

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADEMICO DE INGENIERIA

GEOLOGICA, MINERA Y METALURGICA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA

LA TOSTACION DE LA BLENDA

TESIS DE GRADO

PRESENTADA POR :

JOSE ANDRES VIDALON GALVEZ

PARA OPTAR EL TITULO DE

INGENIERO EN MINERIA

PROMOCION 1961

LIMA - PERU

1969

INDICE DE MATERIAS

	<u>Pag.</u>
<u>INTRODUCCION</u>	3
1.- Objeto del trabajo	3
2.- Datos históricos	4
3.- Usos del zinc	7
4.- Menas del zinc	8
5.- La blenda o esfalerita	8
Descripción cristalográfica, 8. Propiedades físicas, 9. Yacimientos, 9. Asociaciones de los minerales de zinc, 10.	
6.- Metalurgia del zinc	11
Procesos térmicos, 12. Procesos electrotérmicos, 13. Proceso electrolítico, 13.	
7.- Generalidades sobre la tostación de la blenda. .	13
8.- Tostación industrial de la blenda	15
Tostación para la reducción térmica, 15. Tostación para la electrólisis, 16.	
9.- La ferrita de zinc	16
Capítulo I.- <u>SINTESIS DE LA BLENDA Y DE SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - CdS y ZnS - FeS</u>	18
A.- LA BLENDA	18
1.- Síntesis de la blenda	18
2.- Estructura de la blenda	18
3.- Determinación del parámetro de la blenda	19
Parte experimental, 21. Medición del parámetro, 22. Modo operatorio, 23. Cálculo del error, 23. Resultados de la medición del parámetro de la blenda pura, 24 .	

	<u>Pag.</u>
B.- LAS SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - CdS	26
1.- El sulfuro de cadmio	26
2.- Soluciones sólidas	27
3.- Síntesis de soluciones sólidas ZnS - CdS	28
4.- Medidas del parámetro cristalino	28
C.- LAS SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - FeS	34
1.- Los sulfuros de hierro	34
2.- Síntesis de soluciones sólidas ZnS - FeS	35
3.- Mediciones del parámetro cristalino	36
D.- CONCLUSIONES	41
Capítulo II.- <u>LA TOSTACION DE LA BLENDA</u>	43
1.- Temperatura de comienzo de la tostación	43
2.- Influencia del hierro	43
Influencia de la pirita, ⁴⁴ . Influencia del hierro asociado en forma de solución sólida de ZnS - FeS, ⁴⁴ . Influencia sobre la ferritización, ⁴⁶ .	
3.- Influencia de la granulometría	46
Velocidad de la reacción de tostación, ⁴⁷	
Capítulo III.- <u>LAS REACCIONES DEL SULFATO DE ZINC</u>	51
A.- FORMACION Y DESCOMPOSICION DEL SULFATO DE ZINC	51
1.- Parte teórica	51
2.- Experiencias	58
Método experimental, ⁵⁸ . Descomposición del ZnSO ₄ , ⁵⁹ . El oxisulfato de zinc, ⁶⁰ . Espectro-radiograma del 3ZnO.2SO ₃ , ⁶² . Experiencia sobre la sulfatación del sulfuro de zinc, ⁶³ . Conclusión, ⁶⁴ .	

	<u>Pag.</u>
3.- Rol de los catalizadores' en la sulfatación . .	65
B.- SULFATIZACION A BAJAS TEMPERATURAS.	67
Tostación sulfatizante bajo presión de oxí- no , 67 .	
C.- LA REACCION SULFURO - SULFATO DE ZINC	68
Discusión de resultados	72
Conclusión	75
BIBLIOGRAFIA	76

TOSTACION DE LA BLENDAI N T R O D U C C I O N1.- OBJETO DEL TRABAJO.-

El objeto de este trabajo es el de estudiar algunos aspectos de la tostación de la blenda que no han sido suficientemente desarrollados hasta ahora. Principalmente se trata de investigar el mecanismo de ciertas reacciones, de las cuales la literatura especializada proporciona datos insuficientes o contradictorios.

Hemos utilizado productos puros bien cristalizados, preparados sintéticamente. En efecto, es necesario tener en cuenta que, las muestras de minerales naturales contienen siempre impurezas cuya influencia se ejerce al mismo tiempo que aquella de los otros factores en estudio.

No hemos perdido de vista el interés práctico que puede tirarse del conocimiento de los diversos fenómenos, de condiciones de rendimiento máximo y de la cinética de las reacciones.

En el primer capítulo, hemos estudiado la síntesis de la blenda y de soluciones sólidas ZnS-CdS y ZnS-FeS y hemos desarrollado un método de preparación reproducible y de fácil realización. La difracción de rayos x ha sido nuestro instrumento de trabajo para la determinación precisa de la estructura y de los parámetros de las soluciones sólidas.

El segundo capítulo tiene por objeto estudiar la temperatura de comienzo de la tostación, la influencia de la granulometría y del contenido de fierro de la blenda, sobre diversos factores tales como rendimiento en sulfato, formación de la ferrita de zinc y la velocidad de la reacción.

El tercer capítulo es un estudio del mecanismo de la tostación sulfatante de la blenda y de las condiciones necesarias para su realización. También hemos abordado el caso de la sulfatación a temperaturas inferiores a 300°C y bajo presión de oxígeno. El último tema tratado es el de la reacción Sulfuro-Sulfato de zinc, que es una reacción que no se produce en condiciones normales de tostación de la blenda, pero que ha sido sugerida por varios autores para explicar ciertos fenómenos observados en el curso de diversas experiencias.

En cualquier proceso, el conocimiento profundo de los mecanismos de éste conduce indudablemente a su progreso, al empleo de las condiciones óptimas, a la adición de aditivos indispensables y a la eliminación de los innecesarios, creo que en este sentido debe entenderse la utilidad de este trabajo.

Tratándose del Perú, gran productor de zinc -5º en el mundo- un trabajo sobre la metalurgia de este metal, por modesto que sea su aporte, tiene significación, ya que está relacionado con uno de los campos en que nuestro país debe buscar su desarrollo.

2.- DATOS HISTORICOS.-

Parece que fué en la India donde por primera vez se obtuvo el zinc metálico, mucho antes que este metal fuera conocido en Europa. El rey hindú Madanapala, en el siglo XII, daba cuenta de un proceso de calcinación y reducción de la calamina y describía el metal obtenido que tenía el aspecto del estaño.

Un siglo antes que el zinc fuera conocido en Europa, mercaderes portugueses lo compraban en el Oriente.

A partir de la primera mitad del siglo XIX, se produce este metal en escala industrial.

De 1810 a la guerra de 1914, la producción de zinc estuvo basada en la reducción de los óxidos en hornos de retortas horizontales de diversos tipos. La carga de los hornos comprende una proporción importante de calaminas. Gracias a esta alimentación y a las temperaturas de reducción relativamente bajas, se obtiene un metal de buena calidad para la galvanización, laminación y ciertas aleaciones. El consumo de carbón (4 a 5 TM por TM de zinc, en esa época) explica la ubicación de muchas usinas en la vecindad de centros carboníferos.

En el período de 1914 a 1930, la evolución técnica es considerable.

El desarrollo de la flotación de la blenda, aumenta los recursos en materias primas. La aglomeración de los minerales en el horno Dwight-Lloyd, facilita la reducción. El resultado es el enriquecimiento de la carga de los hornos y la disminución del consumo de combustibles.

Paralelamente, las necesidades en metal con poco contenido de plomo, para el latón para cartuchos, aceleran el estudio de las primeras plantas electrolíticas. Además, el elevado precio que en esta época alcanza el carbón obliga a desarrollar esta técnica.

Un tercer período de evolución de la metalurgia comienza con la recesión de 1930 y la caída de los precios de los metales que trae consigo. Es necesario encontrar nuevas economías en el costo de obtención a pesar del alza de la mano de obra y del costo de la energía.

La electrólisis recibe un impulso por la mejora en la calidad del metal obtenido, y por la recuperación de metales secundarios que ella permite. Esta técnica se desarrolla en todos los lugares con energía eléctrica barata.

En las usinas térmicas, se ven obligados a buscar las grandes producciones unitarias. Es así que nacen sucesivamente la retorta vertical New Jersey y el horno eléctrico de la St. Joseph Lead Co. En estos 2 tipos de hornos, los gases de destilación tienen un porcentaje de zinc cercano al de las retortas horizontales. La condensación de fuertes cantidades plantea problemas que son resueltos progresivamente.

Paralelamente se desarrollan las columnas de refinación para la producción de zincs de 99.99% necesarios para las aleaciones del tipo "Zamak" cuyo empleo en el moldeo a presión entra en gran aumento.

En el período siguiente a la 2da. guerra mundial, la metalurgia del zinc, como las otras industrias entra por necesidad en la vía de la mecanización y la automatización.

Los hornos de retortas horizontales, cuya mecanización en la carga y descarga se había comenzado en el período precedente, continúan aumentando su producción unitaria y su rendimiento térmico por la adopción del condensador único de fachada.

Se logran progresos importantes en las retortas verticales New Jersey: Recuperación térmica en los hornos de coquificación, capacidad unitaria llevada a 10 toneladas/día, aumento del rendimiento metal en la condensación por el "Splash-Condenser".

Por otra parte, la New Jersey Zinc Co. logra algunas aplicaciones de su horno eléctrico con fusión de la carga.

En este período se ve el nacimiento de la producción de zinc en horno de cuba. Las primeras aplicaciones de este horno fueron para el tratamiento de residuos de electrólisis y de escorias de hornos de plomo. Con los progresos en la aglomeración, auto-coquificación y en la condensación de gases con débil contenido de vapor de zinc, se llegó a la fabricación del metal.

Los enormes progresos logrados por la Imperial Smelting le han permitido lograr capacidades unitarias de 150 toneladas/día.

También se ha alcanzado importantes mejoras en los diversos métodos de tratamiento de residuos (residuos de hornos de zinc y de electrólisis, escorias de horno de manga para plomo), han permitido aumentar los recursos en zinc, facilitando al mismo tiempo la recuperación de metales secundarios.

3.- USOS DEL ZINC.-

El consumo mundial del zinc, que al presente llega a 4.5 millones de toneladas anuales, está repartido en forma bastante de sigual en los diferentes países, entre los siguientes usos principales:

Protección del acero contra la corrosión:

Galvanización

Metalización

Pintura "rica en zinc"

Protección catódica

Zincado electrolítico

Cementación (Sherardización)

Latones

Alcaciones de zinc, tipo Zamak

Zinc laminado y trefilado

Construcción

Pilas secas

Offset y fotograbado

Otros usos:

- Polvo de zinc para la industria química y la precipitación de metales pesados,

- Oxido de zinc puro para el caucho, perfumería, farmacia, aditivos para lubricantes, ferritas electrónicas, y ciertos papeles para la electroreproducción.

4.- MINAS DE ZINC.-

La tabla da la fórmula y la ley de zinc de los minerales explotables (2).

Mineral	<u>Fórmula</u>	Zn (%)	<u>d</u>
Blenda	ZnS	67.0	4.0
Calamina	Zn ₂ (OH) ₂ SiO ₃	54.2	3.4
Smithsonita	ZnCO ₃	52.1	4.4
Franklinita	(ZnO, MnO)Fe ₂ O ₃	6.18	5.1
Zincita	ZnO	80.3	5.7
Hidrozinquita	2ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂	60.4	3.7
Willemita	2 ZnO.SiO ₂	58.6	4.0

5.- LA BLENDA O ESPALERITA.-

La blenda es la principal mena de zinc; se presenta bajo la forma de filones de minerales sulfurados en todos los tipos de rocas.

Descripción cristalográfica.- (3) En la naturaleza, los cristales tetraédricos son abundantes, pero se encuentran también caras cúbicas, dodecaedrales y tritetraedrales; estas

últimas, frecuentemente redondeadas. La blenda se presenta también en formas estalactítica, granular y masiva.

Propiedades físicas.- (3) La blenda es un mineral cuyo color varía del amarillo al pardo rojizo y negro; raras veces se presenta incolora. Su brillo es de adamantino a resinoso; su dureza es de 3.5 a 4; su peso específico de 3.9 a 4.1. Es frágil, transparente a opaco. Presenta un clivaje dodecaedral perfecto.

Yacimientos.-

1.- La blenda, como la mayor parte de los minerales metálicos primarios, se presenta en 3 tipos de yacimientos:

- Yacimientos metasomáticos: Son los resultantes de las modificaciones ocasionadas a rocas generalmente calcáreas, por un magma de rocas eruptivas, en el contacto con éstas. Estos yacimientos son poco frecuentes como fuente económica de mineral de zinc.

Yacimientos hidrotermales: Son concentraciones metálicas que tienen con las rocas eruptivas, una relación aparentemente menos estrecha y en todo caso más lejana que los precedentes; éstas pueden adoptar la forma de filones de relleno, fracturas abiertas, bolsonadas o brechas cementadas.

Estas mineralizaciones están acompañadas de metales y gangas de baja temperatura (cuarzo, calcita).

Yacimientos de reemplazamiento: En estos casos, los sulfuros metálicos efectivamente han reemplazado a la roca sedimentaria preexistente, según un proceso químico todavía incompletamente conocido; la forma del depósito mineral está entonces en relación directa con la naturaleza y estructura de los bancos impregnados.

Los yacimientos resultantes tienen generalmente forma irregular, pero a veces comprenden áreas muy extensas y dando lugar a toneladas considerables del metal.

Pertenecen a este tipo, principalmente, los grandes yacimientos estratiformes del distrito Tri-State (EEUU) y las de Marruecos.

2.- Los yacimientos secundarios resultan de la alteración superficial de los yacimientos primarios bajo la influencia de agentes atmosféricos o de circulación de aguas de superficie. Son minerales secundarios: la hemimorfita, la smithsonita, la willemita y la hidrozinquita.

Asociaciones de los minerales de zinc.- La blenda se encuentra generalmente asociada a otros sulfuros: galena, pirita y chalcopirita, y a minerales de ganga como el cuarzo, calcita, siderita, dolomita, fluorita o baritina.

En el Perú no es raro encontrar la asociación jamesonita-galena-esfalerita (Minas Chuvilca, Depto. La Libertad), y el caso casi único de asociación oropimente-rejalgar-esfalerita (Mina Gran Bretaña, Depto. de Junín).

Sus impurezas características: el cadmio, indio y galio, hacen de la blenda la fuente de producción de estos metales. Además de éstos, hay numerosos elementos en calidad de elementos accesorios, tales como plata, arsénico, antimonio, etc. Los minerales de zinc peruanos son, por lo general, ricos en cadmio. Los concentrados de zinc con 50 a 60% Zn, tienen 0.20 a 0.40% Cd.

6.- METALURGIA DEL ZINC.-

Los procesos metalúrgicos para la obtención del zinc son 3:

- 1.- térmico
- 2.- electrotérmico
- 3.- electrolítico

La elección entre estos métodos depende de la ley de zinc y de la pureza de los minerales, de la calidad del metal que se desea producir, del costo de la mano de obra y del precio de la energía eléctrica.

