

Estudio cinético de la eliminación de Cu (II) de soluciones acuosas mediante cascarilla de laminación^(*)

M.I. Martín*, F.A. López* y F. J. Alguacil*

Resumen La eliminación de Cu (II) de soluciones acuosas, mediante cascarilla de laminación, ocurre por un proceso de oxidación-reducción o cementación de los iones Cu^{2+} en solución acuosa sobre el hierro metálico (Fe^0) contenido en la cascarilla. La cinética de la cementación de cobre sobre hierro fue evaluada para diferentes temperaturas, concentraciones iniciales de cobre y relaciones sólido/líquido. El proceso de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación responde a una cinética de primer orden. El valor de la constante de velocidad (k) varía con la temperatura y con la concentración inicial del catión en solución, a bajas temperaturas. A altas temperaturas, el valor de k permanece, prácticamente, constante. El valor de la relación sólido/líquido también afecta el valor de la constante de velocidad.

Palabras clave Eliminación de cobre. Cascarilla de laminación. Cementación. Cinética. Ecuación de primer orden.

Kinetic study of the removal of Cu (II) from aqueous solutions by rolling mill scale

Abstract The removal of Cu (II) from aqueous solutions by rolling mill scale occurs through a process of oxidation-reduction or cementation of Cu^{2+} ions in aqueous solution onto metallic iron (Fe^0) contained in the mill scale. The kinetics of cementation of copper onto iron was evaluated over different temperatures, initial copper concentrations and solid/liquid relations. Process of copper removal by rolling mill scale obeys a first-order kinetic law. The rate constant value (k) varies with temperature and initial cation concentration in solution at low temperatures. At high temperatures the value of k remains practically constant. The solid/liquid relation value affects the rate constant value too.

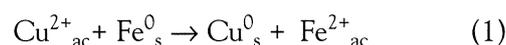
Keywords Copper removal. Rolling mill scale. Cementation. Kinetics. First-order equation.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos más comunes de precipitar un metal contenido en un medio acuoso consiste en un proceso denominado cementación que, básicamente, es un proceso de reducción electroquímica.

La cementación es un proceso heterogéneo, en el que el agente reductor es un metal menos noble que el metal presente en la disolución y que se quiere cementar. La reacción tiene lugar mediante la transferencia de electrones en la superficie del sólido, cementando el metal más noble sobre la superficie del metal añadido.

En el caso del cobre, el agente de cementación de uso más común es el hierro^[1-3]. La reacción global de cementación, aplicada a este elemento, se representa por la ecuación siguiente^[4]:



donde, ac y s representan a las fases acuosa y sólida, respectivamente.

El proceso de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación se puede explicar, fundamentalmente, por un proceso de oxidación-reducción o cementación, entre los iones Cu^{2+} en solución y el metálico (Fe^0) contenido en la cascarilla. En investigaciones previas, los autores estudiaron ampliamente la eliminación de cobre contenido en soluciones acuosas mediante cascarilla de laminación, siendo el proceso de eliminación del metal un proceso de cementación^[5-7]. La cascarilla de laminación es un subproducto siderúrgico procedente del proceso de laminación en caliente del acero, constituido fundamentalmente por hierro y óxidos de hierro y

(*) Trabajo recibido el día 20 de septiembre de 2004 y aceptado en su versión final el día 21 de julio de 2005.

(*) Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 MADRID.

con contenidos variables de grasas y aceites. La cascarilla gruesa se recicla, prácticamente, al 100 %, vía planta de sinterización y la cascarilla más fina o lodo de cascarilla, que está más contaminada de aceites, acaba en el vertedero. Se considera reutilizable al sinter sin pretratamiento, la cascarilla con tamaño de partícula entre 0,5 y 5 mm y un contenido en aceites < 1 %. La cascarilla con un contenido en aceites > 3 % debe de ser tratada previamente^[8 y 9].

