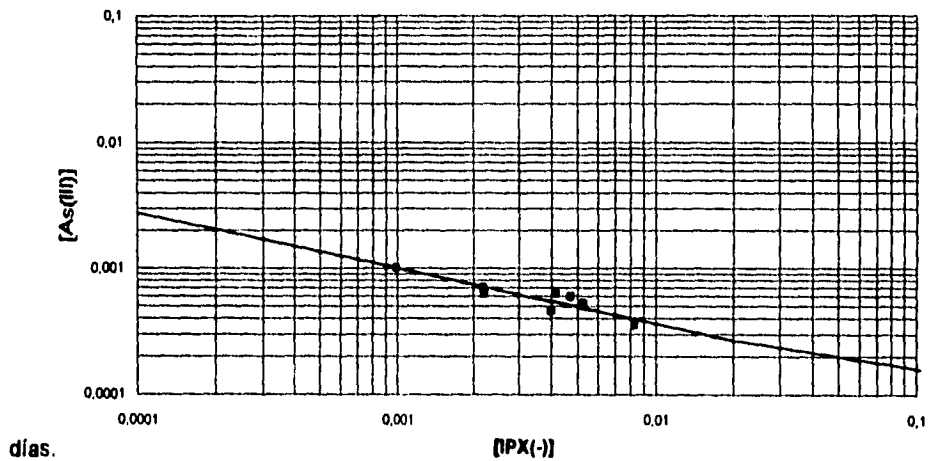


FIG. 4e Diagrama de solubilidad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=1 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento 20 días.

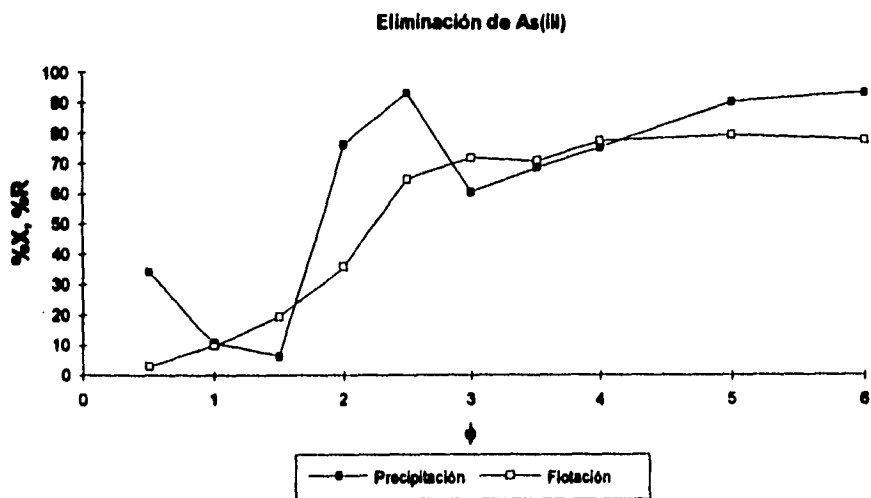


FIG. 5a. Eliminación de arsénico (III) por precipitación(%X) y por flotación iónica(%R) con isopropil xantato. $C_0=3 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

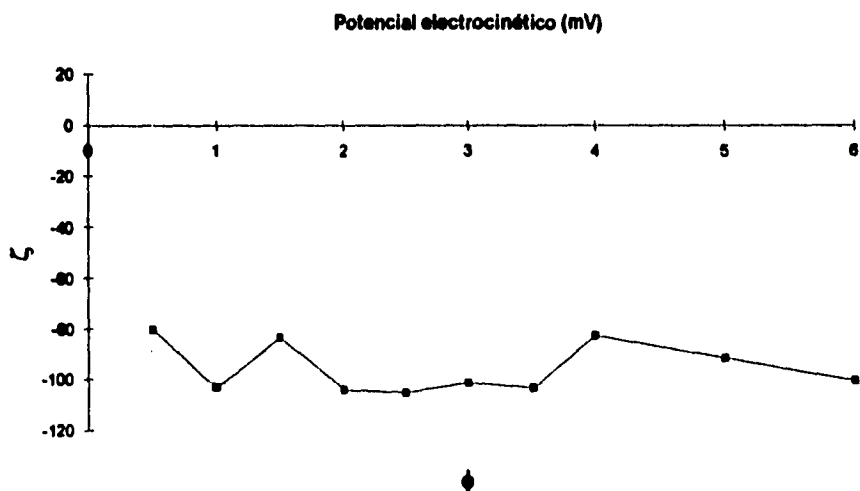


FIG. 5b. Evolución del potencial electrocinético del xantato isopropílico de arsénico (III). $C_0=3 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

