



PEROXIDOS
BRASIL

MINERÍA y EXTRACCIÓN del COBRE

*La búsqueda de tecnologías más limpias
con Peróxido de Hidrógeno y Caro's Acid
para concentración mineral, lixiviación y
control de emisiones y efluentes líquidos.*



| Peróxido de Hidrógeno y Caro's Acid: Propiedades y Características Relevantes



> SEGURIDAD

El producto concentrado es clasificado como oxidante y corrosivo, y es altamente reactivo con una amplia variedad de sustancias químicas y otros materiales. Antes de empezar a hacer pruebas o utilizar el producto industrial concentrado es necesario capacitarse en los aspectos de seguridad de empleo y almacenamiento normalmente proveídos por los productores y distribuidores. Aspectos básicos de seguridad de trabajo con compuestos peroxidados pueden ser consultados por medio del código QR abajo:





> PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

> Fórmula: H_2O_2

> Presentación: Líquido incoloro

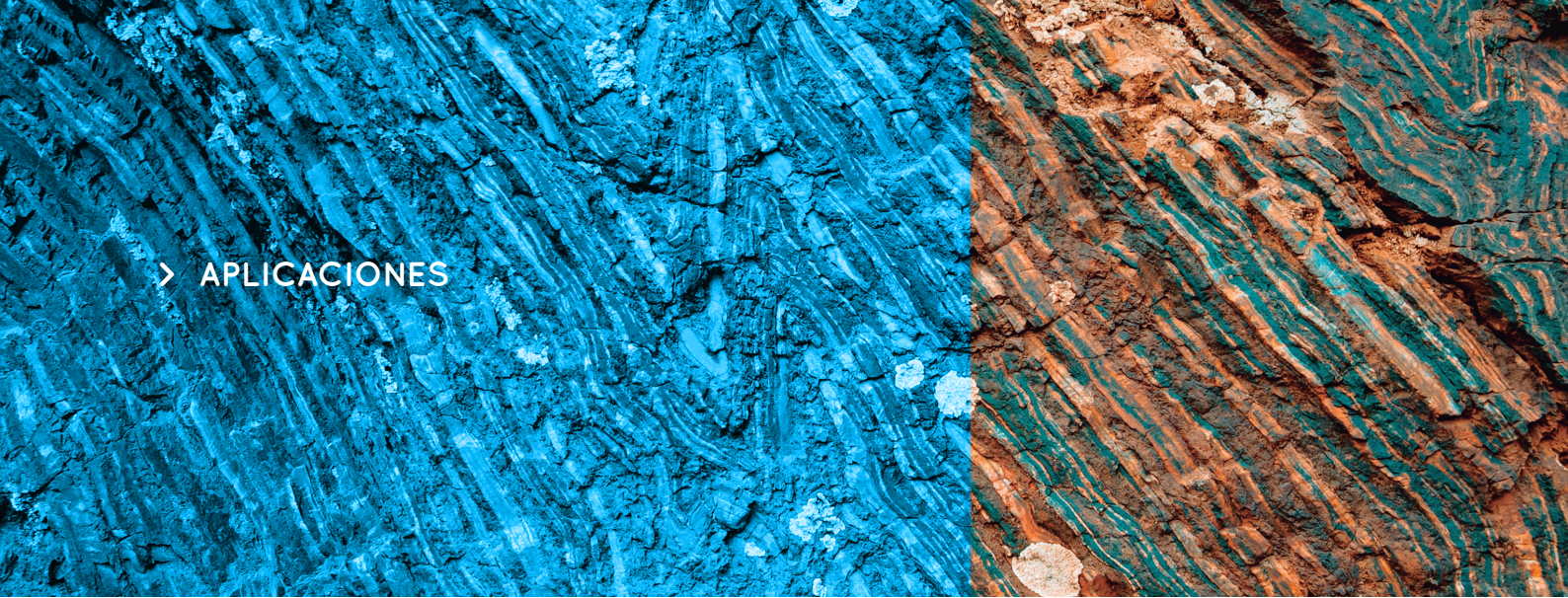
> Ácido débil con $pK_a = 14$ ($H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$)

> Aplicado en procesos, no introduce elementos contaminantes sobre soluciones acuosas ni tampoco es persistente sobre el medio ambiente ya que se descompone espontáneamente en agua y oxígeno ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$).