Es evidente que, a nivel mundial, existe una preocupación sobre los problemas medioambientales, especialmente respecto de aquellos que conlleven algún tipo de operación química. Los efluentes líquidos, no sólo deben ser controlados sino que deben de ser vertidos de forma que sean inocuos para el medio ambiente. Una gran cantidad de industrias (producción de hierro y acero, industria de metales no-ferrosos, minería, manufactura de pigmentos, etc.) son responsables de contaminar el medio ambiente a través de los metales pesados contenidos en sus aguas residuales^[10-12]. Por lo tanto, se necesita eliminar las sustancias tóxicas y los metales procedentes de las distintas industrias contenidos en estos efluentes^[13-15].

Los metales son contaminantes no-biodegradables y se pueden acumular en los tejidos vivos. Muchos metales tienen efectos nocivos sobre los seres vivos^[16 y 17]. El cobre, elemento traza esencial en seres humanos, es un metal muy utilizado en la industria que produce numerosos problemas de salud y, en gran cantidad, puede ser letal. Los síntomas de envenenamiento producido por cobre incluyen náuseas, vómitos, desordenes gástricos, apatía, anemia, calambres, convulsiones, coma e, incluso, muerte. La inhalación continuada de *sprays* se relaciona con un incremento en el cáncer de pulmón^[17].

Virtualmente, todos los datos cinéticos para las reacciones de cementación obedecen a una ley de velocidad de primer orden^[4 y 18], de la siguiente forma, igual que podría esperarse para el control por transferencia de masa:

$$dn/dt = -k A C \quad (2)$$

La expresión de la velocidad por integración conduce a la siguiente forma conocida, en términos de la concentración del metal^[18]:

$$\ln (C_t/C_0) = -k (A/V) t \quad (3)$$

donde, C_t es la concentración del metal a un tiempo, t ; C_0 es la concentración inicial del metal en la

disolución ($a t = 0$); k es una constante de velocidad; A es el área superficial de la cascarilla; V es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla; y t es el tiempo de reacción.

El proceso de cementación, por el que ocurre la eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación, podría ser evaluado por la expresión anterior (3). En este trabajo se realiza un estudio cinético del proceso de cementación del cobre sobre el hierro metálico contenido en la cascarilla.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La cascarilla utilizada en este trabajo procede del tren de laminación en caliente de una acería eléctrica del norte de España. La cascarilla se secó a 80 °C durante 24 h. La humedad inicial fue de un 5 %.

La composición química de la cascarilla se determinó mediante análisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX), en un espectrómetro Philips PW-1404. Los análisis de carbono y azufre totales se han realizado mediante combustión con oxígeno en un horno de inducción Leco modelo CS-244 y posterior detección por absorción en el infrarrojo.

El hierro contenido en la cascarilla, expresado como Fe_{total} , y en sus diferentes estados de oxidación (Fe^{3+} , Fe^{2+} y Fe^0), se determinó valorando con $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N (disolución patrón), utilizando difenilamina-sulfonato de bario ($(CH_{12}H_{10}NO_3S)_2 Ba$) como indicador^[19]. Para la determinación de Fe^{2+} y Fe_{total} se disolvió la muestra de cascarilla en una mezcla de ácidos ($HNO_3 - HCl$ y $HClO_4$). Para la determinación del hierro metálico, se disolvió la muestra, previamente, en una disolución de bromo-metanol, durante 1 h, con agitación suave, separándose el hierro metálico (soluble en bromo-metanol) por filtración. La filtración se realizó mediante crisoles con placa filtrante de 20 mm, pasando el hierro metálico solubilizado en el filtrado y quedando el Fe^{2+} y Fe^{3+} (iones insolubles en bromo-metanol) retenidos en el filtro^[19].

La composición mineralógica se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens modelo D-5000 (radiación $Cu K_{\alpha}$).

Se determinó el valor de la superficie específica BET (S_{BET}) utilizando un equipo Coulter modelo SA-3100. Se determinó la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en una muestra de cascarilla previamente desgasificada a 60 °C y 10^{-5} torr durante 120 min. A partir de los datos de la isoterma se determinó el valor de la superficie específica BET.