Antes del proceso metalúrgico, generalmente se debe concentrar los minerales. Los métodos corrientemente utilizados son: la separación gravimétrica y la flotación, la separación magnética si el mineral está mezclado con la magnetita. Se producen concentrados con un contenido de un 35 a 65% de Zn. (El contenido Standard para el mercado es de 60%).

Como la blenda es la principal fuente de producción de zinc y no se puede reducirla directamente (9), es necesario tostarla previamente. Si el mineral debe ser reducido por el carbono, la tostación debe tratar de eliminar la máxima cantidad posible de azufre, pues 1% de azufre en el mineral tostado trae consigo una pérdida de 2% de zinc. En cambio, la presencia de una pequeña

(9) Aún cuando no existe en la industria un proceso para la reducción directa de la blenda, trabajos experimentales han mostrado la posibilidad de obtener zinc metálico a partir del sulfuro, por ejemplo, Decroly y Laurent (5) han demostrado que es posible hacer la reducción en vacío, de la blenda por medio del hierro metálico.

cantidad de sulfato es deseable si el mineral va a ser sometido a la electrólisis, para compensar las pérdidas de sulfato, que se producen en el curso de las manipulaciones.

1.- Los procesos térmicos en los cuales hay reducción y destilación del zinc, que puede ser intermitente o continua, comprenden la adición de una sustancia reductora a base de carbono. El zinc destila dentro de retortas cerradas de donde se le retira al estado líquido.

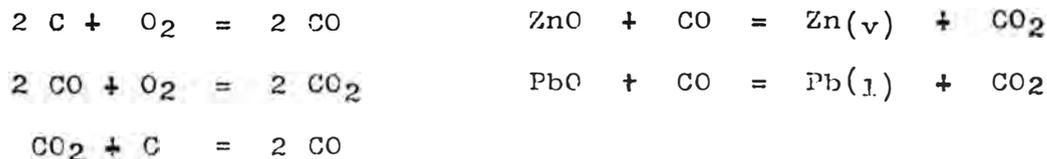
La temperatura en los crisoles debe estar comprendida entre 1100 y 1250° para alcanzar una velocidad razonable de destilación.

El metal obtenido debe ser refinado por uno de los métodos existentes: por redestilación o por licuefacción.

Otro proceso térmico (6) diferente de aquellos cuyas características acabamos de exponer brevemente, es el proceso "Imperial" de fundición de plomo y zinc. Por este método se produce zinc (calidad Prime Western) y un bullión de plomo argentífero a partir de una carga sinterizada de concentrado de zinc, concentrado de plomo, calcáreo y sílice.

El horno utilizado en este proceso se parece en muchos aspectos al horno de manga utilizado en la metalurgia del plomo.

Las reacciones de este proceso son:



2.- Proceso electrotérmico.- Las operaciones generales de este proceso son:

- tostación de los concentrados de zinc;
- preparación de un sinter a partir de mineral tostado, coque y polvos de sinter recuperados;
- reducción del zinc en un horno eléctrico cuya carga está formada de una parte de sinter y una parte de coque;
- condensación del vapor de zinc para producir el zinc metálico o el óxido de zinc.

3.- Proceso electrolítico.- Se realiza la tostación del mineral para producir las proporciones adecuadas de óxido y de sulfato y se hace una lixiviación con ácido sulfúrico diluido. Se eliminan las impurezas de la solución y se realiza la deposición electrolítica del zinc entre cátodos de aluminio y ánodos de plomo. El zinc obtenido es de un alto grado de pureza.

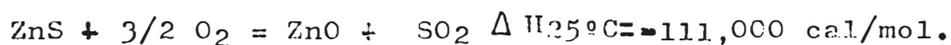
7.- GENERALIDADES SOBRE LA TOSTACION DE LA BLENDA.-

Se define la tostación (7) como calentamiento de un material por debajo de su punto de fusión a fin de transformarlo por reacción por un elemento, generalmente, el oxígeno.

Se diferencia de la calcinación en que ésta consiste en un calentamiento de un material con el fin de descomponerlo.

Por tostación se entiende también la eliminación parcial o completa del azufre o de un elemento similar tal como, el arsénico o el telurio, en forma de óxido volátil.

La reacción de oxidación del sulfuro de zinc es:



Esta reacción comienza alrededor de 350°C, pero la velocidad

de reacción, muy lenta hasta 500°C es poco sensible a la concentración de oxígeno; sin embargo, a 700°C una mezcla que contiene 60% de oxígeno, aumenta la velocidad de tostación en un 325% con respecto a aquella que se observa en presencia de aire (8).

$$\text{La constante de equilibrio: } K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]^{3/2}}$$

varía en función de la temperatura según la fórmula:

$$\log K = 2.34 T^{-1} + 0.503 \log T - 5.30$$

fórmula que ha sido calculada a partir de datos termodinámicos de las tablas de Kubaschewski (9).

Una operación rápida y completa requiere una granulometría fina, una agitación completa del lecho y un flujo de aire para eliminar los productos gaseosos de la combustión. Sin embargo, consideraciones de orden económico limitan estas condiciones; la molienda fina es cara. Además, dichas condiciones favorecen la pérdida de una gran cantidad de polvo y hacen subir así el costo de la operación. Se puede concluir que la eliminación completa del azufre no es practicable.

Si hay una cantidad suficiente de azufre, el calor producido por la combustión puede ser suficiente para conducir la reacción hasta la oxidación casi completa del sulfuro.

Esta combustión autógena es económica, pero requiere control para evitar el sobrecalentamiento y la fusión que puede recubrir y ocultar partículas no oxidadas. La introducción de un exceso de aire frío o la recirculación de gas pobre en oxígeno pueden servir de agentes de corrección. Para disminuir la temperatura, puede recurrirse a la adición de materiales incombustibles o de substancias que se descomponen absorbiendo calor.

8.- TOSTACION INDUSTRIAL DE LA BLENDA

La elección del método de tostación industrial de la blenda depende del método de obtención del zinc: por destilación o por lixiviación y electrólisis.

a).-Tostación de la blenda para la reducción térmica.- El objeto de esta tostación es eliminar tanto azufre como sea posible y de convertir el sulfuro en óxido. Desafortunadamente, la blenda es uno de los sulfuros más difíciles de tostar; aún en las mejores condiciones, el producto tostado contiene 0.5 a 2% de azufre.

Si la temperatura de tostación es muy baja, el sulfato de zinc que puede formarse queda sin descomponerse; por el contrario, si aquélla es muy alta, los sulfuros asociados (la galena, por ejemplo) funden y forman una película que envuelve las partículas de blenda e impide así una tostación completa. La blenda se oxida lentamente y no se vuelve porosa como lo hacen la mayoría de los sulfuros; de esta manera, el aire necesario para la oxidación no llega fácilmente al interior de la partícula.

Si el mineral contiene hierro y si la temperatura es elevada, hay formación de ferrita de zinc ($ZnO.Fe_2O_3$), que no se puede reducir durante la destilación.

Los hornos corrientemente utilizados para esta tostación son:

El horno Heggeler, utilizado para la tostación discontinua;
el horno para tostación en suspensión o "flash roasting";
la máquina Dwight-Lloyd que es utilizada para preparar el sinter destinado a la reducción electrotérmica;

- el horno Wedge que puede emplearse para hacer una pre-tostación seguida de una tostación en un Dwight-Lloyd.

b).-Tostación de la blenda para la electrólisis.- El objeto principal de la operación de tostación es volver soluble la máxima cantidad de zinc posible. La presencia de azufre en forma de sulfuro lleva consigo una pérdida de zinc igual a dos veces el peso de azufre. Una tostación a muerte no puede lograrse sino con el empleo de temperaturas más elevadas, que al mismo tiempo favorecen la formación de la ferrita de zinc; es decir, que debe escogerse una solución de compromiso entre la cantidad de zinc que queda como sulfuro en el producto tostado y la cantidad de ferrita de zinc producida. Además, se debe producir durante la tostación, una cantidad de sulfato que compense las pérdidas de sulfato en los residuos de purificación, subproductos etc. *ácido sulfúrico*

Para evitar la formación de ferrita de zinc, debe trabajarse a temperaturas menores que 750°C.

Los hornos utilizados para esta tostación son:

- el horno de tipo Wedge;
- el horno de tostación en suspensión o "flash roasting"
- el horno de fluo-sólidos
- el horno de camaturbulenta, es el más moderno y eficiente.

9.- LA FERRITA DE ZINC.-

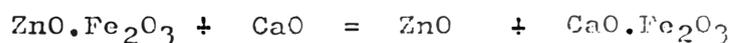
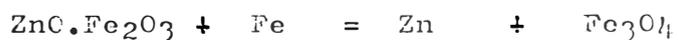
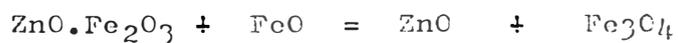
Cuando la temperatura es muy alta, se produce la ferrita de zinc ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) por reacción entre el óxido de zinc y el de hierro.

La ferrita de zinc resiste al ataque del ácido sulfúrico diluído utilizado en la lixiviación del mineral tostado; la cantidad de zinc que no se disuelve puede alcanzar 25 a 30% (2).

La temperatura de tostación no debe pasar de 750°C, por que la formación de ferrita, que comienza hacia los 700°C, se hace importante.

Si bien es cierto que la ferrita de zinc no es magnética, si se calienta a alta temperatura y se deja enfriar lentamente, se vuelve magnética. El proceso Tainton utiliza esta propiedad para separar la ferrita de zinc por medio de separadores magnéticos; en seguida la ferrita es atacada con ácido más concentrado para disolver el zinc. (2).

Se ha encontrado también otros medios para descomponer la ferrita de zinc (10); éstos pueden resumirse en las siguientes reacciones:



.....

C A P I T U L O ISINTESIS DE LA BLENDA Y DE SOLUCIONES SOLIDASZnS - CdS y ZnS - FeSA.- LA BLENDA.-1.- SINTESIS DE LA BLENDA.-

Hemos reproducido artificialmente la blenda en un autoclave por los siguientes métodos:

a) Calentando a 200°C durante 6 horas tubos de pyrex que contienen una solución débilmente ácida de sulfato de zinc molar que se hace reaccionar con ácido sulfhídrico en exceso.

b) Calentando a 200°C durante 6 horas tubos de pyrex sellados conteniendo sulfuro de zinc amorfo en una solución sobresaturada de ácido sulfhídrico.

c) Mezclando esmeradamente dos soluciones molares de $ZnCl_2$ y de Na_2S en un tubo de pyrex y calentándolo a 200°C durante 6 horas en autoclave.

d) Tratando esta última solución ($ZnCl_2$ 1M y Na_2S 1M) a 25°C.

Resultados.- En los 3 primeros casos, se ha obtenido una blenda de color blanco; el exámen al microscopio óptico no nos revela la presencia de cristales, pero los diagramas de difracción de rayos X, presentan las rayas características de la blenda. En caso (d), el producto obtenido, al ser estudiado por los rayos X, muestra una cristalización deficiente.

2.- ESTRUCTURA DE LA BLENDA.- (11)

En la blenda y en la wurtzita, cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de azufre dispuestos en los vértices de un tetraedro; del mismo modo, cada átomo de azufre está rodeado por cuatro

átomos de zinc. En la blenda, los átomos constituyen un empaquetamiento cúbico de densidad máxima, ocupando los átomos de zinc una de cada dos lagunas tetraédricas. (Ver la figura 3). Esta estructura es parecida a la del diamante. En la wurtzita, los átomos forman un empaquetamiento hexagonal compacto. Se pasa de una estructura a otra haciendo deslizar los planos atómicos de densidad máxima.

Al igual que la zincita, la blenda y la wurtzita tienen una estructura relativamente abierta y los enlaces son en gran parte covalentes.

3.- DETERMINACION DEL PARAMETRO DE LA BLENDA.-

Para verificar si el cadmio o el fierro han entrado en solución sólida en la blenda, se ha medido el parámetro por medio de diagramas de rayos X por el método del polvo.

El parámetro de la blenda, determinado por difracción de rayos X se da en la tabla siguiente:

<u>a (Å)</u>	<u>Autores</u>
5.395	De Jong
5.400	Hartwig, Frondel, Palache
5.403	Brakken
5.412	Chudoba y Mackowsky

Para predeterminar el diagrama de rayos X de la blenda, se utiliza la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \dots \dots \dots (1)$$

n = orden de reflexión, se toma generalmente 1;

λ = longitud de onda de los rayos X utilizados. En el presente trabajo, hemos utilizado la radiación $K\alpha$ de un anticátodo de hierro, cuya longitud de onda es de 1.93597 Å.

(20)

d = distancia entre dos planos atómicos en el cristal.

Como la blenda tiene una red cúbica de caras centradas, d se obtiene por la fórmula:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots (2)$$

Para este cálculo , vamos a tomar a = 5.40 Å. A partir de d y λ, se encuentra el ángulo de Bragg θ por la fórmula (1).

LISTA DE PLANOS RETICULARES EN ORDEN DECRECIENTE DE ESPACIAMIENTO

Red cúbica de caras centradas (13)

(hkl)	$h^2 + k^2 + l^2$	N.P.E.E. ^o	d/a	log(d/a)
(111)	3	8	0.5773	1.76144
(200)	4	6	0.5000	1.69897
(220)	8	12	0.3536	1.54846
(311)	11	24	0.3015	1.47931
(222)	12	8	0.2886	1.46041
(400)	16	6	0.2500	1.39794
.....		

^o N.P.E.E. = Número de planos de espaciamiento equivalente.

ESPECTRO DE LA BLENDA EN EL RANGO DE $2\theta \leq 90^\circ$.Para $a = 5.40 \text{ \AA}$ y $\lambda = 1.93597 \text{ \AA}$

(hkl)	d	θ	2θ
(111)	3.11744	18.087°	36.174°
(200)	2.70000	21.000	42.000
(220)	1.90944	30.467	60.934
(311)	1.62810	36.479	72.958
(222)	1.55844	38.400	78.800
(400)	1.35000	45.800	91.600

En un radioespectrograma tomado a velocidad rápida (2° por minuto) utilizando un difractómetro con contador Geiger-Müller, constatamos que las familias de planos presentes son los (111), (220) y (311).

Parte experimental.- En todo este trabajo, se ha utilizado un generador Philips - Norelco, equipado con un contador Geiger-Müller.

La substancia que se desea estudiar es finamente molida y se llena con ella una plaqueta circular de 14 mm. de diámetro y 1 mm. de espesor. La faz visible del espécimen es plana y se encuentra en el centro del goniómetro, como se muestra en la figura 4. El contador Geiger-Müller está colocado de tal manera que recibe los rayos difractados bajo el ángulo 2θ . Al desplazarse el contador, el ángulo θ varía y se registra la respuesta del contador. De esta manera se obtiene la curva de la intensidad del rayo difractado en función del ángulo, ya que el papel del registrador avanza a velocidad constante, las abscisas son pro

porcionales a los ángulos 2θ . Por consiguiente, el difractómetro da no solamente la posición de las rayas de difracción, si no también su intensidad.