> Disponible industrialmente en altas concentraciones de 35, 50, 60 y 70% en peso.

> Densidades del producto industrial concentrado:

Concentración del Producto Industrial (% p/p)	Densidad a 20 °C (g/mL)
35	1.13
50	1.19
60	1.24
70	1.29



> APLICACIONES

Utilizado en inúmeras aplicaciones mayormente como oxidante químico a través de la reacción de media-célula: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ con alto potencial redox ($E_h^\circ = 1.76\text{ V}$), lo que es alto comparado al potencial del oxígeno ($E_h^\circ = 1.23\text{ V}$) a través de la reacción correspondiente $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

Principales aplicaciones industriales: blanqueo de pasta de celulosa; blanqueo de fibras textiles; producción de plastificantes no-ftálicos; detergentes no-clorados; desinfectante farmacéutico; cosmética; tratamiento de agua para fines potable e industrial; tratamiento de desechos líquidos municipales y efluentes industriales; abatimiento de emisiones gaseosas de SO_x y NO_x .



<< Planta de tratamiento de efluentes con contenido de cianuro con Caro's Acid.



> CARO'S ACID

Es una mezcla líquida de H_2SO_5 (ácido peroxo-mono-sulfúrico) con H_2SO_4 , H_2O_2 y agua, generada en un reactor específico a partir de la reacción muy exotérmica y prácticamente instantánea entre grados concentrados de H_2O_2 y H_2SO_4 . El Caro's Acid generado sale caliente e inestable, por eso no puede ser almacenado y si dosificado de inmediatamente en el punto de aplicación. La reacción de generación es: $H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O$.

Concentración producida de H_2SO_5 y de H_2SO_4 y H_2O_2 no convertidos resultante de los reactivos iniciales; reacción de 1 mol de H_2O_2 con 1 mol de H_2SO_4 , reacción no refrigerada:

	Densidad de la mezcla a 25 °C (g/mL)	H_2SO_5 (%)	H_2SO_4 (%)	H_2O_2 (%)
H_2O_2 50% + H_2SO_4 98%	1,51	23	40	13
H_2O_2 60% + H_2SO_4 98%	1,57	33	35	11
H_2O_2 70% + H_2SO_4 98%	1,61	42	31	10

Eventuales niveles residuales de los dos oxidantes en las soluciones tratadas se descomponen espontáneamente generando oxígeno:





| Aplicaciones en Flotación y Lixiviación

> CONDICIONAMIENTO OXIDANTE EN LA FLOTACIÓN DE MINERALES

Condicionamiento oxidante para deprimir minerales sulfurados e así reducir o evitar el uso de depresores ecotóxicos.

Tanto el H_2O_2 cuanto el H_2SO_5 son capaces de oxidar distintos sulfuros de metales como la piritita preferencialmente a otros, de acuerdo con reacciones como las siguientes:



La velocidad de ese tipo de reacción dependerá del área expuesta de las partículas (granulometría), grado de agitación, concentración del oxidante, temperatura y tiempo de contacto. Las condiciones reaccionales no necesitan mirar a la oxidación completa de la partícula pero solamente una camada superficial suficiente para cambiar la superficie de un estado posible de reaccionar con los colectores sulfidrílicos para un estado oxidado no colectable.

Un otro ejemplo de condicionamiento oxidante es la posibilidad de oxidar selectivamente la superficie de calcopirita en la flotación diferencial de molibdenita de acuerdo con la siguiente reacción como alternativa al uso de NaSH como depresor:



Así, se puede buscar utilizar este tipo de reacción de oxidación superficial de sulfuros con objetivo de deprimir un tipo de mineral sulfurado, mientras que otros minerales de interés no se oxiden en la misma condición. Así se puede lograr disminuir el consumo de depresores más tóxicos como el cianuro y el sulfhidrato.