Para la realización de los ensayos de la cinética de eliminación del metal, la cascarilla se secó a 80 °C durante 24 h, pasándose ésta, posteriormente, por un tamiz, utilizando para los ensayos realizados en este trabajo la fracción menor de 0,5 mm, según se justifica en determinados trabajos^[6]. Las disoluciones de Cu²⁺ se prepararon disolviendo Cu(NO₃)₂·2,5H₂O en NaNO₃ 0,01 M, para mantener constante la fuerza iónica de la disolución. Las constantes de velocidad para el proceso de eliminación de cobre se han determinado poniendo en contacto disoluciones de Cu (II) con cascarilla de laminación, durante tiempos de reacción variables y a diferentes temperaturas, en matraces *erlenmeyers* de 100 ml. Se mantuvieron las suspensiones en continua agitación en un baño termostático Hucoa-Erloss modelo Lauda MS-20 B. El valor del pH se controló utilizando un Crisol pH-metro 517. Se ha variado también la concentración inicial de Cu (II) a 20 y 60 °C, y la relación sólido/líquido manteniendo la temperatura a 20 °C. Para la realización de estos ensayos se ha adicionado, a una cantidad fija de cascarilla, un volumen de disolución acuosa conteniendo al metal en distintas concentraciones (entre 0,1 y 0,050 g/l). Las suspensiones resultantes se centrifugaron en una centrifugadora Jouan modelo C-312 y se analizó la concentración del metal en la solución acuosa, por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1100B. La cantidad de metal eliminado de la disolución se ha determinado por diferencia entre la concentración inicial del metal en solución y la concentración de éste a cada tiempo de reacción considerado.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos, con diferentes condiciones experimentales, se han estimado los valores de las constantes de velocidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la cascarilla de laminación

La cascarilla de laminación es un material de morfología laminar y baja superficie específica ($S_{BET} = 0,43 \text{ m}^2/\text{g}$). Está constituida principalmente por una mezcla de óxidos de hierro: wustita (FeO), hematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (FeO·Fe₂O₃) y hierro en forma elemental. El contenido de Fe es del 68,8 % (Fe(II) = 51,4 %, Fe(III) = 10,2 % y Fe(0) = 7,2 %) (fracción < 0,5 mm). También contiene

pequeñas cantidades de otros elementos: Cu (0,54 %), Mn (0,47 %), Zn (0,01 %) y Pb (< 0,005 %), así como 0,19 % de C y 0,026 % de S. En la cascarilla existe un 2 %, aproximadamente, de aceites y grasas procedentes de la lubricación de la laminación.

3.2. Determinación de la constante de velocidad de la eliminación de cobre mediante cascarilla

3.2.1. Variación de la constante de velocidad con la temperatura

Para estimar la constante de velocidad, se han realizado una serie de ensayos, adicionando a 10 g de cascarilla 100 ml de solución del metal, de concentración 0,05 g/l de Cu (II) y NaNO₃ 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se mantuvieron las suspensiones en continua agitación, durante tiempos variables, a distintas temperaturas. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 h. La temperatura varió desde 20 hasta 80 °C. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

La figura 1 representa el porcentaje de ión metálico eliminado mediante la cascarilla, en función del tiempo de reacción, a diferentes temperaturas. Se observa que la eliminación de cobre mediante la cascarilla aumenta con la temperatura.