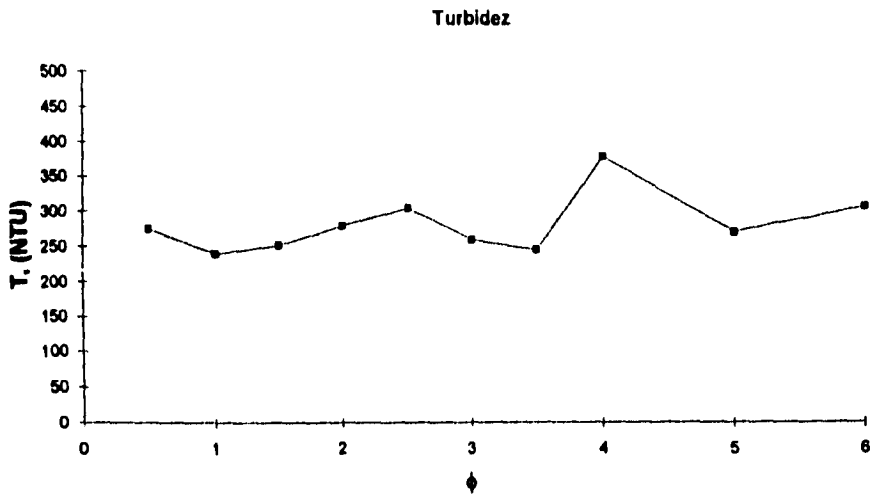


FIG. 5c. Variación de la turbidimetría del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=3 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

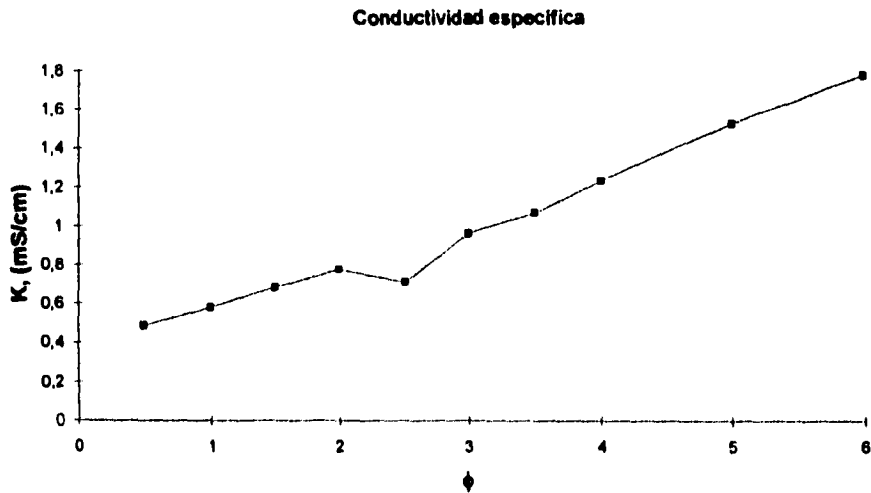


FIG. 5d. Variación de la conductividad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=3 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

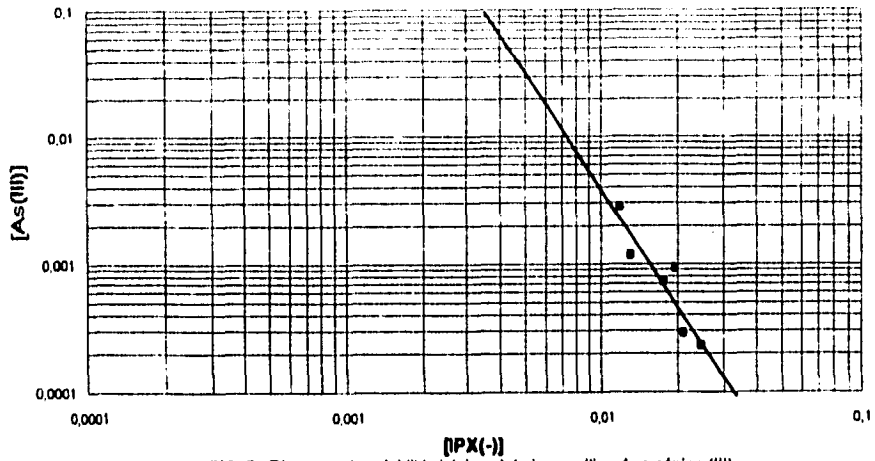


FIG. 5e Diagrama de solubilidad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=3 \times 10^{-3}M$, pH natural, $T=25^\circ C$, Condicionamiento 20 días.