> LIXIVIACIÓN DE MINERALES MISTOS

Control de oxidación de Fe^{3+} / Fe^{2+} en la lixiviación de sulfuros

El peróxido de hidrógeno puede ser empleado en la lixiviación de minerales mistos de cobre como oxidante suplementar para asegurar la alta relación Fe^{3+} / Fe^{2+} necesaria en la disolución de la parcela de minerales sulfurados, de acuerdo con:



de manera a incrementar las reacciones:



y



Suplementación de O_2 en lixiviación en pilas

En situaciones específicas, se puede buscar incrementar la cinética del proceso de biolixiviación con adición de H_2O_2 como fuente de oxígeno en dosis que no sean tóxicas para la actividad bacteriana en el proceso. La reacción de provisión de O_2 a través de la descomposición del peróxido es:



> TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE FLOTACIÓN PARA REÚSO Y DESCARTE

Las pulpas de relaves y también las aguas de las pulpas de concentrados de operaciones de flotación normalmente son descartadas en diques de donde la parte líquida sobrenadante se recicla al inicio del proceso, mientras que en casos, parte del agua tiene que ser descartada al medio ambiente. Por cualquier motivo que sea, la descontaminación de las aguas residuales de flotación puede ser relevante. Procesos oxidativos con peróxido de hidrógeno o Caro's Acid pueden ser empleados para la remoción o degradación de los siguientes contaminantes: cianuro; sulfhidrato; xantatos; espumantes; arsénico; fierro, zinc y cobre.

➤ OXIDACIÓN DE CIANURO Y PRECIPITACIÓN DE METALES EN EFLUENTES

Se puede emplear tanto el peróxido de hidrógeno cuanto el Caro's Acid, dependiendo del tipo de efluente pulpa o solución clara y su distribución de cianuro libre y complejos.

El H_2SO_5 reacciona más rápidamente que el H_2O_2 , y puede tratar efluentes de pulpa y lípidos sin necesitar adición de catalizador (CuSO_4). Generalmente necesita la adición simultánea de una base (Ca(OH)_2 o NaOH) para controlar el $\text{pH} > 9.5$.

En general, el H_2O_2 se beneficia de la presencia en el efluente o adición de iones Cu que puedan catalizar la reacción – e idealmente el cobre puede ser recuperado al final de la oxidación del cianuro como precipitado de Cu(OH)_2 .

Siempre, para cada tipo de efluente, hay que investigar en pruebas de laboratorio cual será el sistema de tratamiento más costo-eficaz.

Las principales reacciones de CN wad (donde M = Zn y Cu) con peróxido de hidrógeno y Caro's Acid son las siguientes:



o:



o:

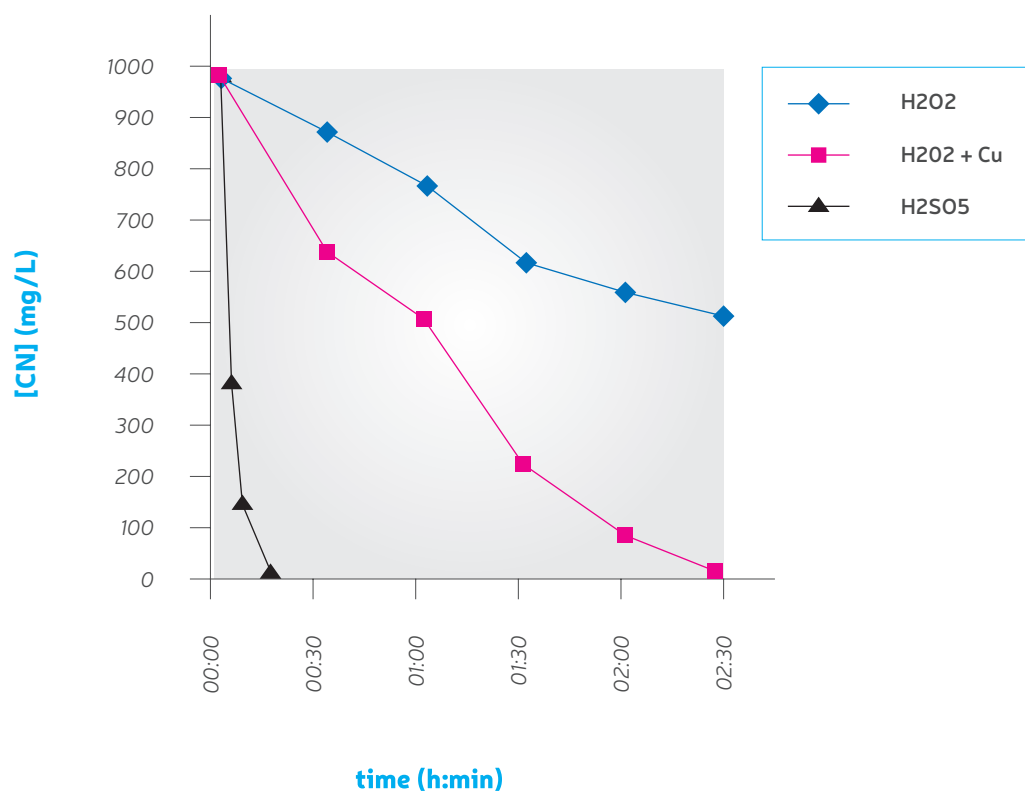


El producto de la oxidación, el ion cianato, se hidroliza espontáneamente generando al final bicarbonato / carbonato y amonio / amônia dependiendo del pH.



Complejos de fierro-cianuro son resistentes a la oxidación pero pueden precipitar con iones Cu o Zn generando hexa-ciano-complejos de fierro insolubles:





>> Comparativo de la cinética de oxidación de CN libre con dosis estequiométricas de oxidantes; pH = 9.5; [Cu] = 50 mg/L. Los costos irán depender de los precios de los reactivos químicos: H_2O_2 ; H_2SO_4 ; Cal; $CuSO_4$.

> OXIDACIÓN DE SULFIDRATO

La oxidación de iones sulfuro con peróxido de hidrógeno en efluentes previene la generación de H_2S y sus impactos ambientales decurrentes en aguas de ríos. Los productos de reacción son el azufre elemental o sulfato dependiendo del pH del efluente a tratar, de acuerdo a las siguientes reacciones:

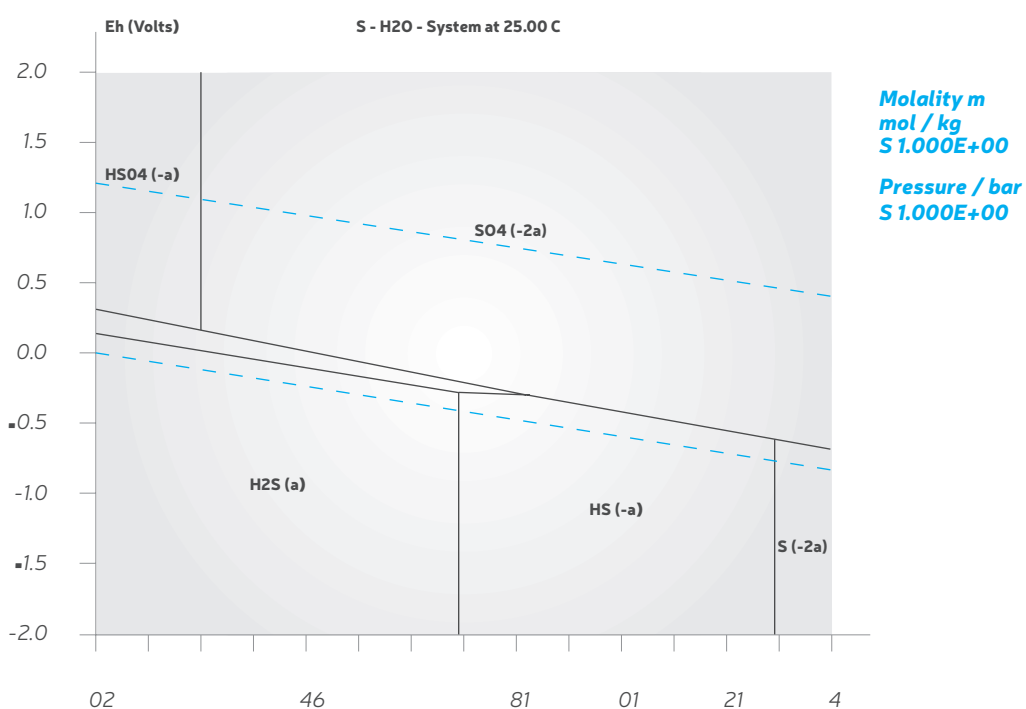
En $pH < 8$:



En $pH > 8$:



Alrededor de pH 8 los dos productos azufre y sulfato son formados en el proceso.



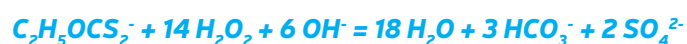
>> Diagrama de Pourbaix de la familia de especies de S en agua.



➤ OXIDACIÓN DE XANTATOS Y ESPUMANTES EN EFLUENTES

Xantatos y ciertos espumantes presentes en efluentes de flotación pueden descomponerse naturalmente en diques de relaves, incluso a través de degradación microbológica aeróbica. Entretanto esto es un proceso lento (13 días para degradar el 20 %), y así puede haber casos en que hay interés en degradar aceleradamente estos tipos de compuestos para fines de descarte de efluentes en el medio ambiente.

Para eso se puede aplicar peróxido de hidrógeno catalizado con Fe^{2+} segundo la reacción de Fenton para, por ejemplo, la oxidación en 30 minutos de 99 % del reactivo etil-xantato en el rango de pH 5 hasta 9:





Precipitación de arsénico en efluentes

El arsénico, a ejemplo de ciertos metales como el Fe y Mn forma compuestos más insolubles en su estado de oxidación más elevado.

Así, para precipitar As de efluentes es necesario oxidar el As (III) a la forma As (V). Y así, se puede precipitar este contaminante con Fe en un amplio rango de acidez ($\text{pH} > 2$), o con Ca en rango muy básico ($\text{pH} > 10$).