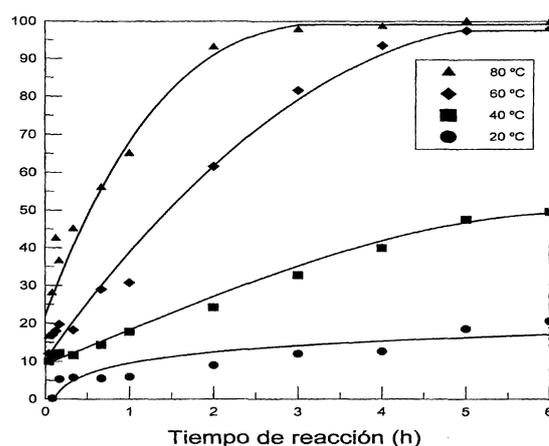


Figura 1. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo a varias temperaturas. $C_0 = 0,05 \text{ g/l}$ de Cu (II), concentración de cascarilla 100 g/l.

Figure 1. Variation in copper elimination percentage by means of rolling mill scale with time at several temperatures. $C_0 = 0.05 \text{ g/l}$ of Cu (II), mill scale concentration 100 g/l.

La figura 2 representa, gráficamente, el $\ln(C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción, para los experimentos mencionados anteriormente.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación (3) se muestran en la tabla I. Se puede observar que al aumentar la temperatura para una misma concentración inicial de cobre ($C_0 = 0,05$ g/l) aumenta el valor de la constante.

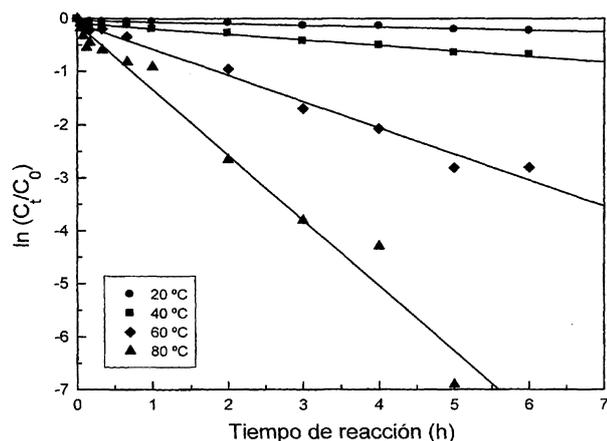


Figura 2. Variación del $\ln(C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias temperaturas. $C_0 = 0,05$ g/l de Cu (II), concentración de cascarilla 100 g/l.

Figure 2. Variation in $\ln(C_t/C_0)$ with reaction time to several temperatures. $C_0 = 0.05$ g/l of Cu (II), mill scale concentration 100 g/l.

3.2.2. Variación de la constante de velocidad con la concentración inicial de Cu (II)

Para estimar la constante de velocidad, se han llevado a cabo una serie de ensayos adicionando a 10 g de cascarilla 100 ml de solución del metal, de concentración 0,025, 0,05 y 0,1 g/l de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución.

Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables, a distintas temperaturas. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 h. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final, prácticamente, igual al inicial.

En la figura 3 se observa el porcentaje de cobre eliminado mediante la cascarilla en función del tiempo de reacción, para diferentes concentraciones iniciales de cobre, a 20 y 60 °C.

En la figura 3a se puede observar que el tanto por ciento de eliminación de cobre es mayor para la solución más diluida, no apreciándose una clara diferencia en el porcentaje de metal eliminado para concentraciones de cobre por encima de 0,05 g/l.

En la Figura 3b se observa que el porcentaje de eliminación de cobre es mayor para las soluciones más diluidas, no habiendo una diferencia apreciable a partir de un tiempo de reacción de 5 h.

Comparando las dos figuras se aprecia una clara diferencia en el tanto por ciento de eliminación de cobre a 20 y 60 °C. Al aumentar la temperatura