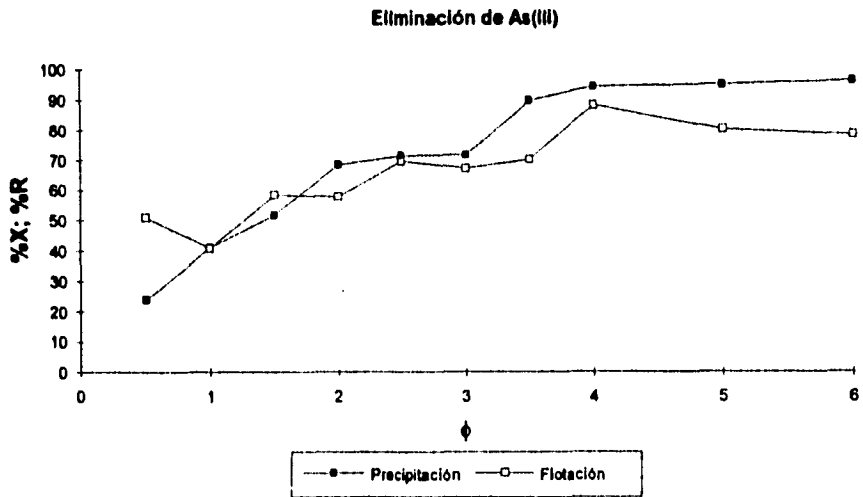


FIG. 6a. Eliminación de arsénico (III) por precipitación(%X) y por flotación iónica(%R) con Isopropil xantato. $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH 8.5 (Fijado con NaOH), $T=25^\circ C$, Condicionamiento= 20 días.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

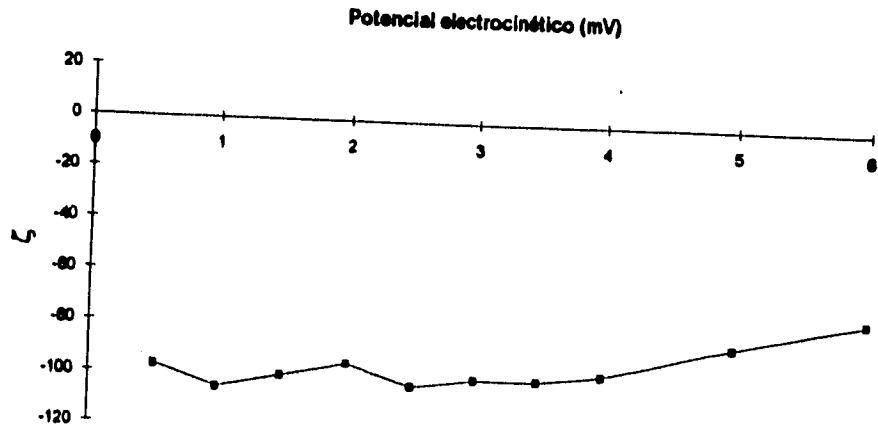


FIG. 6b. Eliminación del potencial electrocinético del xantato isopropílico de arsenico(III)
 $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH= 8.5 (Fijado con NaOH), T=25°C, Condicionamiento= 20 días.