El contador se desplaza a lo largo del círculo y al mismo tiempo, el soporte del espécimen gira a velocidad mitad.

El hogar del ánodo, el centro del goniómetro y la rendija de recepción se encuentran sobre un círculo llamado de focalización.

Medición del parámetro.- Para calcular el parámetro a , se utiliza una vez más la fórmula de Bragg: $n \lambda = 2d \sin \theta$, pero el cálculo se efectúa en sentido contrario al utilizado para predeterminar el radiograma.

Se mide 2θ en el radiograma, y se calcula d y en seguida a . Para eliminar las causas de error provenientes del reglado del goniómetro, se utiliza una substancia de referencia ("patrón interno") cuyo espectro sea perfectamente conocido y cuyas rayas no coincidan con las de la blenda. Se ha escogido el NaCl químicamente puro como substancia de referencia; su raya más intensa corresponde a $2\theta = 40.160^\circ$.

Para la determinación del parámetro de la blenda se ha escogido las rayas de este mineral correspondiente a los planos (111) y (220), es decir, a los ángulos $2\theta \cong 36.1^\circ$ y 60.9° , siendo la primera de las nombradas la más intensa. En las dos primeras determinaciones de parámetros, se ha utilizado estas dos rayas, pero para todas las otras, nos hemos servido solamente de la raya de 36.1° , ya que era difícil medir con precisión el otro ángulo.

Modo operatorio.- Se mezcla íntimamente la blenda con cloruro de sodio, estando ambos finamente molidos, (proporción en peso de blenda / NaCl = 3).

Para cada blenda se obtiene radiogramas a velocidad lenta (1/8 ° por minuto). En caso de utilizar las dos rayas de difracción de la blenda se registra en el papel 5 veces el perfil de cada raya, y en el caso de servirse de una sola raya, se hace 10 veces.

La lectura del ángulo se hace a dos tercios de la altura de la raya para evitar la incertidumbre en la elección de la cumbre, que nos es siempre neta y que puede variar de un registro al otro. La manera más práctica de medir los ángulos consiste en medir en milímetros la distancia correspondiente a la diferencia angular entre el ángulo de partida y el centro de la raya, y en seguida, con la ayuda de una tabla, convertir los milímetros en grados.

Se encuentra la diferencia entre el ángulo medido y el ángulo teórico de la raya de NaCl (40.160°), y se corrige el ángulo medido para la blenda, para encontrar el ángulo "2θ corregido" que se utiliza para el cálculo de \underline{a} después de calcular la media aritmética de dichos ángulos.

Cálculo del error.- Es indispensable conocer la precisión de la medida del parámetro. Se la determina a partir del error sobre los ángulos.

Diferenciando la relación de Bragg, permaneciendo λ constante, tenemos:

$$\delta d \operatorname{sen} \theta + d \cos \theta \cdot \delta \theta = 0 \dots\dots\dots (3$$

$$\frac{\delta d}{d} = - \frac{\delta \theta}{\operatorname{tg} \theta} \dots\dots\dots (4$$

(24)

Cuando $2\theta \approx 36^\circ$ $\theta \approx 18^\circ$ $\text{tg } \theta = 0.3249$

Si se tiene un error de $\pm 0.010 \%$

$$\delta \theta = \pm 0.0018^\circ = \pm 0.000031416 \text{ radianes}$$

aplicando la fórmula (4), tenemos :

$$\frac{\delta d}{d} = \pm \frac{0.000031416}{0.3249} = \pm 0.0000968$$

Es decir que para un valor de $a \approx 5.4 \text{ \AA}$, el error es de $\pm 0.0005 \text{ \AA}$.

Si $2\theta \approx 60.8^\circ$ $\theta \approx 30.4^\circ$ $\text{tg } \theta = 0.5867$

Si el error sobre el ángulo es de 0.010% :

$$\delta \theta = \pm 0.00304^\circ = \pm 0.00005306 \text{ radianes}$$

Por la fórmula (4), se tiene:

$$\frac{\delta d}{d} = \pm \frac{0.00005306}{0.5867} = 0.0000905$$

Luego, para un parámetro como el de la blenda que mide 5.4 \AA , el error será de $\pm 0.0005 \text{ \AA}$.

Resultados de la medición del parámetro de la blenda pura sintética.-

Preparación: a partir de una solución de ZnSO_4 1M, se precipita el sulfuro por medio del ácido sulfúrico en exceso; se sella el tubo que es en seguida calentado a 200°C durante 6 horas en el autoclave.

NaCl

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.1648	-0.0048
2	40.1821	-0.0221
3	40.1478	+0.0122
4	40.1419	+0.0181
5	40.1419	+0.0181

Blenda (111) :

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación, X_i	X_i^2
1	36.1195	36.1147	-0.0114	0.000130
2	36.1403	36.1182	-0.0079	0.000062
3	36.1138	36.1260	-0.0001	0.000001
4	36.1187	36.1168	+0.0107	0.000114
5	36.1167	36.1348	+0.0087	0.000076
Valor medio36.1261			$\sum X_i^2 / n =$	0.000077
$\sigma_x = 0.0088^\circ = 0.024 \%$.				

Blenda (220):

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación X_i	X_i^2
1	60.8709	60.8661	+0.0201	0.000404
2	60.8494	60.8273	-0.0187	0.000350
3	60.8308	60.8430	-0.0030	0.000009
4	60.8288	60.8269	+0.0009	0.000001
5	60.8285	60.8465	+0.0006	0.000000
Valor medio60.8460			$\sum X_i^2 / n =$	0.000153
$\sigma_x = 0.0123^\circ = 0.020 \%$.				

Para la familia de planos (111): $\theta = 18.06305^\circ$ Con este valor, obtenemos a partir de una tabla (14) el intervalo reticular d para un anticátodo de hierro, según la fórmula deBragg: $d = 3.12187 \text{ \AA}$.

$$\log(d/a) = \log d - \log a \quad \log a = \log d - \log(d/a)$$

$$\log d = 0.494411$$

$$\underline{-\log(d/a) = 0.238560}$$

$$\log a = 0.732971 \quad \dots \quad a = 5.4071 \text{ \AA}$$

Para la familia de planos.- (220): $\theta = 30,42300$

Con la ayuda de la misma tabla, hallamos d :

$$d = 1.91152 \text{ \AA}$$

$$\log d = 0.281380$$

$$\underline{-\log(d/a) = 0.451540}$$

$$\log a = 0.732920 \dots\dots\dots a = 5.4065 \text{ \AA}$$

Luego, el parámetro de la blenda pura sintética está dado por el valor medio de los dos valores hallados:

$$\underline{a = 5.4068 \pm 0.0012 \text{ \AA}}$$

B.- LAS SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - CdS.-

1.- EL SULFURO DE CADMIO (CdS).- (11)

Es el único compuesto natural cristalizado del cadmio, isomorfo del sulfuro de zinc en su forma wurtzita. Se la encuentra en solución sólida en la blenda hasta en una proporción de 6%.

El sulfuro de cadmio natural es la greenockita, substancia de un hermoso color amarillo; este mineral se presenta cristalizado en prismas hexagonales cortos, cuya red cristalina que contiene 4 grupos CdS tiene por parámetros; $a = 4.124 \text{ \AA}$, $c = 6.724 \text{ \AA}$. Este mineral se designa por el símbolo CdS- α .

Se conoce una segunda forma alotrópica, isomorfa de la blenda, por consiguiente, de simetría cúbica, con una arista de malla de $5,820 \text{ \AA}$. En notación mineralógica es designado por el símbolo CdS- β .

La formación del CdS bajo una de estas variedades, depende de factores, algunos de los cuales han sido señalados por Milligan (28): La forma cúbica (β) tiende a precipitarse a partir de soluciones de sulfato o nitrato de cadmio, sobre todo si éstas

son ácidas y calientes; la forma hexagonal (α) tiende a precipitar a partir de soluciones de halogenuros, pero siempre se presenta acompañada de la forma β .

2.- SOLUCIONES SÓLIDAS.

Se dice que un elemento o un compuesto entran en solución sólida dentro de un cristal cuando las dos clases de átomos o moléculas, según el caso, se sitúan en los nudos de una misma red cristalina, estando ambas clases de átomos repartidos al azar, pero con una distribución uniforme.

La introducción de átomos o de moléculas disueltas en un cuerpo puro no modifica la naturaleza de la red cristalina, pero modifica el parámetro si dichos átomos o moléculas tienen un volumen diferente de aquel de los átomos del cuerpo puro.

Végard ha dado la siguiente ley, que es aproximadamente verificada por la mayor parte de las soluciones sólidas: El parámetro es una función lineal de la concentración atómica (o molecular).

En realidad, muchos autores han encontrado que la curva experimental se desvía ligeramente de la recta que representa la ley de Végard.

La solubilidad es completa si hay isomorfismo, y en este caso, ella no depende de la temperatura. Si la miscibilidad es parcial, la solubilidad varía con la temperatura. Finalmente, la solubilidad está limitada por los dominios alotrópicos.

Las soluciones sólidas pueden prepararse por los métodos siguientes:

-Por sublimación, o

-a partir de una fase líquida; en este último caso, la solución

sólida puede prepararse a partir de una solución de un solvente común o de una mezcla de los componentes fundidos.

3.- SINTESIS DE SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - CdS.-

Para preparar soluciones sólidas ZnS - CdS, se ha escogido y desarrollado el siguiente método, que de acuerdo a las condiciones enumeradas anteriormente, presenta las mejores condiciones para la formación de dichas soluciones sólidas:

Se mezcla en un tubo de pyrex soluciones $ZnSO_4$ 1M (65.38 gr. Zn/1) y $CdSO_4$ 0.1M (11.24 gr. Cd/1) en las proporciones siguientes:

c.c. $ZnSO_4$ 1M	18	16	14	13
c.c. $CdSO_4$ 0.1M	2	4	6	7

Se acidifica ligeramente la solución y se precipita los sulfuros de cadmio y de zinc haciendo burbujear H_2S en exceso en el seno de la solución. La coloración del precipitado nos indica que la mayor parte del CdS precipita antes que el ZnS. Esta operación debe repetirse varias veces para evitar la presencia de zinc residual en la solución. Se cierra el tubo y se introduce al autoclave donde es calentado durante 6 horas a 200°C.

El producto que antes del tratamiento en el autoclave tenía un color amarillo, después del mismo, presenta un color blanco amarillento, cuyo tinte amarillento es más fuerte según que la cantidad de cadmio sea más grande. Este cambio de color indica que el sulfuro de cadmio ha sido absorbido por el sulfuro de zinc, lo que es verificado por la variación del parámetro.

4.- MEDICIONES DEL PUNTO DE FUSION DE LA BLENDA.-

Blenda con 1.25 % Cd.- ✓

Preparación: Se mezcla las soluciones siguientes: $ZnSO_4$ 1M y $CdSO_4$ 0.1M en proporción volumétrica de 18:2; la mezcla, contenida en tubo sellado, se calienta a 200°C durante 6 horas.

NaCl

Nº	2 θ	θ
1	40.0597	† 0.1003
2	40.0647	† 0.0953
3	40.0578	† 0.1022
4	40.0633	† 0.0967
5	40.0584	† 0.1016

Blenda (111):

Nº	2 θ medido	2 θ corregido	Desviación x_i	2 x_i^2
1	35.9673	36.0676	- 0.0015	0.000002
2	35.9722	36.0675	- 0.0016	0.000003
3	35.9722	36.0744	† 0.0053	0.000028
4	35.9722	36.0689	- 0.0002	0.000000
5	35.9658	36.0674	- 0.0018	0.000003

Valor medio 36.0691 $\sum x_i^2/n = 0.000007$

$$\sigma_x = 0.0026\% = 0.007\%$$

Blenda (220):

Nº	2 θ medido	2 θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	60.6440	60.7443	- 0.0056	0.000031
2	60.6440	60.7393	- 0.0105	0.000110
3	60.6440	60.7463	- 0.0036	0.000013
4	60.6610	60.7577	† 0.0079	0.000062
5	60.6600	60.7616	† 0.0118	0.000139

Valor medio 60.7498 $\sum x_i^2/n = 0.000071$

$$\sigma_x = 0.0084\% = 0.014\%$$

Para los planos (111): $\theta = 18.0346^\circ$

En la tabla, (14), encontramos la distancia interreticular co-

respondiente: $d = 3.12663 \text{ \AA}$.

$$\log d = 0.495077$$

$$- \log (d/a) = 0.238560$$

$$\log a = 0.733637 \dots\dots\dots a = 5.4154 \text{ \AA}$$

Para los planos (220): $\theta = 30.3789^\circ$, para este ángulo, la distancia interreticular es: $d = 1.91425 \text{ \AA}$.

$$\log d = 0.281998$$

$$- \log (d/a) = 0.451540$$

$$\log a = 0.733538 \dots\dots\dots a = 5.4142 \text{ \AA}$$

Valor medio: $a = 5.4148 \pm 0.0007 \text{ \AA}$

Blenda con 2.79 % Cd.-

Preparación: se hace la siguiente mezcla: 16 cc. ZnSO_4 1M y 4 cc. CdSO_4 0.1M. Las condiciones son las mismas del caso anterior.

NaCl:

Nº	2θ	ϵ
1	40.1566	+ 0.0034
2	40.1597	+ 0.0003
3	40.1545	+ 0.0055
4	40.1508	+ 0.0092
5	40.1517	+ 0.0083
6	40.1525	+ 0.0075
7	40.1506	+ 0.0094
8	40.1476	+ 0.0124
9	40.1446	+ 0.0154
10	40.1446	+ 0.0154

Blenda (111)

Nº	2 θ medido	2 θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	35.9850	35.9884	+ 0.0011	0.000001
2	35.9810	35.9813	- 0.0060	0.000036
3	35.9812	35.9867	- 0.0066	0.000000
4	35.9812	35.9904	+ 0.0036	0.000013
5	35.9812	35.9895	+ 0.0022	0.000005
6	35.9744	35.9819	- 0.0054	0.000029
7	35.9765	35.9859	- 0.0014	0.000002
8	35.9714	35.9837	- 0.0036	0.000013
9	35.9772	35.9926	+ 0.0054	0.000029
10	35.9772	35.9926	+ 0.0054	0.000029
Valor medio		35.9873	$\sum x_i^2 / n =$	0.000016

$$\sigma_x = 0.0040^\circ = 0.011\%$$

El ángulo de Bragg para los planos (111) es $\theta = 17.99365^\circ$

La distancia interreticular respectiva es $d = 3.13348 \text{ \AA}$

El parámetro es : $a = 5.4273 \pm 0.0006 \text{ \AA}$

Blenda con 4.56 % Cd .- ✓

Preparación : se mezcla 14 c.c. $ZnSO_4$ 1M y 6 c.c. $CdSO_4$ 0.1M.
El proceso es el mismo que se utilizó en los casos anteriores.