Tabla I. Constantes de velocidad para diferentes condiciones experimentales

Table I. Rates constants for different experimental conditions

C_0 (g/l)	T (°C)	Relación S/L (g/l)	k (cm/s)	R^2
0,05	20	100	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,971
0,05	40	100	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,975
0,05	60	100	$4,2 \cdot 10^{-7}$	0,971
0,05	80	100	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,973
0,025	20	100	$5,3 \cdot 10^{-8}$	0,962
0,05	20	100	$1,6 \cdot 10^{-8*}$	0,971*
0,1	20	100	$1,6 \cdot 10^{-8*}$	0,971*
0,025	60	100	$4,2 \cdot 10^{-7**}$	0,971**
0,05	60	100	$4,2 \cdot 10^{-7**}$	0,971**
0,1	60	100	$4,2 \cdot 10^{-7**}$	0,971**
0,015	20	100	$8,8 \cdot 10^{-8}$	0,954
0,015	20	200	$6,1 \cdot 10^{-8}$	0,972
0,015	20	400	$3,1 \cdot 10^{-8}$	0,993

* Valor medio obtenido de los resultados experimentales de la figura 4a.

** Valor medio obtenido de los resultados experimentales de la figura 4b.

* Average value obtained of the experimental results of figure 4a.

** Average value obtained of the experimental results of figure 4b.

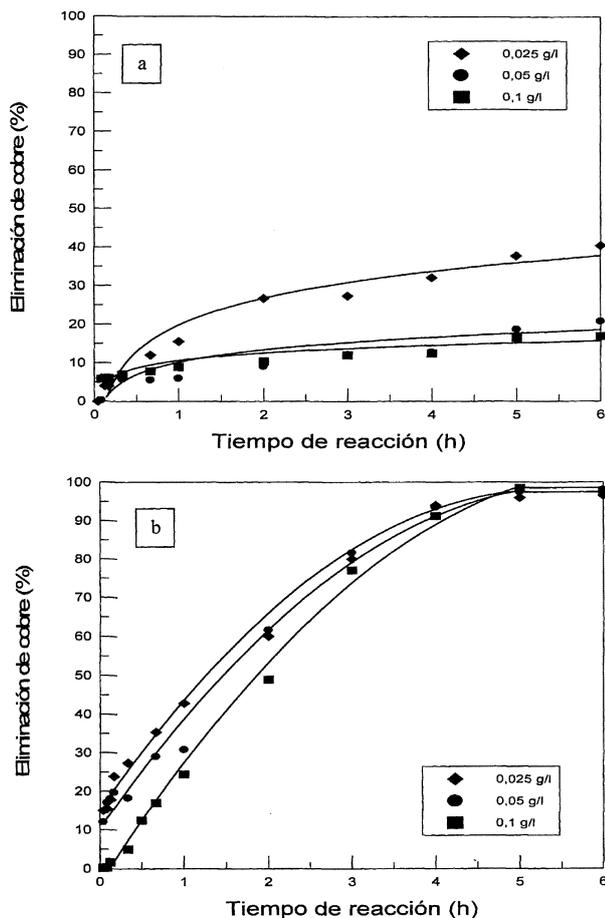


Figura 3. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla con el tiempo a varias concentraciones iniciales de cobre. a) T = 20 °C, b) T = 60 °C, concentración de cascarilla 100 g/l.

Figure 3. Variation in copper elimination percentage by means of mill scale with time to several initial concentrations of copper. a) T = 20 °C, b) T = 60 °C, mill scale concentration 100 g/l.

aumenta el porcentaje de eliminación del metal para una misma concentración inicial de cobre.

La figura 4 representa, gráficamente, el $\ln(C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción para la eliminación de cobre, a varias concentraciones iniciales de Cu (II), a 20 y 60 °C.

En la tabla I se muestran las constantes de velocidad correspondientes, obtenidas de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación (3). Se observa que, a 20 °C, al aumentar la concentración inicial de cobre tiende a disminuir el valor de la constante k, llegando a igualarse su valor para concentraciones superiores a 0,05 g/l; cabe mencionar que junto al efecto de la concentración inicial de cobre, estos resultados pueden explicarse por el cambio de la fuerza iónica del medio acuoso. A 60 °C, la constante de velocidad