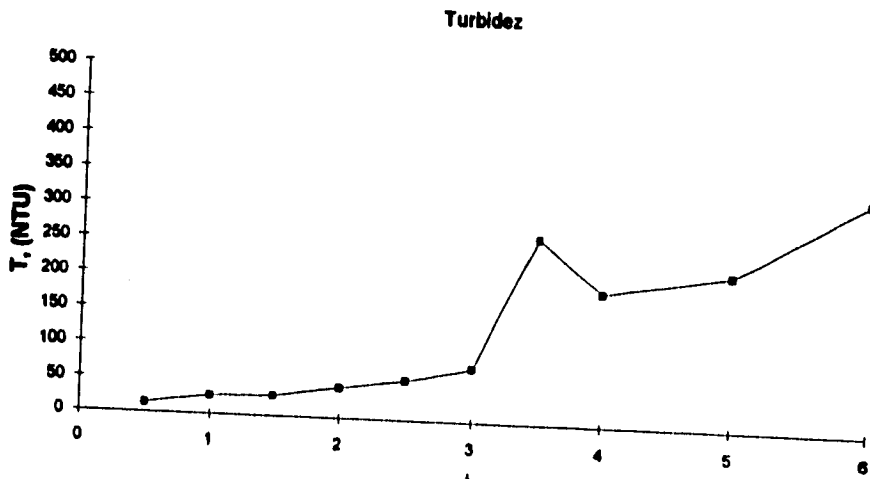


FIG. 6c. Variación de la turbidimetría del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=2 \times 10^{-3}M$, pH= 8.5 (Fijado con NaOH), T=25°C, Condicionamiento= 20 días.

Conductividad específica

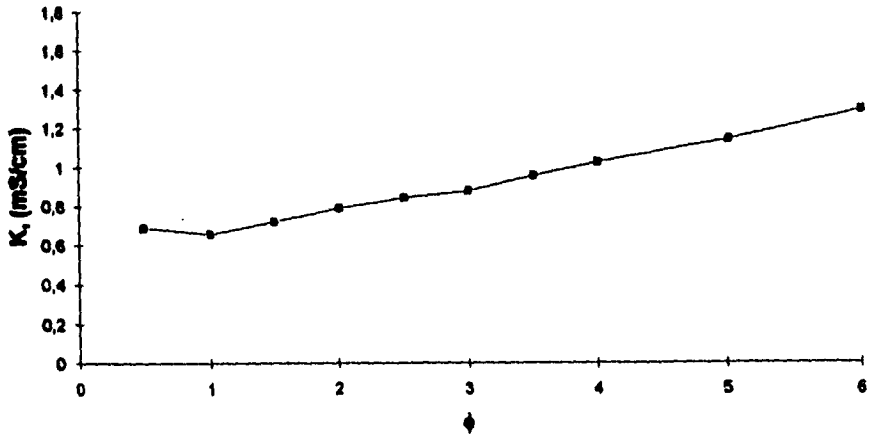


FIG. 6d. Variación de la conductividad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=2 \times 10^{-3}M$, $pH=8.5$ (Fijado con NaOH), $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento= 20 días.

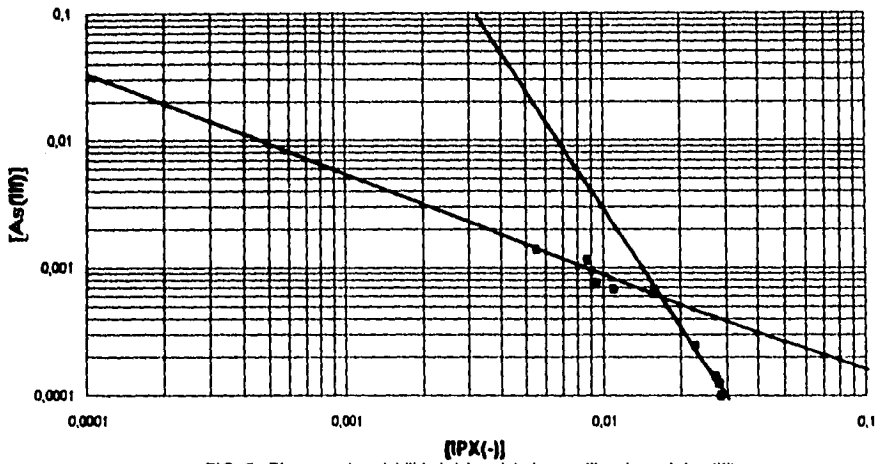


FIG. 6e Diagrama de solubilidad del xantato isopropílico de arsénico (III).
 $C_0=2 \times 10^{-3}M$, $pH=8.5$, $T=25^{\circ}C$, Condicionamiento 20 días.

VI. CONCLUSIONES

La eficiencia del proceso de flotación iónica, depende de la interacción química de precipitación. La eliminación no es total, sin embargo, el aumento de la concentración inicial de arsénico muestra un efecto apreciable positivo sobre los rendimientos.

