



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADO
DE PLOMO TOSTADO EN MEDIO
DE ÁCIDO ORGÁNICO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

MAYRA GARCÍA VILLA

DIRECTOR DE TESIS

M. EN C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., diciembre de 2016

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Raquel y Juan, por su cariño, motivación, enseñanzas, ejemplo y contribución para lograr esta meta. Gracias mamá y papá, los amo.

A mi hermana Aidé, porque siempre ha sido para mí un ejemplo de superación y excelente hermana mayor.

A mi hermana Diana (QEPD), de quien recibí una de las más grandes enseñanzas de vida.

Al M. en C. Miguel Márquez por su disposición, interés y colaboración para guiarme en la realización de este trabajo.

A la Ing. Sayuri y la Ing. Viri por alentarme para mi pronta titulación. De igual forma a la Quim. Guadalupe Contreras y al Ing. Héctor Paniagua por ser parte del comité de titulación.

A mis tías Laura, Marisela y Juany, por sus consejos y por compartir conmigo momentos especiales.

A Perla, por su amistad incondicional y a Melo, por nuestros divertidos tiempos de “roomies”.

A Carmen por acompañarme durante mis últimos años de universitaria, por su apoyo y motivación.

A Itzel Aketzalli, Flan y Biotita por apoyarme siempre de manera desinteresada y ofrecerme un lugar en sus respectivos hogares.

A Santo, por ser chévere.

A la madrina Sandy Zambya, Lupix, Metzli, Los Alvarenga, Dani, Moi, Juanjo, Charly, y demás compañeros y colegas que coincidimos en esta aventura universitaria.

A don Charly por apoyarme durante las largas horas de experimentación en el laboratorio.

A mis profesores.

Gracias a todos por creer en mí.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ABSTRACT	1
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	7
OBJETIVOS	8
CAPÍTULO I. EXTRACCIÓN INDUSTRIAL ACTUAL DE PLOMO DESDE CONCENTRADOS.....	9
I.1. TOSTACIÓN-SINTERIZACIÓN.....	11
I.2. FUNDICIÓN.....	12
I.3. REFINACIÓN	14
CAPÍTULO II. PROCESOS DE POTENCIAL LIXIVIACIÓN PARA MINERALES DE PLOMO	17
II.1. LIXIVIACIÓN DE GALENA CON CLORURO FÉRRICO	18
II.2. LIXIVIACIÓN DE GALENA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	18
II.3. LIXIVIACIÓN A PRESIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO	19
II.4. LIXIVIACIÓN DE PLOMO CON HIDRÓXIDO DE SODIO.....	19
CAPÍTULO III. LIXIVIACIÓN DE PLOMO CON ÁCIDOS ORGÁNICOS	20
III.1. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO TARTÁRICO.....	20
III.2. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)	20
III.3. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO.....	21
III.4. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO	21
CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA MUESTRA.....	23
CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
V.1. MATERIALES REQUERIDOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	29
V.2. DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES.....	30