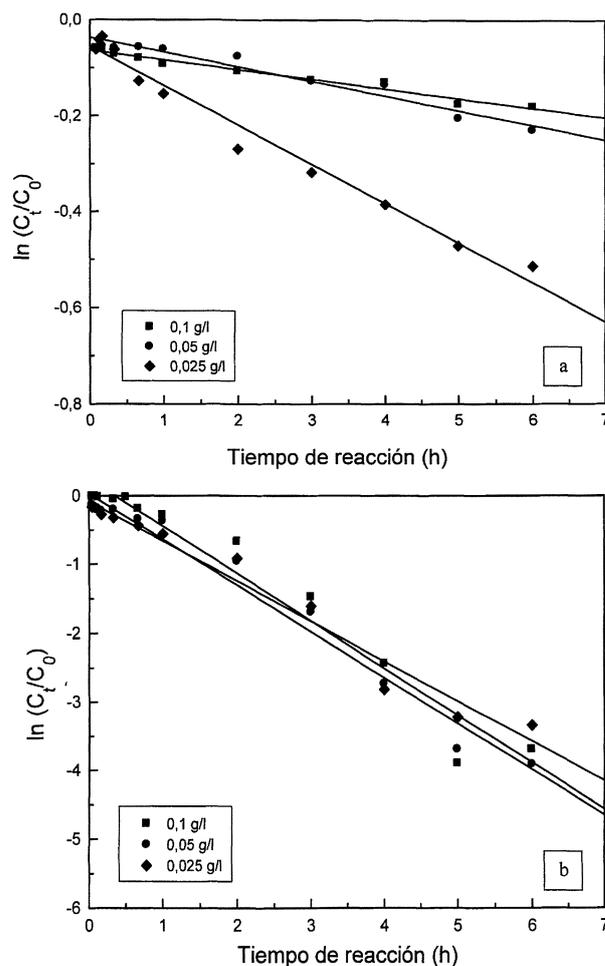


Figura 4. Variación del $\ln(C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias concentraciones iniciales de cobre. a) T = 20 °C, b) T = 60 °C, concentración de cascarilla 100 g/l.

Figure 4. Variation in $\ln(C_t/C_0)$ with reaction time to several initial concentrations of copper. a) T = 20 °C, b) T = 60 °C, mill scale concentration 100 g/l.

presenta igual valor para las tres concentraciones de cobre.

3.2.3. Variación de la constante de velocidad con la relación sólido/líquido

Para estimar la constante de velocidad en este caso, se han realizado una serie de ensayos adicionando a 10, 20 y 40 g de cascarilla 100 ml de solución del metal, de concentración 0,015 g/l de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 h. La temperatura se mantuvo a 20 °C. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

La figura 5 representa, gráficamente, el $\ln(C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción, para la eliminación de cobre para las diferentes relaciones sólido/líquido estudiadas.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación (3) se muestran en la tabla I. Se puede observar que el cambio en la relación sólido/líquido tiene una mínima influencia en el valor de la constante, ya que la concentración de cascarilla añadida a la disolución es proporcional al área específica de la misma.

4. CONCLUSIONES

El proceso de eliminación de iones cobre contenidos en solución acuosa mediante cascarilla de laminación responde a una cinética de primer orden. Los resultados de los ensayos realizados muestran que la cinética de la cementación del cobre sobre el hierro metálico depende varios factores, como son: la temperatura, la concentración inicial del catión y la relación sólido/líquido utilizada.

El valor de la constante de velocidad aumenta al aumentar la temperatura del proceso y tiende a disminuir al aumentar la concentración inicial del catión en solución a bajas temperaturas. A altas temperaturas, el valor de esta constante k , prácticamente, no varía. La variación de la relación sólido/líquido no influye de manera apreciable en el valor de la constante de velocidad.