NaCl :

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.2519	- 0.0919
2	40.2499	- 0.0899
3	40.2488	- 0.0888
4	40.2502	- 0.0902
5	40.2971	- 0.1371
6	40.2989	- 0.1389
7	40.3016	- 0.1416
8	40.3026	- 0.1426
9	40.3036	- 0.1436
10	40.3026	- 0.1426

Blenda (111) :

Nº	2θ Medido	2θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	35.9761	35.8842	- 0.0010	0.000001
2	35.9714	35.8814	- 0.0038	0.000014
3	35.9763	35.8875	+ 0.0021	0.000004
4	35.9704	35.8802	- 0.0050	0.000025
5	35.0255	35.8875	+ 0.0022	0.000005
6	36.0283	35.8895	+ 0.0042	0.000018
7	36.0303	35.8886	+ 0.0034	0.000012
8	36.0262	35.8836	- 0.0017	0.000003
9	36.0291	35.8855	- 0.0003	0.000000
10	36.0270	35.8844	- 0.0009	0.000001

$$\text{Valor medio} = 35.8852 \quad \sum x_i^2/n = 0.000008$$

$$\sigma_x = 0.0029 \text{ } \circ = 0.008 \%$$

Para los planos (111) : $\theta = 17.9426 \text{ } \circ$

La distancia interreticular es : $d = 3.14208 \text{ } \text{Å}$

El parámetro cristalino es : $a = 5.4422 \pm 0.0004 \text{ } \text{Å}$

Blenda con 5.76 % Cd .-

Se la preparó utilizando una mezcla de 13 c.c. $ZnSO_4$ 1M y 7 c.c. $CdSO_4$ 0.1M.

NaCl

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.2502	- 0.0902
2	40.2619	- 0.1019
3	40.2568	- 0.0968
4	40.2566	- 0.0966
5	40.2614	- 0.1014
6	40.2642	- 0.1042
7	40.2604	- 0.1004
8	40.2563	- 0.0963
9	40.2611	- 0.1011
10	40.2583	- 0.0983

Blenda (111):

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	35.8123	35.7220	- 0.0113	0.000127
2	35.8007	35.6988	- 0.0119	0.000141
3	35.8123	35.7155	+ 0.0048	0.000023
4	35.8124	35.7158	+ 0.0051	0.000026
5	35.8134	35.7120	+ 0.0014	0.000002
6	35.8105	35.7062	- 0.0139	0.000193
7	35.8057	35.7053	- 0.0054	0.000029
8	35.8076	35.7113	+ 0.0006	0.000000
9	35.8007	35.6995	- 0.0111	0.000123
10	35.8184	35.7201	+ 0.0094	0.000094

Valor medio = 35.3507

$\sigma_x = 0.0084^\circ = 0.023\%$

$\sum x_i^2/n = 0.000075$

Angulo de Bragg para los planos (111): $\theta = 17.8553^\circ$

La distancia interreticular es: $d = 3.15670 \text{ \AA}$

El parámetro cristalino es: $a = 5.4675 \pm 0.0012 \text{ \AA}$

C.- LAS SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - FeS.-

1.- LOS SULFUROS DE HIERRO.-

Los sulfuros de hierro son los siguientes:

-La pirrotita ($\text{FeS} + n\text{S}$), hexagonal, contiene siempre un exceso de azufre con respecto al monosulfuro de hierro. Estudios realizados por medio de los rayos X por Alsen han mostrado que la estructura de la pirrotita es idéntica a aquella de la troilita (mineral de composición química FeS que se encuentra en los meteoritos) y del monosulfuro sintético (11).

-La piritita (FeS_2) que posee una estructura cúbica y que se forma por cristalización de gels, puede contener un exceso de FeS hasta 27% (11). Hay otra especie dimorfa de la piritita que es la marcasita o piritita blanca que cristaliza en el sistema ortorrómbico.

Los sulfuros de hierro se presentan asociados a la blenda de dos maneras diferentes:

1.- En solución sólida en proporciones que pueden llegar a 12 ó 14% Fe ; las blendas que contienen una fuerte cantidad de sulfuro de hierro reciben el nombre de marmatitas.

2.- En forma de piritita asociada mecánicamente que puede ser fácilmente separada de la blenda en el curso de la concentración de minerales.

El monosulfuro de hierro ha sido obtenido (12) calentando en recipiente cerrado, a 80°C durante varios días, una solución de sulfato de hierro en una atmósfera de ácido sulfhídrico.

Hay varios métodos de síntesis de la piritita, pero no los mencionaremos aquí.

2.- SINTESIS DE SOLUCIONES SOLIDAS ZnS - FeS.-

Para preparar soluciones sólidas ZnS - FeS, se han buscado las condiciones bajo las cuales puede obtenerse indistintamente la blenda y el sulfuro de hierro. El método que reúne estas condiciones consiste en precipitar por medio del ácido sulfhídrico los sulfuros de los dos metales a partir de una solución de sulfatos de zinc y luego tratándola en el autoclave.

Como en el caso de la preparación de soluciones sólidas ZnS-CdS, se han utilizado tubos de pyrex conteniendo para cada preparación 20 cc. de solución; dichos tubos luego de ser cerrados por medio de un soplete, son calentados a 200°C durante 6 horas.

La tabla siguiente muestra el título y las proporciones volumétricas de las soluciones utilizadas en cada ensayo.

ZnSO ₄ 1 M (65.38 gr/l) c.c.	FeSO ₄ 0.25 M (13.96 gr/l) c.c.	FeSO ₄ 1 M (55.86 gr/l) c.c.
18	2	--
16	4	--
14	6	--
17	--	3
16	--	4

Después del tratamiento en el autoclave, el producto obtenido es filtrado, lavado varias veces y secado.

La blenda ferruginosa obtenida es de color blanco, con una tonalidad tanto más grisácea conforme aumenta el contenido en hierro.

3.- MEVICION DEL PARAMETRO CRISTALINO.-Blenda con 1.55% Fe.- ✓

Preparación: a partir de las soluciones siguientes: 18 cc. $ZnSO_4$ 1M y 2 cc $FeSO_4$ 0.25M, mezcladas y precipitadas con H_2S en exceso y calentadas a 200°C durante 6 horas en tubo sellado.

NaCl:

Nº	2 θ	$\Delta\theta$
1	40.1547	+ 0.0053
2	40.1594	+ 0.0006
3	40.1565	+ 0.0035
4	40.1612	- 0.0012
5	40.1573	+ 0.0027
6	40.1583	+ 0.0017
7	40.1573	+ 0.0027
8	40.1583	+ 0.0017
9	40.1601	- 0.0001
10	40.1812	- 0.0280

Blenda (111):

Nº	2 θ medido	2 θ corregido	Desviación x_i	2 x_i^2
1	36.1599	36.1652	+ 0.0004	0.000000
2	36.1591	36.1597	- 0.0052	0.000027
3	36.1619	36.1654	+ 0.0005	0.000000
4	36.1656	36.1644	- 0.0004	0.000000
5	36.1647	36.1674	+ 0.0025	0.000006
6	36.1666	36.1683	+ 0.0035	0.000012
7	36.1627	36.1654	+ 0.0005	0.000000
8	36.1617	36.1634	- 0.0014	0.000002
9	36.1665	36.1664	+ 0.0015	0.000002
10	36.1910	36.1630	- 0.0019	0.000004

Valor medio = 36.1649

 $\sum x_i^2/n = 0.000005$ $\sigma_x = 0.0023 \text{ } \sigma = 0.006\%$ El ángulo de Bragg para (111) es: $\theta = 18^\circ 08' 24''$ La distancia interreticular es: $d = 3.11859 \text{ \AA}$ El parámetro cristalinos es: $a = 5.4017 \pm 0.0003 \text{ \AA}$

Blenda con 3.32% Fe.-

Preparación: a partir de las soluciones: 16 cc. $ZnSO_4$ 1M y 4 cc. $FeSO_4$ 0.25%; las condiciones son las mismas que en los casos precedentes.

NaCl:

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.1264	+ 0.0336
2	40.1290	+ 0.0310
3	40.1321	+ 0.0279
4	40.1351	+ 0.0249
5	40.1212	+ 0.0388
6	40.1331	+ 0.0269
7	40.1349	+ 0.0250
8	40.1312	+ 0.0288
9	40.1310	+ 0.0290
10	40.1263	+ 0.0337

Blenda (111):

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	36.1419	36.1755	+ 0.0042	0.000018
2	36.1401	36.1711	- 0.0002	0.000000
3	36.1468	36.1743	+ 0.0034	0.000012
4	36.1448	36.1697	- 0.0016	0.000003
5	36.1400	36.1788	+ 0.0075	0.000056
6	36.1437	36.1707	- 0.0006	0.000000
7	36.1429	36.1679	- 0.0034	0.000012
8	36.1392	36.1680	- 0.0033	0.000011
9	36.1340	36.1630	- 0.0083	0.000069
10	36.1399	36.1736	+ 0.0023	0.000005

$$\text{Valor medio} = 36.1713 \quad \sum x_i^2 / n = 0.000019$$

$$\sigma_x = 0.0043^\circ = 0.0012\%$$

Angulo de Bragg para los planos (111): $\theta = 18.0857^\circ$

Distancia interreticular: $d = 3.118036 \text{ \AA}$

El parámetro cristalino: $a = 5.4007 \pm 0.0006 \text{ \AA}$

Blenda con 5.61 % Fe.-

La preparación es la misma que en los 2 casos precedentes; las soluciones empleadas son: 1/4 cc. ZnSO₄ 1M y 6 cc. FeSO₄ 0.25M.

NaCl:

Nº	2 θ	Δθ
1	40.1242	+ 0.0358
2	40.1241	+ 0.0359
3	40.1241	+ 0.0359
4	40.1269	+ 0.0331
5	40.1250	+ 0.0350
6	40.1250	+ 0.0350
7	40.1271	+ 0.0329
8	40.1281	+ 0.0319
9	40.1291	+ 0.0309
10	40.1300	+ 0.0300

Blenda (111):

Nº	2 θ medido	2 θ corregido	Desviación x _i	x _i ²
1	36.1401	36.1759	+ 0.0013	0.000002
2	36.1391	36.1750	+ 0.0005	0.000000
3	36.1391	36.1750	+ 0.0005	0.000000
4	36.1381	36.1712	- 0.0033	0.000011
5	36.1392	36.1342	- 0.0003	0.000000
6	36.1392	36.1742	- 0.0003	0.000000
7	36.1412	36.1741	- 0.0004	0.000000
8	36.1443	36.1762	+ 0.0017	0.000003
9	36.1394	36.1703	- 0.0042	0.000018
10	36.1492	36.1792	+ 0.0046	0.000021

$$\text{Valor medio} = 36.1755 \quad \sum x_i^2/n = 0.000005$$

$$\sigma_x = 0.0023^\circ = 0.006 \%$$

El ángulo de Bragg es: $\theta = 13.08725$

La distancia interreticular es: $d = 3.11776 \text{ \AA}$

El parámetro cristalino es:

$$a = 5.4002 \pm 0.0003 \text{ \AA}$$

Blenda con 8.72 % Fe.-

Preparación: la mezcla de 17 cc. $ZnSO_4$ 1M y 3 cc. $FeSO_4$ 1M es tratado como en los tres casos precedentes.

NaCl:

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.1155	+ 0.0435
2	40.1162	+ 0.0438
3	40.1182	+ 0.0418
4	40.1212	+ 0.0388
5	40.1173	+ 0.0427
6	40.1171	+ 0.0429
7	40.1183	+ 0.0417
8	40.1204	+ 0.0396
9	40.1183	+ 0.0417
10	40.1204	+ 0.0396

Blenda (111):

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	36.1794	36.2229	+ 0.0047	0.000022
2	36.1824	36.2262	+ 0.0081	0.000066
3	36.1696	36.2115	- 0.0036	0.000046
4	36.1697	36.2085	- 0.0097	0.000094
5	36.1756	36.2183	+ 0.0002	0.000000
6	36.1783	36.2212	+ 0.0031	0.000010
7	36.1726	36.2143	- 0.0038	0.000014
8	36.1704	36.2100	- 0.0081	0.000066
9	36.1834	36.2251	- 0.0070	0.000049
10	36.1814	36.2242	+ 0.0061	0.000037

Valor medio = 36.2181 $\sum x_i^2 / n = 0.000040$

$\sigma_x = 0.0063\% = 0.017\%$

Angulo de Bragg para los planos (111): $\theta = 18.10905^\circ$

Distancia interreticular : $d = 3.11416 \text{ \AA}$

Parámetro cristalino: $a = 5.3939 \pm 0.0009 \text{ \AA}$

Blenda con 11.71 % Fe.-

Preparación: se mezcla 16 cc. $ZnSO_4$ 1M y 4 cc. $FeSO_4$ 1M y se aplica el mismo tratamiento que en los cuatro casos anteriores.

NaCl:

Nº	2θ	$\Delta\theta$
1	40.1321	+ 0.0279
2	40.1330	+ 0.0270
3	40.1332	+ 0.0268
4	40.1332	+ 0.0268
5	40.1338	+ 0.0262
6	40.1333	+ 0.0367
7	40.1314	+ 0.0236
8	40.1333	+ 0.0267
9	40.1314	+ 0.0286
10	40.1306	+ 0.0294

Blenda (111):

Nº	2θ medido	2θ corregido	Desviación x_i	x_i^2
1	36.2010	36.2289	+ 0.0055	0.000030
2	36.1971	36.2241	+ 0.0007	0.000001
3	36.1960	36.2228	- 0.0006	0.000000
4	36.2080	36.2348	+ 0.0114	0.000130
5	36.1939	36.2201	- 0.0033	0.000011
6	36.1899	36.2166	- 0.0068	0.000046
7	36.1931	36.2217	- 0.0017	0.000003
8	36.1989	36.2256	+ 0.0022	0.000005
9	36.1917	36.2203	- 0.0031	0.000010
10	36.1997	36.2122	- 0.0042	0.000018

$$\text{Valor medio} = 36.2234 \quad \sum x_i^2 / n = 0.000025$$

$$\sigma_x = 0.0050^\circ = 0.0014\%$$

Angulo de Bragg para la familia de planos (111): $\theta = 18.1117^\circ$

Distancia Interreticular: $d = 3.11373 \text{ \AA}$

Parámetro cristalino: $a = 5.3931 \pm 0.0007 \text{ \AA}$

D.- CONCLUSIONES.-

Los resultados de las mediciones de parámetro de las diferentes soluciones sólidas se resumen en las siguientes tablas:

Soluciones sólidas ZnS - CdS					
cc. ZnSO ₄ 1M	20	18	16	14	13
cc. CdSO ₄ 0.1M	0	2	4	6	7
ZnS (% Mol.)	100	98.90	97.56	95.89	94.90
CdS (% Mol.)	0	1.10	2.44	4.11	5.10
Zn (%)	67.0	66.6	65.7	63.3	62.3
Cd (%)	0.0	1.25	2.79	4.66	5.76
a (Å)	5.4063±	5.4148±	5.4273±	5.4422±	5.4675±
	0.0012	0.0007	0.0006	0.0004	0.0012

Soluciones sólidas ZnS - FeS					
cc. ZnSO ₄ 1M	18	16	14	17	16
cc. FeSO ₄ 0.25M	2	4	6	--	--
cc. FeSO ₄ 1M	--	--	--	3	4
ZnS (% Mol.)	97.3	94.11	90.31	75.0	80.0
FeS (% Mol.)	2.7	5.89	9.69	15.0	20.0
Zn (%)	65.50	63.50	61.10	57.80	54.70
Fe (%)	1.55	3.39	5.61	8.72	11.71
a (Å)	5.4017±	5.4007±	5.4002±	5.3939±	5.3931±
	0.0003	0.0006	0.0003	0.0009	0.0007

Las figuras 5 y 6 representan la variación de los parámetros de las soluciones sólidas ZnS - CdS y ZnS - FeS, respectivamente, en función del porcentaje molar de los sulfuros de adición; esta variación es lineal y la recta obtenida representa la ley de Vegard.