V.3. PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	30
CAPÍTULO VI. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
VI.1 PRUEBA ESTÁNDAR	35
VI.2 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO.....	35
VI.3 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN	37
VI.4 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	37
VI.5 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA GRANULOMETRÍA	38
VI.6 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DEL GRADO DE DILUCIÓN DE PULPA.....	39
VI.7. ANÁLISIS GENERAL	41
CONCLUSIONES.....	44
RECOMENDACIONES	45
REFERENCIAS.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de la mineralización Ag, Pb, Zn en México (SGM, s.f.).....	4
Figura 2. Precios mínimos, promedios y máximos anuales de Plomo (SGM, 2016).	6
Figura 3. Precios mínimos, promedios y máximos anuales de Plata (SGM, 2016).	6
Figura 4. Esquema del procedimiento de tostación-reducción aplicado a una mena de plomo (Specht & Witt, 1940).	10
Figura 5. Sección transversal del horno más usado para fundir plomo (U.S. department of labor - Occupational Safety & Health Administration).	13
Figura 6. Diagrama de la refinación pirometalúrgica-electrometalúrgica de Pb (González & Peters, 1991).	15
Figura 7. Esquema del procedimiento de recuperación del plomo y su afino (Specht & Witt, 1940).	16
Figura 8. Esquema de producción de metales desde minerales o concentrados por hidrometalurgia.....	17
Figura 9. Superficie pulida de la muestra, se observan abundantes partículas de galena gris clara con asociaciones de galena-pirrotita rosa y escasas partículas de esfalerita gris oscura, pirrotita y calcopirita amarilla. Fotografía de la muestra del concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 600 μm .	24
Figura 10. Superficie de la muestra pulida en donde se observan partículas libres de galena y asociadas a pirrotita y múltiples de esfalerita- calcopirita. Las partículas pequeñas corresponden a galena, calcopirita y en menor proporción a pirrotita. Fotografía de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 250 μm	25
Figura 11. Superficie de la muestra pulida en donde se observan partículas de galena, calcopirita y escasa esfalerita, ésta última aumenta en el agregado mineral de menor tamaño, el cual consta de partículas libres de galena y calcopirita, aunque también se aprecian finos cristales de pirrotita y esfalerita. Fotografía de la muestra de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 50 μm	25
Figura 12. Fotografía del concentrado de plomo antes de la tostación.	26
Figura 13. a) Concentrado de plomo antes de la tostación. b) Mufla para tostación del concentrado. c) Cápsula de porcelana con concentrado de plomo tostado por 4 horas. d) Cápsula de porcelana con calcina de plomo (tostación por 8 horas).	27
Figura 14. Peso de litargirio (PbO).	28
Figura 15. Medición de pH de la solución ácida.	28
Figura 16. Medición de pH de la solución después de lixiviar.	28
Figura 17. Matraz de solución después de lixiviar.	28
Figura 18. Matraz después de decantar.	28
Figura 19. Material para la lixiviación de litargirio.	29

Figura 20. Ácido acético 99.97 %.....	29
Figura 21. Aparato para agitación.	29
Figura 22. Aparato para baño maría con regulador de temperatura.	29
Figura 23. Peso de concentrado para tostar.	31
Figura 24. Tamiz Tyler.....	31
Figura 25. Peso de calcina.	32
Figura 26. Matraz con 1 g de calcina.	32
Figura 27. Adición de solución ácida a la calcina.	32
Figura 28. Seis matraces sobre el agitador para iniciar una prueba.	33
Figura 29. Asentamiento del sólido para decantarlo.	33
Figura 30. Frascos con lixiviado y matraces con sólido residual.	34
Figura 31. Pesada de residuo sólido.	34
Figura 32. Recipiente con lixiviado, bolsa con el residuo sólido y medición de pH de solución.	34
Figura 33. Prueba estándar de lixiviación de PbO	36
Figura 34. Efecto de la concentración de ácido acético en la intensidad de lixiviación de PbO.....	36
Figura 35. Efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de PbO.....	37
Figura 36. Efecto de la temperatura en la lixiviación de PbO.....	38
Figura 37. Efecto de la granulometría en la lixiviación de PbO.....	39
Figura 38. Efecto de la dilución de pulpa en la lixiviación de PbO.....	40
Figura 39. Diagrama de un posible proceso de lixiviación de plomo con ácido acético ..	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Materiales de proceso de partida y residuos contaminantes generados en la fundición y afino del plomo. (Stellman & McCann, 1998).....	9
Tabla II. Reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo.	23
Tabla III. Porcentaje de cada elemento presente en el concentrado.....	23
Tabla IV. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica.....	24
Tabla V. Condiciones de la prueba estándar.....	30
Tabla VI. Valores de las variables estudiadas.....	30
Tabla VII. Resultados tabulados de las pruebas de lixiviación de Pb en porcentaje. Los valores mínimo y máximo se muestran en color rojo.	42

ABSTRACT

The present study starts from the need to have an alternative route for leaching minerals or lead concentrates using acetic acid with a more practical, simple and sustainable approach, to replace the pyro-metallurgical process that is currently used as the main method to treat Lead concentrates.