La presencia de la interfase líquido-gas (burbujas) en la solución, favorece la cinética de precipitación y de floculación para concentraciones de As(III) de 1×10^{-3} y 2×10^{-3} M y valores de $\phi \geq 3.5$.

La reacción realizada entre el xantato isopropílico y el arsénico presenta una cinética lenta y no llega al equilibrio, ya que después de retirar las partículas floculadas de la solución por flotación o por filtración, aparecen nuevas partículas precipitadas (de manera que al retirar el precipitado se rompe el equilibrio del sistema), consecuentemente, la reproducibilidad de los resultados es difícil.

Los resultados obtenidos para las series de precipitación y flotación muestran que la cinética de la reacción es lenta y que el equilibrio varía con las concentraciones de xantato isopropílico y de arsénico.

Aparentemente la precipitación del As(III) con xantato (IPX^-) presenta dos estequiometrías.

La precipitación de la especie $\text{As}(\text{IPX})_3$ depende además de la concentración de IPX^- , de la concentración inicial de As(III):

La caracterización de la reacción de precipitación se realizó con el diagrama de solubilidad, del cual se obtuvo, que a elevadas concentraciones de xantato, el valor de la constante de solubilidad del xantato isopropílico de arsénico, $\text{As}(\text{IPX})_3$, a pH natural es de $10^{-8.45}$ y el de la estequiometría es de

2.68. A bajas concentraciones de xantato precipita una especie diferente del As(IPX)_3 , el bajo valor de la estequiometría obtenido, así como la carga y magnitud del potencial zeta, indican una posible adsorción química del arsénico en exceso sobre el precipitado.

La precipitación de dicha especie se inhibe, conforme aumenta también la concentración inicial de arsénico, dando lugar a la precipitación de una sola especie, el As(IPX)_3 .

El aumento del pH tiene un efecto benéfico tanto en la flotación como en la precipitación del arsénico. A pH de 8.5 las propiedades fisicoquímicas del sistema se definen mejor que a pH natural. Los valores de la constante del producto de solubilidad condicional y de la estequiometría son $10^{-8.65}$ y 3.05 a concentraciones elevadas de xantato, y $10^{-5.17}$ y 1.03 a bajas concentraciones de xantato.

Si bien en este caso el equilibrio fue difícil de alcanzar, este estudio fundamental realizado sobre este sistema ayuda a ampliar las posibilidades de aplicación de la flotación iónica sobre diversos compuestos contaminantes en soluciones diluidas, y aunque en este caso, la eliminación no es total, pero si considerable, es posible que con otros sistemas el porcentaje de recuperación o eliminación pueda ser mucho más eficiente.

Para una mayor efectividad, la técnica se puede aplicar realizando flotaciones sucesivas, es decir, concentrando las soluciones residuales por flotación iónica, repetidas veces hasta reducir la cantidad de contaminante.

VII. BIBLIOGRAFIA

- [1] Sebba, F. *Nature*. Concentration by Ion Flotation. **184**, 1062-1063 (1959).
- [2] Sebba, F. *Nature*. Organic Ion Flotation. **188**, 736-737 (1960).
- [3] Aioi, N. and Sasaki, T. *Bull. Chem. Soc. of Japan*. The flotation of cation by cationic and anionic surfactant. **39**, 939-944 (1966).
- [4] Pinfeld, T.A. Ion Flotation. Adsorptive bubble separation methods. Foam fractionation and allied techniques. Chapter 4. Academic Press. N. Y. London (1972).
- [5] Rabone, P. Concentración de minerales por flotación. Reactivos para la flotación. Capítulo IV. 2a. ed. México (1975).
- [6] Harris, G. H. Xantathe in Kirk and Othmer. Encyclopedia of chemical technology. **22**, 419-429 (1971).
- [7] Thorpe, E. Arsénico en Enciclopedia de química industrial. I[2], 632-644. N. Y. (1974).
- [8] Hanush, K., Horst, G., Herbst, K.A., Rose, G. and Wolf, H. Arsenic and Arsenic Compounds in Ullmann's. Encyclopedia of industrial chemistry. **3A**, 5th ed., Federal Republic of Germany, 113-138 (1985).
- [9] Tomilov, A. P. and Chomutov, N. E. Arsenic in Encyclopedia of electrochemistry of the elements. II, Cap. II-2, N.Y., 21-51 (1974).
- [10] More, L. O. and Ehman, P. J. Arsenic and Its compounds in McKetta. Encyclopedia of chemical processing and design. **3**, N.Y., 396-415 (1977).
- [11] Shope, I. S. Arsenic alloys in Kirk and Othmer. Encyclopedia of chemical technology. **3**, 4th ed. Wiley, N. Y., 624-632 (1992).
- [12] De Carlo, E.H. and Zettlin, H. Simultaneous separation of trace levels of

Germanium, Antimony, Arsenic, and Selenium from an acid matrix by adsorbing colloid flotation. *Anal. Chem.* **63**, 1104-1107 (1981).