En el caso de soluciones sólidas ZnS - CdS, la variación del parámetro es más fuerte que en el caso de soluciones sólidas ZnS - FeS porque el radio atómico del cadmio es mucho más

grande que el de zinc , mientras que el hierro tiene un radio atómico ligeramente más pequeño que el del zinc , como puede apreciarse en el cuadro siguiente.

Elemento	Radio Atómico (\AA)
S	1.04
Fe	1.26
Zn	1.33
Cd	1.97

La variación del parámetro de las blendas cadmíferas es más uniforme para las 4 primeras soluciones sólidas ; el parámetro de la blanda con cerca de 6 % Cd se desvía algo de la recta de Vegard posiblemente debido a la proximidad del límite de solubilidad o talvez a un defecto de preparación .

En el caso de las blendas ferruginosas no hay desviaciones notables , a pesar de que se llega a 20 % de moléculas de FeS en la composición de una solución sólida .

En el caso de las blendas ferruginosas no hay desviaciones notables , a pesar de que se llega a 20 % de moléculas de FeS en la composición de una solución sólida .

En conclusión , puede decirse que el método desarrollado para la síntesis de soluciones sólidas ZnS - CdS y ZnS - FeS es bueno , fácil de llevar a la práctica y de controlar .

C A P I T U L O I ILA TOSTACION DE LA BLENDA1.- LA TEMPERATURA DE COMIENZO DE LA TOSTACION.-

La oxidación del sulfuro de zinc , según un autor (11) comienza entre 350 y 500 °C. Los ensayos realizados en el presente trabajo con la termobalanza Chevenard utilizando blenda sintética , preparada según el método descrito en el capítulo anterior, muestran que para una blenda pura la reacción no es perceptible sino a partir de 500 °C. Las pruebas han sido realizadas en el aire , con un gasto promedio de 20 cc/min. y a temperatura regularmente creciente a razón de 6 °C por minuto. El control de la naturaleza y del gasto del gas se efectúa gracias a la campana de cuarzo de la que está dotada la termobalanza. El sistema de alimentación de aire está constituido principalmente de un frasco que contiene agua y aire , estando este último obligado por la introducción continua de agua , a salir por un conducto situado en la parte superior del frasco , como puede observarse en la figura 7 , La alimentación de aire se realiza por la parte superior de la campana , lo que permite que los gases pesados de la tostación escapen por la parte inferior .

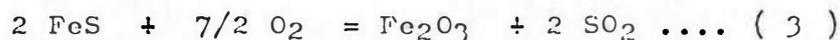
Este punto será tratado todavía en dos párrafos siguientes.

2.- INFLUENCIA DEL HIERRO.-

La influencia del hierro sobre la tostación de la blenda depende de la forma de asociación del hierro con la blenda .

a) Influencia de la pirita.-

La pirita está asociada a la blenda físicamente como mineral de impureza , y su influencia está relacionada al proceso de oxidación sintetizado por las siguientes reacciones



La reacción (1) tiene lugar hacia los 400 °C.

Cuando la pirita está sola , las 3 reacciones precedentes son las únicas que se realizan , pero cuando es tostada junto con la blenda , cada una de las reacciones (2) y (3) tiene un efecto particular .

y la sulfatación

La combustión del azufre , que se efectúa antes de la ignición de la blenda , enriquece la atmósfera en SO₂ y su calor de combustión puede acelerar la oxidación del zinc .

El óxido de hierro que se produce por la reacción (3) tiene efecto catalítico sobre la sulfatación del zinc . Ver las figuras 8 y 9 .

Otro efecto del óxido de hierro es la formación de ferrita de zinc , si la temperatura sobrepasa los 700 °C.

De otro lado , se ha demostrado (16) que la cantidad de zinc sulfatado aumenta con la cantidad de pirita presente

b) Influencia del hierro asociado en forma de solución sólida de ZnS - FeS.-

La influencia del hierro asociado en forma de solución sólida puede

discutirse en lo concerniente a la temperatura de comienzo de la tostación , la velocidad de tostación , la sulfatación y la formación de ferrita de zinc .

Para estudiar la influencia del contenido de sulfuro de hierro en solución sólida en la blenda , hemos realizado en el horno eléctrico de la termobalanza (con las condiciones señaladas más arriba) la tostación de una blenda pura y de 5 soluciones sólidas cuyos contenidos de hierro son los siguientes : 1.55 % , 3.39 % , 5.61 % , 8.32 % y 11.7 % . El peso de cada muestra es de 150 mg. , y la granulometría está comprendida entre -48 y +200 mallas . Se ha tenido cuidado de utilizar siempre un crisol de porcelana de un mismo peso para poder guardar siempre la misma escala mg - mm en las curvas termogravimétricas de los diferentes ensayos . Se ha podido así comparar las curvas sin hacer cambios de escala . Esta serie de ensayos está resumida en la figura 10 .

La temperatura de comienzo de la tostación observada para blendas puras está comprendida entre 498 y 510 °C ; la temperatura media es de 505 °C .

La observación de las curvas correspondientes a la tostación de blendas ferruginosas nos muestra que la pérdida de peso comienza entre 520 y 535 °C ; la media para los cinco blendas da una temperatura de 528°C, pero una observación más cuidadosa de las curvas nos demuestra el hecho de que entre 350 y 520°C, hay un ligero aumento de peso debido a la sulfatación parcial del hierro.

Entre 500 y 520°C, este aumento es compensado por la pérdida de peso originada por la oxidación de la blenda. Después, la pérdida de peso se acentúa más debido a que se producen simultáneamente la descomposición del sulfato de hierro y oxidación de la

blenda; la curva resultante tiene una pendiente más fuerte que aquella correspondiente a la oxidación de la blenda pura. Para las soluciones sólidas ZnS - FeS, la curva alcanza un valor mínimo entre 680 y 690°C; en seguida se observa un ligero aumento de peso que corresponde a la sulfatación del zinc. Entre 750 y 820°C se produce la descomposición del sulfato de zinc (o más propiamente, del oxisulfato de zinc, como se verá después). La curva correspondiente a la blenda pura se vuelve perfectamente horizontal a partir de 710°C.

La tostación de una marmatita natural conteniendo 12.83% Fe, realizada (16) en el horno de la termobalanza con una temperatura uniformemente creciente a razón de 2°C/ min., presenta primero un fuerte aumento de peso a causa de la sulfatación del hierro, seguida de una pérdida de peso ocasionada por la descomposición de dicho sulfato. La sulfatación del zinc hace subir nuevamente la curva que después de alcanzar su máximo, desciende una vez más por la descomposición del sulfato de zinc formado, a medida que aumenta la temperatura.

Influencia sobre la ferritización.- La posibilidad de formación de la ferrita de zinc es aquí más grande que en el caso de la tostación de una mezcla mecánica de sulfuros, ya que el contacto entre las moléculas del óxido de hierro y las del óxido de zinc es más íntimo. La pérdida de peso observada después de 750°C debe estar acompañada de la formación de ferrita.

3.- INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRÍA.-

En el proceso de la tostación de minerales de cobre y plomo (18) la granulometría, tiene un rol importante en la composición

de los productos de la tostación; principalmente, una fina granulometría favorece la sulfatación. Por el contrario, en la tostación de la blenda la dimensión de los granos influye únicamente en la velocidad de oxidación, sobre todo, si se trata de una blenda pura.

Velocidad de la reacción de tostación.- En el mecanismo de tostación, deben distinguirse dos fenómenos que se desarrollan simultáneamente:

a).- El avance de la acción oxidante que progresa de la superficie al centro de cada partícula;

b).- El avance de dicha acción oxidante desde las capas superiores hacia las capas inferiores del mineral.

La velocidad relativa de los dos procesos varía con la granulometría, la porosidad y la composición de la atmósfera.

En la práctica se observa la combinación de los dos procesos, a menos que se utilice una capa muy fina o una agitación teóricamente perfecta.

En el curso de la operación de tostación, capas de óxido se adhieren fuertemente a la capa no oxidada del mineral. Como no se observa fisuras (15), para que la reacción pueda continuar, el oxígeno debe ser suministrado por difusión a través de la capa de óxido y el anhídrido sulfuroso producido debe desplazarse en sentido contrario, también por difusión.

Si se trata de granos gruesos, el fenómeno de decrepitación según los planos de clivaje puede hacer variar las observaciones; esto se presenta sobre todo en el curso del calentamiento del mineral entre 300 y 400°C.

Cuando un grano de blanda es expuesto en el aire a una elevada temperatura, 750 a 900°C, por ejemplo, su superficie se cubre enseguida de una película de óxido, cuyo espesor aumenta con el tiempo hasta llegar al centro, o sea, hasta la oxidación completa.

En el caso de que la superficie del espécimen esté siempre expuesta a una corriente de aire fresco, la velocidad de tostación depende de la velocidad de difusión si esta última es mucho más pequeña que la velocidad de reacción en la superficie del sulfuro.

Desde que la capa de óxido no presenta fisuras, debe oponer una resistencia uniforme a la difusión, y puede considerarse como un medio al que se aplica la ley de Fick (9).

La figura 11 resume la experiencia realizada sobre blandas sintéticas puras en las condiciones siguientes: gasto de aire: 20 cc./min.; velocidad de calentamiento: 6°C/min.; peso de la muestra: 150 mg.; granulometría: a). -200 + 325 b). -100 + 200 c). -50 + 100 mallas.

(9) La ley de Fick puede expresarse por la fórmula :

$dm = D \left(\frac{dc}{dr} \right) dt$; donde: dm = cantidad de oxígeno que pasa por difusión a través de un área unitaria en un tiempo dt ;

D = coeficiente de difusión; y

$\left(\frac{dc}{dr} \right)$ = gradiente de la concentración en O_2 .

Puede notarse que en el caso de la muestra de granulometría más fina, la oxidación se efectúa más rápidamente que en las otras, pero, en cambio, para las muestras de -50 a +100 mallas, la pérdida de peso es más uniforme,

Ogawa (15) ha realizado un estudio termogravimétrico bastante completo sobre la tostación de granos de una forma geométrica definida, especialmente la esférica, a temperatura constante. Es interesante incluir aquí sus principales observaciones y conclusiones.

La figura 12 nos muestra la pérdida de peso en función del tiempo en una tostación a 900°C de granos cuyos diámetros son los siguientes:

Nº	Ø (mm.)
1	6.75
2	5.0
3	4.2
4	2.7

Al principio, la velocidad de la pérdida de peso es muy fuerte, pero ésta disminuye con el tiempo para hacerse nula al aproximarse a la composición del óxido.

La figura 13 representa la variación del radio del núcleo no oxidado en función del tiempo.

Si : R = radio del espécimen esférico;

r = radio del núcleo no oxidado;

c, c_1, c_2 = concentración de oxígeno a una distancia

r, r_1, R del centro del grano.

Se tienen las siguientes relaciones:

a) La velocidad lineal de tostación es inversamente proporcional

al radio del espécimen (Fig.14):

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=\frac{R}{2}} = \left(\frac{4k}{R}\right) \dots\dots\dots(1)$$

Donde: $k = -0.492 D (c_2 - c_1)$

b). El tiempo para la oxidación completa del espécimen es proporcional al cuadrado del radio de éste. (fig. 15)

$$t_c = \frac{R^2}{6k} \dots\dots\dots(2)$$

c). La concentración de oxígeno en función del radio r :

$$c = \frac{Rr_1 (c_1 - c_2)}{r (R - r_1)} + \frac{Rc_2 - rc_1}{R - r_1} \dots\dots\dots(3)$$

Según esta ecuación, la distribución de la concentración de oxígeno para diferentes valores del radio no oxidado está representado en la figura 16 .

La fórmula siguiente permite calcular el radio del núcleo que queda por oxidar después de t minutos de tostación :

$$3Rr^2 - 2r^3 - R^3 = -6kRt \dots\dots\dots(4)$$

La figura 17 es la representación de esta ecuación .

C A P I T U L O III

LAS REACCIONES DEL SULFATO DE ZINC

A.- FORMACION Y DESCOMPOSICION DEL SULFATO DE ZINC

1.- PARTE TEORICA.-

En el curso de la tostación de la blenda a temperaturas más o menos bajas, se puede llegar a una sulfatación parcial o total del mineral. Sin embargo trabajos realizados sobre blendas naturales relativamente puras, indican que la sulfatación es mínima si no hay un catalizador presente. En el presente trabajo, hemos constatado que en la tostación de blendas sintéticas puras, no hay sulfatación o que esta es tan pequeña que no puede ser detectada por los medios utilizados en la experiencia.

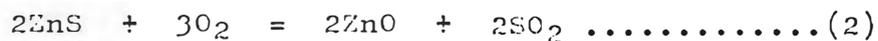
En la literatura (16), (18), (21), se señala generalmente dos posibilidades para explicar el mecanismo de la oxidación sulfatante:

- La primera y más antigua supone la formación del sulfato en una etapa única, por combinación directa del sulfuro con el oxígeno:



Si bien esta reacción puede servir para expresar el resultado final de la formación del sulfato, no es capaz de explicar el mecanismo bastante complicado del fenómeno.

- La segunda opinión, más de acuerdo con los hechos experimentales, dice que la sulfatación se produce indirectamente es decir, que la tostación comienza por la formación del óxido de zinc; el anhídrido sulfuroso producido se transforma en anhídrido sulfúrico SO_3 para dar el sulfato:



Esta última teoría está más cerca de la realidad, pero aún no es completa, como se verá más adelante, ya que falta consignar la formación intermedia de un oxisulfato que viene a sumarse a las reacciones que acabamos de citar.