An experimental work plan was structured with base on preliminary laboratory tests, the variables and their variation range were determined to find the conditions with the best technical advantages. These variables were granulometry, acetic acid concentration, stirring speed, pulp dilution rate and temperature.

As result of the laboratory tests was demonstrated that the dissolution of oxidized lead concentrate in acetic acid solution is possible. The correlation of the experimental results allowed recognizing the parameters that made possible the best leaching (98% of the lead dissolved), which were acetic acid concentration = 15%, agitation speed = 250 rpm, particle size = a - 100 # Tyler, pulp dilution rate = 1 g calcine / 22 g solution at temperature between 20 and 25 °C. By means of the analysis of the results, we try to explain the influence of the lead calcination on the leaching, from the process of the roasting of the lead sulphide.

Key words: Leaching, lead oxide, acid, acetic, organic.

RESUMEN

El presente estudio parte de la necesidad de contar con una ruta alternativa de lixiviación con ácido acético para minerales o concentrados de plomo con un enfoque más práctico, simple y sustentable, para sustituir el proceso piro-metalúrgico que actualmente se utiliza como el principal para tratar los concentrados de plomo.

Con base en pruebas preliminares se estructuró un plan de trabajo experimental, a nivel laboratorio, determinando las variables y, los intervalos de variación que habrían de estudiarse, para encontrar las condiciones con las mejores ventajas técnicas. Dichas variables fueron granulometría, concentración de ácido acético, velocidad de agitación, grado de dilución de pulpa y temperatura.

Como resultado de las pruebas a nivel laboratorio se demuestra que es posible la lixiviación de concentrado de plomo tostado en solución de ácido acético y además, la correlación de los resultados experimentales permitió reconocer los parámetros que posibilitaron la mejor lixiviación (98% del plomo disuelto), los cuales fueron: concentración de ácido acético = 15%, velocidad de agitación = 250 rpm, granulometría = - 100 # Tyler, grado de dilución de pulpa = 1 g de calcinado / 22 g de solución y temperatura ambiente entre 20 y 25 °C. Por medio del análisis de los resultados se intenta explicar los aspectos que influyen en la lixiviación del calcinado de plomo, desde el proceso de tostación del sulfuro de plomo.

Palabras clave: Lixiviación, oxido de plomo, ácido, acético, orgánico.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se aplica de manera prioritaria la ruta piro-metalúrgica para separar plomo desde los concentrados de flotación, después de obtener por fusión-reducción plomo elemental, éste se piro-refina para recuperar metales preciosos y otros metales disueltos. El impacto ambiental que tiene el proceso de fundición, la complejidad de la piro-refinación, los costos para subsanar las emisiones atmosféricas y el bajo precio del plomo, estimulan la búsqueda de una tecnología alternativa, tal es el caso de la presente lixiviación con ácido acético de un concentrado de galena tostada.

La hidrometalurgia es una rama de la metalurgia extractiva que estudia los procesos que ocurren en medio acuoso, permitiendo la disolución de metales y su posterior precipitación. El presente trabajo se centra en la investigación de un método hidrometalúrgico relativamente sencillo, limpio y económico para obtener plomo, al lixiviarlo con ácido acético, desde un concentrado tostado. Al proponer como proceso sustentable la lixiviación con ácido acético, se genera una solución de acetato de plomo y un residuo sólido, formado por componentes minerales con y sin valor. Con base en pruebas preliminares de tostación y lixiviación del PbO se estructuró el plan de trabajo experimental a nivel laboratorio, para encontrar las variables clave y determinar las magnitudes correspondientes. Las pruebas se llevaron a cabo a nivel laboratorio.

La solución de acetato de plomo se podría tratar de diferentes formas, para precipitar el plomo, como son la precipitación química, cementación, reducción electrolítica y cristalización. El residuo sólido también puede tratarse de diferentes maneras, para recuperar los componentes de valor; la operación se facilita porque al disolverse el plomo, desde el concentrado tostado, aumenta la ley de los componentes minerales en el residuo de lixiviación y podría seguirse un camino piro y/o hidrometalúrgico. La precipitación del plomo y la recuperación de los valores (desde el residuo) serán estudiadas en una etapa posterior.