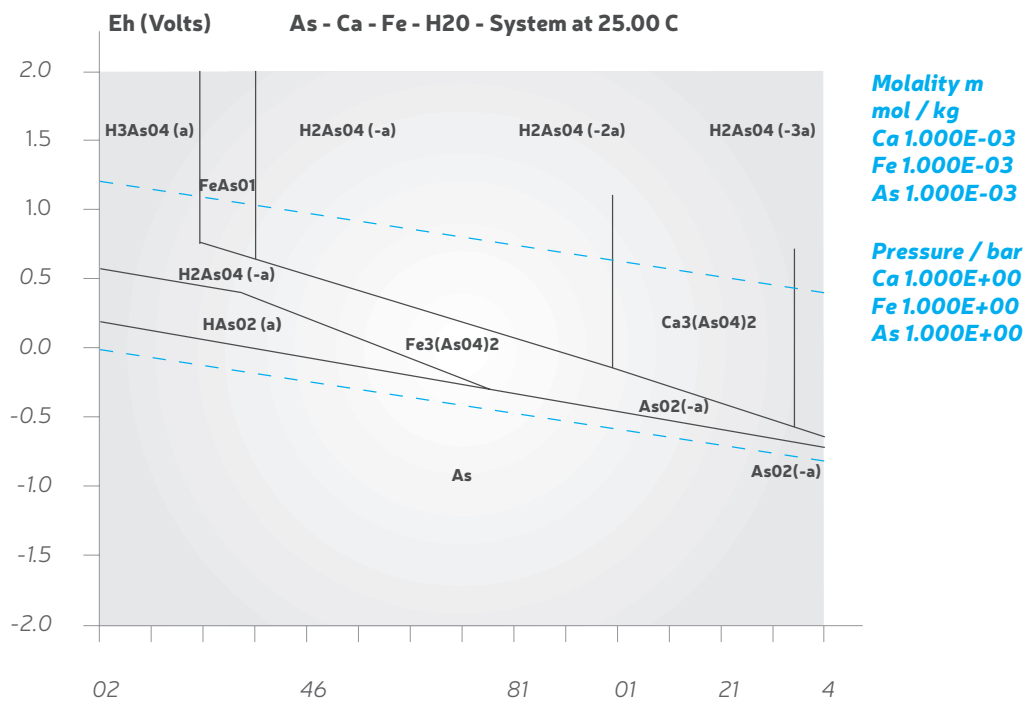
Para la precipitación con Fe el más eficiente agente precipitante es el Fe^{3+} . Se puede utilizar un sal ferroso Fe^{2+} con H_2O_2 o directamente un sal de Fe^{3+} , lo que corresponda a más bajos costos. Y para asegurar que todo el arsénico este oxidado, se utiliza el peróxido de hidrógeno, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Una vez formado el oxianion de As (V) (el ion arseniato AsO_4^{3-}), este irá reaccionar con el Fe^{3+} formando el precipitado de arseniato férrico.



Comúnmente el precipitado formado se presenta en una mezcla co-precipitada con $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



>> Diagrama de Pourbaix de la familia de especies de As, Ca y Fe en agua.



➤ PRECIPITACIÓN DE FIERRO Y MANGANESO EN EFLUENTES

Fierro puede ser precipitado de efluentes tanto con H_2O_2 cuanto con Caro's Acid a partir de $\text{pH} > 3$ formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de acuerdo con las reacciones:



o:



Ya para la remoción de manganeso, el Caro's Acid es más eficaz para reducir a $[\text{Mn}] < 1 \text{ mg/L}$ que con el H_2O_2 , formando MnO_2 a partir de $\text{pH} > 5$:



➤ OXIDACIÓN DE RESIDUALES DE SO_x EN EMISIONES GASEOSAS

Emisiones gaseosas residuales conteniendo SO_x post – producción de H_2SO_4 pueden ser eficientemente tratadas en un lavador de gases, scrubber, con agua y H_2O_2 generando ácido sulfúrico, sin la formación de residuos sólidos y así cumplir con normas ambientales de emisiones de SO_x .



El proceso está empleado en varias fundiciones de minerales sulfurados para limpiar emisiones residuales con baja concentración de SO_2 en que este es removido por conversión en ácido sulfúrico al 50% de concentración.

Scrubber de tratamiento
de emisiones de SO_x con
peróxido de hidrógeno. >>



> EVALUANDO POSIBILIDADES DE APLICACIONES

Disponemos de cuerpo técnico y laboratorio para consultas y apoyo a evaluaciones técnicas de utilización de nuestros productos.

>> Disclaimer

Toda información está aquí prestada en buena fe. Creemos que las técnicas listadas estén en dominio público, pero se recomienda que el utilizador se asegure de no infringir ninguna patente. Antes de proceder a hacer pruebas de laboratorio o pruebas e implantación a escala industrial, es necesario capacitarse en el uso seguro del peróxido de hidrógeno y sus compuestos y asegurar que la aplicación sea compatible con el buen funcionamiento del proceso industrial, con los requisitos de seguridad, salud y medio ambiente.





Atuação Responsável®
Compromisso com a sustentabilidade



✉ vendas.peroxidos@solvay.com

📍 R. João Lunardelli, 1301 | CIC | CEP 81460-100 | Curitiba | Brasil

📞 +55 41 3316-5200

—
🌐 peroxidos.com.br