Es sabido que la energía libre standard de una reacción a una temperatura dada es una medida de su tendencia a producirse bajo esta condición cuando las sustancias participantes están a actividad unitaria. Si bien a las temperaturas utilizadas en la práctica de la pirometalurgia una tendencia positiva para la realización de una reacción significa que ésta se efectúa a velocidad apreciable, la magnitud de la energía libre de la reacción no da indicación de la velocidad a la cual ésta se desarrolla. Por ejemplo, para el sulfato de zinc, de acuerdo a la figura 18 que muestra la variación de la energía libre con la temperatura para diferentes reacciones, se podría decir que la formación del sulfato de zinc por reacción directa es de más fácil realización que la reacción sobre el óxido de zinc, lo que no significa que tal sea el verdadero desarrollo de la reacción.

Además de la energía libre, para estudiar el verdadero desarrollo de una reacción, deben tenerse en cuenta la cinética y el estado físico que juegan un rol decisivo.

Para dar mayor simplicidad a los razonamientos, se va a suponer primero, que la formación del sulfato de zinc tiene lugar según la reacción (4) que es reversible.

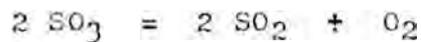
La regla de fases aplicada a este equilibrio de dos componentes y tres fases se expresa:

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Es un sistema monovariante, y debe presentar una presión definida de SO_3 a una temperatura dada. Si la presión parcial del SO_3 en la atmósfera es menor que la tensión de disociación del sulfato, éste se descompondrá dando SO_3 para convertirse en óxido. En el caso contrario, el óxido reaccionará con el SO_3 para sulfatarse.

Para descomponer un sulfato en el aire, se debe alcanzar una temperatura a la cual la tensión de disociación se hace considerable, o se hace igual a una atmósfera; esta última temperatura es la "temperatura de disociación".

A temperaturas más altas, el anhídrido sulfúrico SO_3 se descompone para dar SO_2 y O_2 según la reacción:



Esta reacción es reversible cuando hay un catalizador presente.

La constante de equilibrio es
$$K = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} \quad (5)$$

Para sulfatar un óxido, las concentraciones de estos dos gases deben ser tales que el producto $[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]$ exceda un cierto valor que depende de la temperatura, de la tensión de SO_3 del sulfato y del valor de K a esta temperatura; en cambio, el sulfato se descompondrá si este valor es más pequeño.

Como las reacciones (3) y (4) son consecutivas, para sulfatar un óxido, la presión parcial del SO_3 debe aumentar y

sobrepasar la tensión de SO_2 del sulfato, pero esto requiere el aumento del producto $(\text{SO}_2)^2(\text{O}_2)$. La reacción (3) es generalmente lenta, y su velocidad depende del catalizador utilizado. Para favorecer la formación del sulfato en la práctica las concentraciones de gas deben ser mucho más grandes que las necesarias para el equilibrio, y sobre todo, un exceso de oxígeno es muy favorable para la reacción entre el SO_2 y el O_2 para formar el SO_3 .

Aún cuando en un sistema constituido por el oxígeno, sulfato y gases, la presión parcial del SO_3 sea constante a una temperatura dada, las presiones parciales (SO_2) y (O_2) pueden tener un valor cualquiera con la condición de satisfacer la ecuación (5).

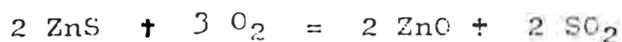
Los dos casos posibles son

Más oxígeno y menos SO_2 , y

Más SO_2 y menos oxígeno.

La influencia de cada uno es diferente tanto en cuanto concierne a la velocidad de reacción cuanto al sulfuro de zinc.

a). La concentración de oxígeno es mucho más grande que aquella de SO_2 . - Supongamos un sistema formado de sulfato, óxido y gas en equilibrio, a una cierta temperatura elevada, y supongamos que la concentración de oxígeno en la fase gaseosa es mucho más grande que aquella de SO_2 . Si se introduce un trocito de sulfuro de zinc en el sistema (16), se producirá la siguiente reacción



Pero como el producto $(\text{SO}_2)^2(\text{O}_2)$ va a crecer debido al SO_2 que acaba de formarse, ya que la correspondiente disminución en oxígeno no tiene sino una ligera influencia sobre el valor del producto; re-

sulta que una parte del óxido que acaba de formarse va a convertirse en sulfato o aún que SO_3 va a sobrepasar el valor de equilibrio para el sulfato. Esto significa que en este caso, la sulfatación puede realizarse en una cierta extensión sin ninguna adición de oxígeno al sistema a medida que la reacción (3) se acerca más o menos rápidamente al equilibrio, estando dicha reacción acelerada por la presencia de un catalizador efectivo.

Después de la oxidación completa del sulfuro y la obtención de un estado de equilibrio, la relación entre la parte sulfatada y la parte oxidada aumentará con la relación entre O_2 y SO_2 , es decir, que la producción de sulfato será tanto mayor cuanto más oxígeno haya en la fase gaseosa.

b). La concentración de SO_2 es mucho mayor que aquella de oxígeno.

Si se efectúa la tostación de un pequeño trozo de sulfuro de zinc en una atmósfera de tal naturaleza, el valor del producto $(\text{SO}_2)^2 (\text{O}_2)$ decrecerá debido a la disminución en O_2 mientras que el aumento en SO_2 es insignificante con respecto a la concentración de SO_2 que es muy grande. Así, se tendrá disociación del SO_3 , y el sulfato que existía al principio se descompondrá para compensar el déficit de SO_3 en la atmósfera. Por consiguiente, para sulfatar el sulfuro introducido, en este caso, es necesario añadir oxígeno fresco del exterior.

Ogawa (16) ha hecho la siguiente deducción matemática que explica claramente la relación entre la magnitud de la sulfatización y las relaciones de concentración de O_2 a SO_2 .

Si x = concentración de SO_2

y = concentración de O_2

y si se supone que una pequeña cantidad de sulfuro dw se con-

vierte íntegramente en óxido las variaciones de concentración de esos dos gases serán :

$$dx = k dw$$

$$dy = -3/2 k dw$$

Pero si una parte m del óxido se sulfata, x e y disminuirán aún respectivamente en $(m k dw)$ y $(1/2 m k dw)$; en esta forma, los cambios finales de concentración de SO_2 y de O_2 serán :

$$dx = (1-m) k dw$$

$$dy = -1/2(3 + m) k dw \quad \dots\dots\dots (a)$$

De otro lado, se tiene la condición : $x^2 y = \text{constante}$. Dando a esta expresión la forma : $y = c x^{-2}$, y por diferenciación, se tiene :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{2y}{x} \quad \dots\dots\dots (b)$$

Por sustitución de (a) en (b), tenemos :

$$\frac{1}{1-m} = \frac{y}{x} + \frac{1}{4} \quad , \text{ expresión dada por Ogawa.}$$

Esta expresión podemos modificarla aún :

$$m = 1 - \frac{1}{\left(\frac{y}{x} + \frac{1}{4}\right)} \quad \dots\dots\dots (c)$$

A partir de esta ecuación se puede ver que :

-- Para una sulfatización completa del óxido, es decir, para , el denominador de la expresión (c), y por consiguiente la relación de O_2 a SO_2 debe ser muy grande. Para obtener 50 % de sulfatización, se debe tener $y/x = 7/4$.

-- La sulfatización será nula ($m = 0$), cuando el denominador

de (c) es igual a 1 , es decir , cuando la relación de O_2 a SO_2 es igual a $3/4$.

-- Para valores de $y/x < 3/4$, m se hace negativo , lo que significa que el sulfato existente debe descomponerse en una cierta proporción .

En condiciones prácticas de la tostación de la blenda , no se puede realizar el caso (a) sino a temperaturas relativamente bajas a las cuales la velocidad de la reacción (2) es pequeña y la tensión de disociación del sulfato es todavía baja . Como la temperatura de tostación es , evidentemente , superior al punto de ignición de la blenda , en el límite de las partes tostada y sin tostar del mineral , se tiene sobre todo las condiciones del caso (b) ; el oxígeno se consume rápidamente en la superficie del sulfuro , y a mayor velocidad de oxidación del sulfuro , más pequeña será la concentración del oxígeno , minimizando así las posibilidades de sulfatización .

De estos argumentos se deduce que es necesaria la formación del óxido en el proceso de la sulfatización .

Mientras que las condiciones en el límite entre mineral crudo y mineral oxidado hacen imposible la sulfatización , estas condiciones no deben aplicarse a la capa de óxido ya formada . En esta capa de óxido la concentración más grande de oxígeno será aquella de la periferia ; esta concentración será cada vez más pequeña conforme uno se acerque del centro de la partícula , mientras tanto , la distribución de la concentración de SO_2 evoluciona en sentido contrario a la del oxígeno ; de esta manera debe existir

un punto donde el producto $(SO_2)^2(O_2)$ tiene un valor máximo, y don de las condiciones son favorables a la sulfatización. Es evidente que, cuanto más SO_2 haya en la atmósfera exterior, más cerca estará dicho punto a la superficie exterior.

Estos argumentos se aplican también al caso de un mineral de fina granulometría que se tuesta una capa tras otra, de arriba hacia abajo. En todo caso, la presencia de un catalizador activo es necesaria para acelerar la reacción sulfatizante. Sin embargo, cuando el núcleo de mineral crudo ha desaparecido, la zona de sulfatización también desaparece, y el sulfato formado debe convertirse en óxido, a menos que una cantidad suficiente sea suministrada del exterior. Hay que tener en cuenta que el valor del producto $(SO_2)^2(O_2)$ no puede pasar de ciertos límites cuando la tostación se realiza en el medio ambiente, y que la formación de sulfato es imposible si la temperatura de tostación es tan alta que la tensión de disociación del sulfato no puede ser contrarrestada.

2.- EXPERIENCIAS.-

Método experimental.-

Se ha utilizado la termobalanza Chévenard para estudiar la formación y la descomposición del sulfato de zinc. En el primer caso, se ha trabajado a temperaturas fijas durante la experiencia; y en el segundo caso, se ha utilizado una velocidad uniforme de calentamiento y también temperaturas fijas para obtener diagramas cinéticos.

El horno de la termobalanza está provisto de una campana de cuarzo que permite controlar la atmósfera gaseosa, tanto desde el punto de vista de su composición, como del gasto. La alimentación

del gas oxidante se realiza por la parte alta de la campana, y los gases pesados de la tostación (SO_2 y SO_3) salen por la parte inferior de la misma. Se ha utilizado crisoles de porcelana.

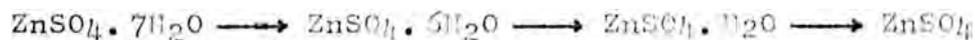
Nos hemos servido de un aparato a rayos infrarrojos "Infracord" que registra el porcentaje de transmisión de la luz infrarroja a través de una pastilla que contiene la sustancia a probar, en función de la longitud de onda, para seleccionar un sulfuro exento de sulfato. El sulfuro que llenaba esta condición, es un preparado con ayuda del autoclave a partir de soluciones de Na_2S y ZnCl_2 .

El sulfato de zinc utilizado es uno hidratado puro de la marca U.S.P. Baker Chemical Co., primero fue utilizado tal cual para encontrar sus puntos de transición, y que después ha sido calcinado para eliminarle el agua de cristalización. El óxido de cobre empleado es un producto "Merck".

La difracción de rayos X (aparato tipo Norelco con contador Geiger-Müller provisto de un ánodo de hierro) nos ha servido para el análisis de los productos de las diferentes experiencias.

Descomposición del sulfato de zinc.-

El sulfato de zinc se encuentra en forma anhidra y también bajo 3 formas hidratadas. Si se calienta el $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se tiene la siguiente serie de estados (22)



Para estudiar la descomposición del sulfato de zinc, se ha utilizado uno hidratado puro. Su diagrama de descomposición tomado en la termobalanza con una velocidad de calentamiento de $350 \text{ }^\circ\text{C/hr}$. muestra primero entre 70 y $150 \text{ }^\circ\text{C}$, una pérdida de peso equivalente

a tres moléculas de agua. En seguida la curva se hace horizontal. Este "palier" corresponde a la forma monohidratada. En -tre 210 y 330°C se produce la última fase de la deshidratación para dar el sulfato anhidro que es estable entre 330 y 650°C. A partir de este punto, se observa una pérdida de peso que es discutida más abajo.

Para obtener un sulfato anhidro basta calentar el sulfato hidratado a 350°C durante algunos minutos. Nosotros hemos utilizado 30 minutos.

El oxisulfato de zinc.-

La existencia del oxisulfato de zinc fué sugerida por primera vez por Hansen (29) en 1920 basándose en la presencia de una discontinuidad de la curva de peso vs. temperatura de la descomposición del sulfato. Hofman y otros habían presumido la existencia de un "sulfato básico" en el mineral tostado por que observaron la presencia de un radical SO_4^- insoluble en el agua pero fácilmente soluble en ácidos diluïdos. H. Saito y Ogawa (16) proponen la fórmula $3ZnO \cdot 2SO_3$ basándose en el hecho de que la magnitud de la pérdida de peso hasta la discontinuidad de la curva es más o menos un tercio de la pérdida de peso total.

Las experiencias siguientes tienen por objeto mostrar el proceso de descomposición del sulfato, clave del estudio de la sulfatización y de la reacción entre el sulfuro y el sulfato de zinc, como lo veremos más adelante.

Primera experiencia.-

Se puso 323 mg. de $ZnSO_4$ anhidro en un crisol de porcelana colocado dentro del horno eléctrico de la termobalanza; se ha

trabajado en el aire con una ley de calentamiento de 330°C por hora. Como se vé en la figura 19, la descomposición comienza cerca de 650°C; hacia 845°C, se observa una disminución de la pérdida de peso debido a la formación de una sustancia cuya tensión de disociación es menor que la del sulfato. Pero como la temperatura continúa aumentando, esta sustancia se descompone para dar finalmente el óxido.

Segunda experiencia.-

Esta experiencia también se ha realizado en la termobalanza en el aire, pero a una temperatura constante para cada ensayo. El peso de cada muestra era de 484.4 mg. Las temperaturas que se escogieron son: 720°C, 780°C y 800°C.

Puede observarse en la figura 20 que, en cada caso, después de una primera pérdida de peso pequeña pero rápida que se traduce en una pequeña recta vertical, la pérdida de peso en función del tiempo sigue una ley lineal casi perfecta. El diagrama cinético tomado a 720°C muestra que la reacción estaba todavía lejos para llegar a la composición del oxisulfato después de 2 horas de tratamiento y el análisis por rayos X nos muestra que el producto obtenido está constituido de oxisulfato y de sulfato de zinc, ver la figura 9.

El diagrama cinético de la descomposición del sulfato a 780°C, ver la figura 8, es también una recta pero al final se llega a la composición del oxisulfato, lo que es confirmado por la difracción de rayos X que dan un diagrama sin otras rayas que las del oxisulfato.

Finalmente, el diagrama cinético a 800°C está formado por una primera parte vertical pero pequeña, seguida de una recta entre 0 y 45 minutos, donde la pérdida de peso es de 1.80 mg/min.