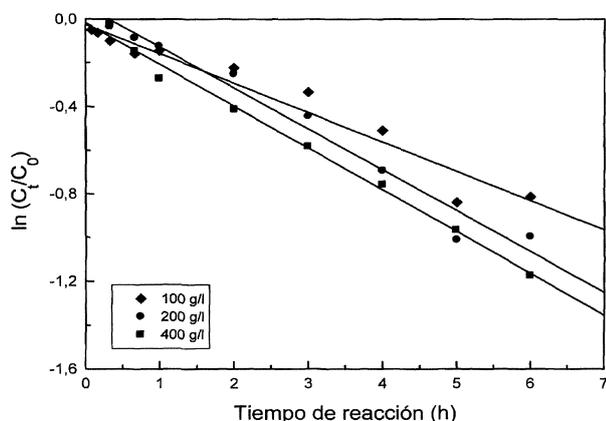


Figura 5. Variación del $\ln(C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción para varias relaciones sólido/líquido. $C_0 = 0,015$ g/l de Cu (II), $T = 20$ °C.

Figure 5. Variation in $\ln(C_t/C_0)$ with reaction time for several solid/liquid relations. $C_0 = 0.015$ g/l of Cu (II), $T = 20$ °C.

Los resultados obtenidos de este estudio y de otros anteriores^[5-7] permiten concluir, que el residuo metalúrgico utilizado puede emplearse de forma efectiva en la eliminación de cobre (metal contaminante) cuando está presente en efluentes líquidos.

REFERENCIAS

- [1] G.M. RITCEY y A.W. SHBROOK, *Solvent Extraction*, Part 2, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [2] F. ABASHI, *A Textbook of Hydrometallurgy*, *Métallurgie Extractive*, Québec, Enr., Canada, 1993.
- [3] T. STEFANOWICZ, M. OSINSKA y S. NAPIERALSKA-ZAGOZDA, *Hydrometallurgy* 47 (1997) 69-90.
- [4] Y. KU y CH. CHEN, *Separ. Sci. Technol.* 27 (10) (1992) 1.259-1.275.
- [5] F.A. LÓPEZ, M.I. MARTÍN, C. PÉREZ, A. LÓPEZ-DELGADO y F.J. ALGUACIL, *Water Research* 37 (2003) 3.883-3.890.
- [6] M.I. MARTÍN, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [7] M.I. MARTÍN, F.A. LÓPEZ, A. LÓPEZ-DELGADO, C. PÉREZ y F.J. ALGUACIL. *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 324-328.
- [8] *The Management of Steel Plant Ferrous By-products*, International Iron and Steel Institute, Committee on Environmental Affairs and Committee on Technology, Brussels, 1994, chapters 6, 7.
- [9] A.M. LEISCHANDERL; *Managing Steel Mill Wastes & By-products: Crisis and Opportunity*, Gorham/Intertech's 13th International Iron & Steel Development Forum, Antwerp (Belgium), 1998.
- [10] BRAUCKMANN B.M., *Industrial Solution Amenable to Biosorption*, In *Biosorption*, Volesky B., CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- [11] F.J. ALGUACIL y M. ALONSO, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 263-269.
- [12] F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 205-209.
- [13] F.A. LÓPEZ, M.I. MARTÍN, C. PÉREZ, A. LÓPEZ-DELGADO y F.J. ALGUACIL, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 330-345.
- [14] C.A. HERRERA, J.F. MUÑOZ y J.M. CASAS, *Rev. Metal. Madrid* 39(5) (2004) 324-328.
- [15] J.P. IBÁÑEZ, A. ARACENA, J. IPINZA y L. CIFUENTES, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 83-88.
- [16] L. FRIBERG, I. KJELLSTRÖM y G.F. NORDBERG, *Handbook of The Toxicology of Metals*, Elsevier - North Holland Biomedical Press, Amsterdam, The Netherlands, 1979.
- [17] F. HABASHI, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. II, WILEY-VCH, New York, USA, 1997.
- [18] H.Y. SOHN y M.E. WADSWORTH, *Rate Process of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York, USA, 1979.
- [19] INSTITUTO DEL HIERRO Y DEL ACERO, *Métodos de Análisis Químicos Unificados*, Parte III, Instituto del hierro y del acero, Madrid, España, 1955.