- [13] Brannon, J. M. and Patrick, W. H. Fixation, Transformation, and Mobilization of Arsenic and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 450-459 (1987).
- [14] Equez, E. H. and Cho, E. H. Adsorptive of Arsenic on Activated Charcoal. *JOM*, **39**, 38-41 (1987).

VIII. ANEXO I

DETERMINACION POLAROGRAFICA DE ARSENICO (III).

Las pruebas de polarografía se hicieron en un electrolito inerte acuoso (ácido fosfórico de concentración 0.05 M). Se escogió esta concentración debido a que se hicieron pruebas a diferentes concentraciones; de donde se obtuvo que la concentración de ácido fosfórico que mejor definía las curvas era la de 0.05 M.

Se optimizaron los parámetros para el trazo de las curvas. Las condiciones de operación seleccionadas fueron las siguientes:

Potencial inicial:	+ 0.1 V/AgCl/Ag°.
Potencial final:	- 1.4 V/AgCl/Ag°.
Velocidad de barrido:	5 mV/s.
Técnica utilizada:	Polarografía diferencial de pulsos.
Sensibilidad:	10 μ A.
Volumen de la muestra:	1 mL.
Tiempo de goteo:	1 gota/segundo.
Potencial de pulso:	25 mV.
Capacidad de la celda:	10 mL.

Las concentraciones se determinaron mediante el método de las adiciones patrón, trazando el polarograma de la muestra y dos polarogramas más para ésta con adiciones de 200 μ L de solución patrón de concentración 2×10^{-3} M en As(III).

El análisis de las curvas se hizo a partir de una regresión lineal hecha para la gráfica de intensidad de corriente vs. concentración, el punto de intersección de la curva y el eje de concentración muestra la concentración

residual de arsénico de la muestra.

El potencial en que se ubica la mayor altura de la curva de arsénico que se cuantificó es entre -0.7 y -0.8 V, es decir $E_{1/2} = -0.75$ mV con respecto al electrodo de AgCl/Ag^0 .

Las curvas polarográficas fueron trazadas en un polarógrafo PAR modelo 264A, con electrodos PARC 303A y un graficador RE150.

IX. ANEXO II

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE XANTATO.

Primeramente se realizaron los estudios potenciométrico del arsénico y del xantato por separado. Se esperaba obtener una curva con dos saltos al realizar una titulación potenciométrica de una muestra con ambas especies, los cuales indicarían las concentraciones de cada una de las especies en solución. Desafortunadamente el salto potenciométrico se realiza, para ambas especies, a un potencial poco menor de 700 mV.

De acuerdo al valor ubicado con la curva potenciométrica se ubicó teórica y experimentalmente el volumen necesario de Ce (IV) de concentración 0.1 N, para llegar al punto de equilibrio de las dos especies de acuerdo a sus concentraciones.

El volumen de Ce (IV) para la titulación completa de arsénico con una concentración de 2×10^{-3} M es de 400 μ L, tomando una muestra de 10 mL; a la muestra se le agregaron 10 mL de ácido clorhídrico y 5 mL de agua. Se agregan 0.25 g de bromuro de potasio como catalizador debido a que la reacción es muy lenta.

El volumen de Ce (IV) para completar la titulación del xantato, con una concentración de 1×10^{-3} M, fue de 1 mL, agregando las mismas cantidades de ácido clorhídrico, agua y bromuro de potasio a la muestra de 10 mL.

Al obtener el volumen total de cerio necesario para la titulación de una muestra, y conociendo la concentración de arsénico en esa misma muestra (por polarografía), se determina el volumen de cerio que corresponde a la concentración de éste y se resta al volumen total. Con esta diferencia de volumen se calcula la concentración de xantato libre en la solución.