El producto obtenido presenta las rayas del oxisulfato y del óxido de zinc. Ver las figuras 21 y 22.

Cálculo de la fórmula del oxisulfato de zinc.— Este cálculo se hace sobre la base del diagrama cinético tomado a 800°C en la termobalanza considerando la pérdida de peso entre el comienzo de la curva (0 minutos), y el comienzo del "palier" o sea, de la recta con menor pendiente y que comienza a los 45 minutos.

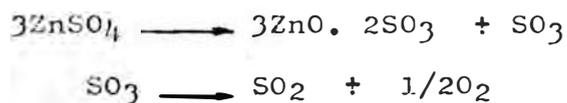
Peso de la muestra: 484.4 mg. (3mol-mg de ZnSO₄)

Escala: 100 mg <> 110 mm.

Pérdida de peso hasta el "palier": 88.5mm, o sea 80.4 mg.

Pérdida teórica de SO₃ equivalente a 1/3 del SO₃ total: 80.1mg.

De la concordancia de esos dos valores, se llega a la conclusión que la fórmula de oxisulfato de zinc es 3ZnO.23O₃ ó también 2ZnSO₄. ZnO; por consiguiente, la reacción intermedia de la descomposición del sulfato de zinc es:



Se ha preparado oxisulfato de zinc calentando sulfato anhidro a 800°C durante 45 minutos, en un horno eléctrico, en el aire. La figura 23 es el espectro de difracción de rayos X dado por el 3ZnO .2SO₃ (con un anticátodo de hierro) y está resumido en la tabla siguiente:

Tabla: Espectro radiograma del 3ZnO . 2SO₃:

Anodo de hierro .- 30 KV, 15 mA.

	2θ	I/I' (%)	d (Å)
1	$32^{\circ}16'$	100	3.48
2	$30^{\circ}30'$	95	3.68
3	$38^{\circ}00'$	80	2.975
4	$44^{\circ}40'$	80	2.55
5	$45^{\circ}14'$	80	2.515
6	$46^{\circ}00'$	80	2.475
7	$47^{\circ}18'$	80	2.41
8	$33^{\circ}38'$	70	3.35

La raya correspondiente a $d = 2.475\text{Å}$ coincide prácticamente con la raya principal del óxido de zinc cuyas 3 rayas más sensibles (27) son: $d = 2.46\text{Å}$; 2.81Å y 2.61Å .

Talvez sea útil incluir aquí las tres principales rayas del ZnSO_4 (27): $d = 2.64\text{Å}$; 4.21Å y 3.59Å .

Experiencia sobre la sulfatación del sulfuro de zinc.-

Se ha realizado la tostación sulfatante de un sulfuro sintético libre de sulfato, en la termobalanza a temperatura constante y en el aire, como catalizador se ha utilizado el CuO .

a) Primer ensayo.- Una carga constante de 292 mg. de ZnS y de 50 mg de CuO bien mezclados ha sido tratada durante dos horas a 650°C . El gasto de aire fué de 20 c.c. por minuto.

El diagrama cinético obtenido en la termobalanza nos dá:
escala: 100 mg $\langle \rangle$ 102 mm.

Primero, entre 0 y 10 minutos, se observa una pérdida de peso de 39 mm. es decir, de 38.2 mg.

La pérdida teórica para alcanzar la composición del ZnO es de 48.0 mg; ésta diferencia se debe probablemente a una sulfatación parcial del catalizador o del óxido de zinc formado. Después que esta pérdida de peso alcanza su valor mínimo, la curva cambia de

dirección y se tiene un rápido aumento de peso entre los 10 y 38 min. de tratamiento. A partir de este último punto la curva se hace horizontal. El aumento de peso con respecto al peso inicial es de 32.5 mm, o sea 32 mg., por consiguiente, el peso del residuo (sin considerar el CuO) es de 324 mg. El peso teórico en el caso de obtener el $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ es de 404 mg., y aquel del ZnO es de 244 mg, es decir, que el producto residual está constituido de 50% de ZnO y 50% de $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$. El análisis de este producto por los rayos X, ver figura 25, nos confirma que los 2 únicos constituyentes del residuo son el oxisulfato y el óxido de zinc.

b).- Segundo ensayo.- Este ensayo, efectuado a 700°C durante dos horas sobre 292 mg de ZnS y 200 mg de CuO, tiene un desarrollo similar al del ensayo anterior, pero, los cambios son más rápidos y fuertes, y cuando se ha llegado al máximo de peso, hay una ligerísima disminución de peso según una recta. Ver la figura 24.

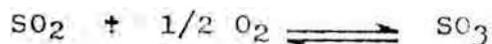
Conclusión.- La literatura da la composición de los productos de una tostación sulfatante en porcentajes de ZnSO_4 y de ZnO, cuando en realidad las sustancias presentes son el oxisulfato y el óxido de zinc.

Las anteriores experiencias nos permiten concluir que en la tostación sulfatante de la blenda, se tienen las siguientes reacciones:

1.- Oxidación de la blenda y formación del óxido de zinc y del anhídrido sulfuroso:



2.- Oxidación del anhídrido sulfuroso en sulfúrico, catalizado por los óxidos metálicos:

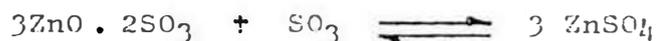


3.- Reacción rápida entre el óxido de zinc y el anhídrido sulfúrico para dar el oxisulfato :



No hay formación de sulfato antes que la mayor parte del ZnO haya sido convertida en oxisulfato .

4.- El oxisulfato reacciona con el anhídrido sulfúrico y se obtiene, finalmente, el sulfato de zinc :



3.- ROL DE LOS CATALIZADORES EN LA SULFATACION .-

La tostación de la blenda pura , en ausencia de minerales de cobre , da únicamente ZnO .

El efecto catalítico de varios minerales ha sido estudiado por Ogawa (16) , Van Tiggelen (20) y Pechkovskii (23) . Ellos han encontrado que el óxido de hierro y los minerales de cobre en general favorecen la sulfatización . Van Tiggelen ha realizado experiencias en la termobalanza y ha puesto en evidencia el rol catalítico del CuO , y el aumento del grado de sulfatización , hasta un cierto límite , con el porcentaje de CuO presente . El supone una acción catalítica del CuO en la reacción intermedia :

$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ seguida de la fijación del anhídrido sulfúrico por el óxido de zinc formado al mismo tiempo que el SO_2 .

Otro trabajo (23) realizado para "mostrar que en la tostación oxidante de minerales sulfurados , la formación de sulfatos puede hacerse tanto por la oxidación de aquéllos , como a partir de los óxidos" , describe experiencias que han sido efectuadas con los sistemas ZnO , ZnO - CuO , ZnO - Fe_2O_3 (1:1 moles) , calentando una hora a temperaturas comprendidas entre 500 y 800 °C en una

corriente de gas que contiene de 1 a 3.5 % de SO_2 libre de SO_3 . Este autor constata que el ZnO solo , da una sulfatización máxima de 5.6 % , pero que en presencia del CuO , 66.5 % del ZnO puede ser sulfatizado , mientras que en presencia de Fe_2O_3 esta cantidad es de 26.6 %.

El efecto catalítico del CuO mas fuerte que aquel del Fe_2O_3 en la oxidación del SO_2 se explica por el hecho que a temperaturas relativamente bajas (500 a 700 °C) la oxidación del SO_2 es tá asociada a una transformación parcial de los óxidos catalíticamente activos en sulfatos neutros , y como el CuSO_4 es térmicamente más estable que el FeSO_4 (°) , aquél libera SO_3 a una temperatura a la cual la velocidad de oxidación de la blenda es lo suficientemente grande para que el anhídrido sulfúrico producido sea más eficazmente utilizado en la formación del sulfato de zinc .

La temperatura óptima de catálisis del Fe_2O_3 es 550 °C (16) y está estrechamente ligada a la temperatura de descomposición del FeSO_4 .

El rendimiento máximo en el caso de utilizar el CuO se alcanza entre 700 y 750 °C , más allá de esta temperatura , disminuye muy rápidamente a causa de la descomposición del ZnSO_4 formado (20).

(°) Lista de algunos sulfatos dispuestos en orden ascendente de sus temperaturas de descomposición (22) : FeSO_4 , CuSO_4 , PbSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 .

B.- SULFATIZACION A BAJAS TEMPERATURAS .-

Un autor (18) sostiene que el ZnS preparado sintéticamente por precipitación reacciona con el oxígeno en un rango de temperaturas comprendido entre 150 y 300 °C para suministrar exclusivamente el sulfato respectivo. El sulfuro utilizado por él estaba al estado puro, exento de sulfato, y se sabe que en esta condición, lo mismo que otros sulfuros metálicos, este precipitado es muy activo y reacciona desde la temperatura ambiente, aunque muy lentamente, con el oxígeno. Se atribuye su gran reactividad a las imperfecciones de su estructura cristalina, a su enorme grado de división y a su porosidad. Este estudio ha sido realizado sobre todo a base de medidas manométricas de la velocidad de desaparición del oxígeno que tenía una presión inicial de 25 mm. Hg. Pero hay que reconocer que la reacción es muy débil, y aunque el autor no lo menciona, la cantidad máxima de sulfato que se puede producir por este método debe tener un límite muy bajo. El mencionado estudio tiene evidentemente un interés científico, pero como su autor lo menciona en otro artículo (19), la reacción en estas condiciones no tiene un interés industrial

Tostación sulfatizante bajo presión de oxígeno .-

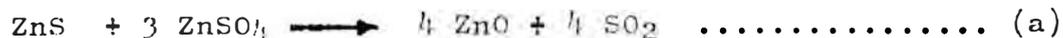
Se ha llevado a cabo la siguiente experiencia con la ayuda del autoclave : La muestra es un sulfuro preparado sintéticamente bajo la forma de un polvo fino ; la presión de oxígeno es de 75 kg/cm². El autoclave fue calentando lentamente hasta una temperatura de 250 °C, la cual ha sido mantenida constante durante dos

horas. La sulfatización es tan reducida que el análisis con rayos X no presenta sino las rayas de la blenda. Esto nos demuestra que la blenda es muy resistente al ataque por oxígeno. La causa de este comportamiento es, probablemente, la formación de una película muy compacta en la superficie del sulfuro y que impide el pasaje del oxígeno.

Neuhaus y Pawlek (21) realizaron una experiencia que consiste en tratar el sulfuro de zinc en suspensión en ácido sulfúrico diluido (0.5 %). Utilizaron un tubo capilar para hacer burbujear oxígeno en el seno del líquido con la ayuda de una bomba. La experiencia se realizó en un autoclave. Para obtener una apreciable solubilidad debe aplicarse temperaturas hasta de 250 °C. Bajo una presión de 10 atmósferas, 63 % del zinc entra en solución, y a 100 atmósferas, la parte soluble alcanza 82 %. El mismo proceso ha sido aplicado a minerales naturales, y los resultados obtenidos llegan a 100 % de solubilidad a partir de las 25 atmósferas de presión.

C.- LA REACCION SULFURO - SULFATO DE ZINC.-

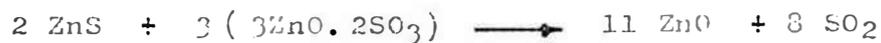
Se sabe que las reacciones entre sulfuros y sulfatos u óxidos de metales tales como el plomo y el cobre juegan un rol importante en las reacciones de tostación. Aún cuando en la tostación de la blenda, una reacción análoga no tenga lugar, varios autores (11), (16), (19) han hecho alusión a la siguiente reacción :



Watanabe y Yoshida (24) han realizado un estudio termodinámico de esta reacción sobre la base de la presión de reacción entre

el sulfuro y el sulfato de zinc. Ellos afirman que hay producción de ZnO y SO₂ pasando por la fase intermedia 3ZnO.ZnSO₄

Ogawa (16) sugirió la existencia de una reacción intermedia que entraña la formación del oxisulfato 3ZnO.2SO₃ y propuso las siguientes reacciones :



Puede observarse que los productos intermedios propuestos en estos dos trabajos tienen pesos moleculares muy cercanos (405.6 y 404.3, respectivamente a pesar de la diferencia de composición, ya que en el primer caso la relación ZnO/SO₃ es de 4/1, y en el segundo, es de 3/2.

Para comenzar este estudio, se ha realizado la siguiente experiencia en la termobalanza Chévenard : Una mezcla de ZnS y 3 ZnSO₄ en cantidades estequiométricas es colocada en un crisol de porcelana : 48.7 mg de ZnS y 347.4 mg de ZnSO₄.4H₂O. Se trabajó a temperatura uniformemente creciente a razón de 5 °C por minuto, en el aire. La curva termogravimétrica obtenida se muestra en la figura 26 la reacción comienza alrededor de 520 °C; la pérdida de peso entre 540 y 830 °C es aproximadamente igual a un tercio de la pérdida total de peso y presenta 2 ligeras sinuosidades a 670 y 760 °C, temperaturas a las cuales hay una disminución de la velocidad de la pérdida de peso. Después de 830 °C, la pérdida de peso aumenta muy rápidamente, y hacia 950 °C, la curva se hace horizontal.

De acuerdo a la forma de esta curva, podemos hacer las siguientes observaciones :

Mientras que el sulfato solo , no comienza a descomponerse si no a partir de más o menos 650 °C , en presencia del sulfuro de zinc , se observa una pérdida de peso a partir de 510 ó 520 °C temperatura a la cual comienza la oxidación del ZnS .

-- A partir de 840 °C la curva la curva de la reacción sulfuro - sulfato de zinc tiene la misma forma que la segunda etapa de la descomposición del sulfato de zinc , es decir , a partir de la misma temperatura .

Como esta experiencia no nos permite sacar conclusiones sobre el proceso de la reacción , se ha efectuado una serie de experiencias que consisten en calentar una mezcla estequiométrica de $ZnS + 3 ZnSO_4$ en un horno eléctrico a temperatura constante , en el aire durante una hora . El producto obtenido fue analizado con rayos infrarrojos con la ayuda de un espectrofotómetro "Infracord" y también por difracción de rayos X . El espectro de transmisión de los rayos infrarrojos del sulfato presenta un pico característico a una longitud de onda de 9 micrones . Hasta 500 °C se observa sólo este pico . Desafortunadamente ni el sulfuro ni el óxido dan un pico característico .

A partir de 550 °C , se observa un nuevo pico a 8.3 micrones de longitud de onda , este pico que alcanza su valor máximo entre 600 y 650 °C para debilitarse lentamente hasta 750 °C y rápidamente más allá de esta temperatura . Se supuso que este pico pertenecía al oxisulfato de zinc , hipótesis que fue verificada por el análisis del producto con los rayos X . El hecho de que este pico se encuentre en la vecindad del pico del sulfato , no permite su utilización para hacer apreciaciones cuantitativas .

Los radiogramas de esos productos (fig.27) cuyas intensidades relativas se dan más abajo, ponen en evidencia los hechos siguientes:

-El primer mineral que desaparece es el ZnS.

-A 550°C, se observa la coexistencia de ZnSO₄, 3ZnO.2SO₃ y ZnO.

-A 600°C, se puede constatar que la cantidad de 3ZnO.2SO₃ ha aumentado mientras que el sulfato ha disminuído en tal proporción que sus rayas en el diagrama prácticamente han desaparecido; la cantidad de óxido ha disminuído ligeramente con respecto a los resultados obtenidos a 550°C.

-A 600°C y a temperaturas más altas, es el óxido que aumenta en cantidad más o menos rápidamente a expensas del oxisulfato.

-Por encima de 800°C, la reacción es rápida, y según la temperatura, el producto contendrá menos oxisulfato y más óxido, hasta que finalmente el producto de la reacción será exclusivamente el óxido de zinc.

tabla: INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS RAYAS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION SULFURO - SULFATO DE ZINC.-

A 350°C

ZnS		ZnSO ₄	
2 θ	I/I' (%)	2 θ	I/I' (%)
61°	15	46°26'	75
36°	38	43°00'	100

A 550°C : ZnS ≈ 0

ZnSO ₄		ZnO		3ZnO.2SO ₃	
2 θ	I/I' (%)	2 θ	I/I' (%)	2 θ	I/I' (%)
46°26'	73	46°00'	100	46°00'	100
43°00'	67	40°12'	47	44°40'	57

A 600°C

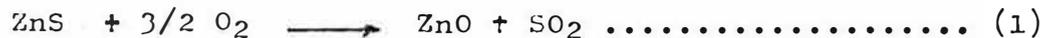
I/I' (%)

2 e	600°C	650°C	850°C
	<u>3ZnO.2SO₃</u>		
46°00'	100	100	100
44°40'	73	44	23
	<u>ZnO</u>		
46°00'	100	100	100
40°12'	32	33	76

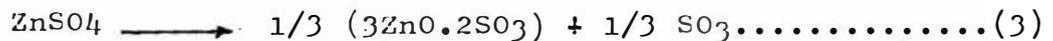
DISCUSION DE RESULTADOS.-

Todo parece indicar que las reacciones de la "reacción sulfuro - sulfato de zinc" comienzan con la oxidación de una parte del ZnS a ZnO y prosiguen con la formación de oxisulfato a partir de óxido y de sulfato de zinc.

a). Si se supone que todo el ZnS es oxidado y luego utilizado en la formación del oxisulfato según las reacciones siguientes:



y el ZnSO₄ restante se descompone según la siguiente reacción:



Oxisulfato proveniente de (2) :201.1 mg.

Oxisulfato proveniente de (3) : 67.4 mg.

Peso del residuo :269.5 mg.

Pérdida de peso para esta etapa de la reacción (Ver Fig26) :

$$290.9 - 269.5 = 21.4 \text{ mg.}$$

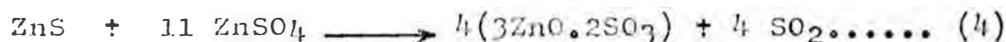
Con esta pérdida de peso, que en la curva termogravimétrica se alcanza hacia los 660°C, se tendría a partir de esta temperatura la

segunda etapa de la reacción sulfuro - sulfato de zinc que consiste en la descomposición del oxisulfato:



pero la curva termogravimétrica presenta en esta sección una pendiente más fuerte que aquella de la curva de descomposición del oxisulfato en el mismo intervalo de temperatura y aún a temperaturas más altas. Luego, esta hipótesis no es correcta.

b). Si se supone que tienen lugar las reacciones (1) y (2) y que una parte del sulfuro reacciona directamente con el sulfato:



Para conservar la proporción de sulfuro a sulfato igual a 1:3 en la reacción global (a), es necesario multiplicar por 8 los coeficientes de las reacciones (1) y (2), lo que hace que 8/9 del sulfuro total se oxiden para dar lugar al óxido que reacciona en seguida con los 16/27 del ZnSO_4 ; y 1/9 del sulfuro total reacciona directamente con los 11/27 del sulfuro.

Entonces, se tiene:

ZnSO_4 para la reacción (2) :	$16/27(242.2) = \dots \dots \dots$	143.6 mg.
ZnSO_4 para la reacción (4) :	$11/27(242.2) = \dots \dots \dots$	<u>98.6 mg.</u>
ZnSO_4 total.....		242.2 mg.
$3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ producido por (2) :	$143.6 \times 404.3 / 322.9 = \dots \dots \dots$	178.8 mg.
$3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ producido por (4) :	$98.6 \times 1617 / 1766 = \dots \dots \dots$	<u>89.9 mg.</u>
Peso del residuo :		269.7 mg.
Pérdida de peso =	$290.9 - 269.7 = 21.2$	mg.

El resultado obtenido es parecido al del caso anterior y los defectos también.

c). Como en los radiogramas de los productos obtenidos a diferentes temperaturas, se observa siempre una cantidad no despreciable

de óxido, aquí vamos suponer el mismo proceso que en (b), pero, considerando que el 50% del óxido producido por la reacción de oxidación del ZnS queda sin reaccionar. Entonces, tendremos:

ZnSO₄ para la reacción (2) : $\frac{1}{2} (143.6) = \dots\dots\dots 71.8 \text{ mg.}$

3ZnO.2SO₃ producido por (2) : $\frac{1}{2} (179.8) = \dots\dots\dots 89.9 \text{ mg.}$

3ZnO.2SO₃ producido por (4) : $\dots\dots\dots 89.9 \text{ mg.}$

Quedan 71.8 mg. de ZnSO₄ que se descomponen según la reacción (3).

3ZnO.2SO₃ formado según (3) : $\frac{71.8 \times 404.3}{448.4} = \dots\dots 64.7 \text{ mg.}$

ZnO que queda sin reaccionar : $\frac{21.65 \times 81.4}{97.8} = \dots\dots 18.1 \text{ mg.}$

Peso del residuo total = Oxisulfato + óxido =

$$(89.9 + 89.9 + 64.7) + 18.1 = 262.6 \text{ mg.}$$

Pérdida de peso = 290.9 - 262.6 = 28.3 mg.

Este resultado está muy próximo de la pérdida de peso observada en la curva termogravimétrica, y si se tiene en cuenta las sinuosidades de la curva, las reacciones (1), (2) y (3) corresponden a la sección de la curva comprendida entre 520 y 660°C; a esta última temperatura, hay una ligera disminución de la velocidad de la pérdida de peso. Entre 660 y 770°C debe tener lugar la descomposición del ZnSO₄ residual.

La segunda etapa de la reacción sulfuro - sulfato es la descomposición del oxisulfato, y en esta parte, la curva se parece bastante a aquella que se observa en la figura 19 en su segunda etapa.

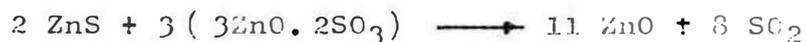
Recientemente, A. Simon (25) realizó una experiencia que viene a reforzar la hipótesis de la formación del oxisulfato a partir del óxido y del sulfato. Este autor calentó a 800°C un tubo de sílice que contenía una mezcla de ZnO y ZnSO₄ y obtuvo un sólido cristalino de fórmula 1.5ZnO.SO₃, es decir, el oxisulfato

que propusimos.

Para Skachkov (26), tanto la disociación del $ZnSO_4$ como su reacción con el ZnS son autocatalíticas, y el mecanismo de la disociación es una transformación cristaloquímica seguida de una desorción y de una difusión de los productos gaseosos de la reacción. La velocidad de la reacción del $ZnSO_4$ con el ZnS se expresa por :

$t = a v^{-b}$ y $mv^{1-b} = a$, donde: t = tiempo en minutos; v = velocidad de descomposición del $ZnSO_4$ en porciento por minuto; m = porcentaje de $ZnSO_4$ que ha reaccionado; a y b constantes determinadas experimentalmente.

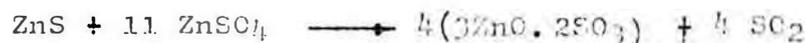
La segunda ecuación propuesta por Ogawa (16)



que comenzaría hacia 330 °C, no es posible, ya que a esa temperatura ya no hay ZnS , como puede verse en las curvas termogravimétricas de la tostación de la blenda utilizada para este ensayo.

En conclusión, proponemos las siguientes reacciones:

Primera etapa :



Segunda etapa :



BIBLIOGRAFIA

- 1.-Rey, M.-"Production des métaux non ferreux".-Revue de l'industrie Minérale.- Francia . Vol.44, Nº6 (1962)
- 2.-Bray, F.H.-Non Ferrous Production Metallurgy.- John Wiley & Sons; N.Y. (1956). p.471-531.
- 3.-Pought, F.H.- A Field Guide to Rocks and Minerals.-The River Side Press.- Cambridge, Mass. EEUU (1957) p.92
- 4.-Lindgren, W.-Mineral Deposits.- Mc Graw-Hill Co., Inc. N.Y. (1933) p. 421-426.
- 5.-Decroly y Laurent.-"Etude de la réduction sous Vide d'une Blende crue par le Fer Métallique".-Ind. Chim.Belge (1958) p.796-799.
- 6.-"Lead-Zinc Smelting by Imperial Process at Cockle Creek, Australia"- World Mining.-Enero 1963, p.12-14.
- 7.-Dannatt, C.W. y Ellingham, H.-"Roasting and Reduction Processes".-Discussions of the Faraday Society. (1948). p.126.
- 8.-Diev, Kariakin y Loshkaver.- Journal of Applied Sciences.- URSS.- (Según Ref. Nº 11).
- 9.-Kubaschewski y Evans.- Contribution to the Data of Theoretical Metallurgy.-Metallurgical Thermochem. Pergamon Pr. (1960).
- 10.-Taffel y Grosse.-"Über die Reduzierbarkeit des Zinkferrites" -Metall und Erz.- (1929) p.354.
- 11.-Pascal.- Nouveau Traité de Chimie Minérale.- T. V p.33-39 y 219-236; T. XIII p.1091. Masson & Cie. Edit.- Paris (1962)
- 12.-Fremy.- Enciclopédie Chimique.- Réproduction Artificielle des Minéraux.

- 13.-Guinier.-Théorie et Technique de la Radiocristallographie.-
Edit. Dunod, Paris. (1955).
- 14.-Rose A.J.-Tables et Abaques.-Radiocristallographie.- Cen-
tre National de la Recherche Scientifique.- Paris (1957).
- 15.-Ogawa, Y.-"On the Roasting of the Ores" I.-The Technology
Reports.-Tohoku Imperial Univ., Japon (1930). p.1-17.
- 16.-Ogawa, Y.-"On the Roasting of Zinc Ores" II.-The Technology
Reports.-Tohoku Imperial Univ., Japon (1931-1932) p.215-244.
- 17.-Meunier, L. y Vander Poorten, H.-"Etude Thermogravimétrique
du Grillage de la Chalcopirite et de la Bornite".-Revue ATB
Métallurgie, Belgique.- I, (1956).
- "Les Réactions d'Oxydation du Sulfure de Plomb".-Rev. ATB
Mét. III, (1962). p. 15-25.
- 18.-Lemmerling y Van Tiggelen.- "Contribution à l'Étude des Réac-
tions entre Gaz et Solides".-Bulletin des Soc. Chimiques Bel-
ges.- 64, (1955) p. 470-483.
- 19.-Lefèvre, Lemmerling y Van Tiggelen.-"Sur quelques Réactions
dans le Grillage des Sulfures Précipités".-Bull. Soc. Chim.
Belges.- 65, (1956) p.580-589.
- 20.-Germain, Lefèvre, Rygaert, Mazulac y Van Tiggelen.- "Grilla-
ge Sulfatant des Sulfures Catalysé par le CuO".-Bull.Soc.Chim.
Belges. 67, (1958) p.717-725.
- 21.-Neuhaus y Pawlek.-"Die Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhtem
Druck auf Sulfidische Erze"(La influencia del Oxígeno a pre-
sión elevada sobre los minerales sulfurados).-Erzmetall, 6 (1953)
p.41.
- 22.-Handbook of Physics and Chemistry, 40ª edición, (1958-59),

Chemical Rubber Publ. Co.

- 23.-Peckowskii , V.V.-"Mechanism of Oxidizing Roasting of Sulfide Ores".-Nauch. Trudy. Novocherkassk. Politekh. Inst. im S. Ordov. 26, (1955) (Según C.A. Nº 12782-c, (1958)).
- 24.-Watanabe y Yoshida.- "Roasting of Sulfide Ores".-Tohoku Kaigaku Senko seiren Kenkiusho Hō. 13, (1957) (Según C.A. Nº 7977-h, (1958)).
- 25.-Simón , Reche , Pabowsky y otros .- "Mechanism of Solid-body Reactions.-Monatesber. deut. Akad. Wiss. Berlin.-1(1959), p.116-118 (Según C.A.Nº 8400-f (1960)).
- 26.-Skachkov.-"Secondary Reactions in the Oxidation of Zinc Sulfides".-Tsvetnye Metal. - 31, Nº 11, (1958) (Según C.A. Nº 6860-d, (1959)).
- 27.-ASTM (American Society for Testing Materials).- Alphabetical Index of X-ray Diffraction Patterns.- ASTM.-N.Y.(1945).
- 28.-Milligan.-Journal of Physical Chem.-38.- (1934) p.797 (Según ref. Nº 11).
- 29.-Hansen.- Tr. AIME.-1964, (1920),p.107 (Según ref. Nº 16).
- 30.-Bellier, A."L'Industrie du Zinc".-Annales des Mines.-Francia, Enero 1965.
- 31.Houot, R.-"Traitement des Minerais de Plomb-Zinc".-Annales des Mines.- Francia, Junio 1968.
- 32.-Strauss, S.-"Lead and Zinc Demand - Past, Present and Prospective".- Seminar from the Joint Meeting of Lead Industries Association and Zinc Institute Inc.- Abril 1968.
33. Young, R.-"Free World Lead and Zinc Supply".-Seminar from the Joint Meet. of Lead Ind. Ass. and Zinc Inst. Inc. - A-

bril 1968 .

- 34.-Sevryukov , . ,Kuzmin , P. y Cheslischchev , . - General Metal-
lurgy .- GIF Publishers .- Moscú 1969 .
- 35.-Vidalón, J. - Informe de fin de "stage" en la Société Anonyme
Métallurgique de Charbon, Lieja, Bélgica .- Enero 1963 .
- 36.-Vidalón , J. - "Le Grillage de la Blende" Faculté Polytechnique
de Mons , Bélgica .- Julio 1963 .
- 37.-"Metal and Mineral Outputs from leading 20 mining countries
of the World".- World Mining , Junio 1968 , Junio 1969 .
- 38.-Annales des Mines - Julio-Agosto 1967.- "Eléments Statistiques
- Monde".
- 39.-Banco Minero del Perú.- Varios informes técnicos internos.