El plomo es un metal que se encuentra distribuido por todo el planeta, ocupando el lugar 36 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre (Cibrian & Olivares, 2016), se clasifica dentro del grupo de los metales no ferrosos, siendo materia prima de importancia en la industria de la transformación. En superficies recién cortadas presenta brillo metálico, pero al contacto con el aire se empaña adquiriendo color gris, es muy maleable y flexible, presenta baja resistencia mecánica y mala ductilidad, tiene bajo límite de elasticidad, elevado coeficiente de dilatación térmica y excelentes propiedades antifricción, su punto de fusión es 327.5 °C.

La galena (PbS) es el más importante de los minerales de plomo debido a que contiene 86.5% del metal, otras menas relevantes son la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄).

El Plomo se conoce desde la prehistoria, los egipcios lo utilizaban en cerámica y cosméticos; los chinos le dieron diversos usos, entre los que destaca su aplicación en monedas, los romanos lo aplicaron en plomería y en vasijas para vino, esto con el fin de endulzarlo por la formación de acetato de plomo. Actualmente el plomo se utiliza, para fabricar baterías, chalecos de protección, pinturas (para color, brillo y resistencia a la corrosión), balas, acero, cristalería, cubiertas para cable, vitrales y tubos para órganos musicales. ([aflam], 2014)

México es un país rico en recursos naturales, con gran historia minera, los principales yacimientos de plomo y zinc se localizan en la provincia metalogenética de la Sierra Madre Oriental, como se observa en la Figura 1; la mineralización es epitermal y en algunos casos metasomática.



Figura 1. Distribución de la mineralización Ag, Pb, Zn en México (SGM, s.f.).

La importancia de los yacimientos de plomo es debida a que contienen plata como subproducto; generalmente el mineral minado se envía a una planta de beneficio para separar los valores metálicos del material sin valor, en la mayor parte de los casos la planta de beneficio utiliza el sistema de flotación de los valores (concentrado). Además de plomo el concentrado puede contener cobre y zinc, normalmente se separa de estos materiales de valor para obtener un concentrado de plomo, que se envía a una fundición para producir plomo metálico (denominado plomo de obra), el cual contiene en solución cobre, plata, oro, bismuto, cadmio, arsénico, etc., por lo que tiene ser purificado por piro-refinación, para su venta.

Los aspectos que justifican el bajo precio del plomo son su relativa abundancia y la sistematización de su proceso de extracción, el cual sigue la secuencia de operación siguiente:

Flotación de PbS → Tostación-sinterización → Fusión reductora → Piro-refinación.

La flotación permite a diversos países extraer Pb, la tostación-sinterización está estandarizada, es autógena y separa al S como H_2SO_4 , o $(NH_4)_2SO_4$, la reducción-fusión es conocida, consume coque como reductor y combustible, la piro-refinación requiere de varios pasos, son problema las escorias y el arsénico de la fusión y refinación (Miguel , García, Ornelas, & Contreras, 2016).

La industria de la minería y su cadena productiva tienen una contribución importante en México y geológicamente la geografía es importante por su riqueza mineral. México se encuentra dentro de los 12 principales productores a nivel mundial de 17 minerales, y es líder mundial en la producción de plata, ocupa el prestigioso segundo lugar en la producción de fluorita, tercero en la producción de bismuto, celestita y wollastonita; quinto sitio en la producción mundial de cadmio, molibdeno, plomo y barita; sexto en la producción de zinc y sal; séptimo en oro, selenio, diatomita y yeso; noveno en manganeso y grafito y décimo en cobre (SGM, 2016).

En cuanto al precio del plomo, se puede decir que, aunque es relativamente bajo en comparación con los metales preciosos, adquiere el valor suficiente para ser explotable y se mantiene relativamente constante a lo largo de los años. Para constatar lo dicho anteriormente basta con comparar los precios anuales de la plata y el plomo registrados por el Servicio Geológico Mexicano del año 2005 al 2016 (ver Figuras 2 y 3); además se puede observar que el precio máximo del plomo en dicho periodo fue de 1.8 USD/lb y el mínimo de 0.37 USD/lb.

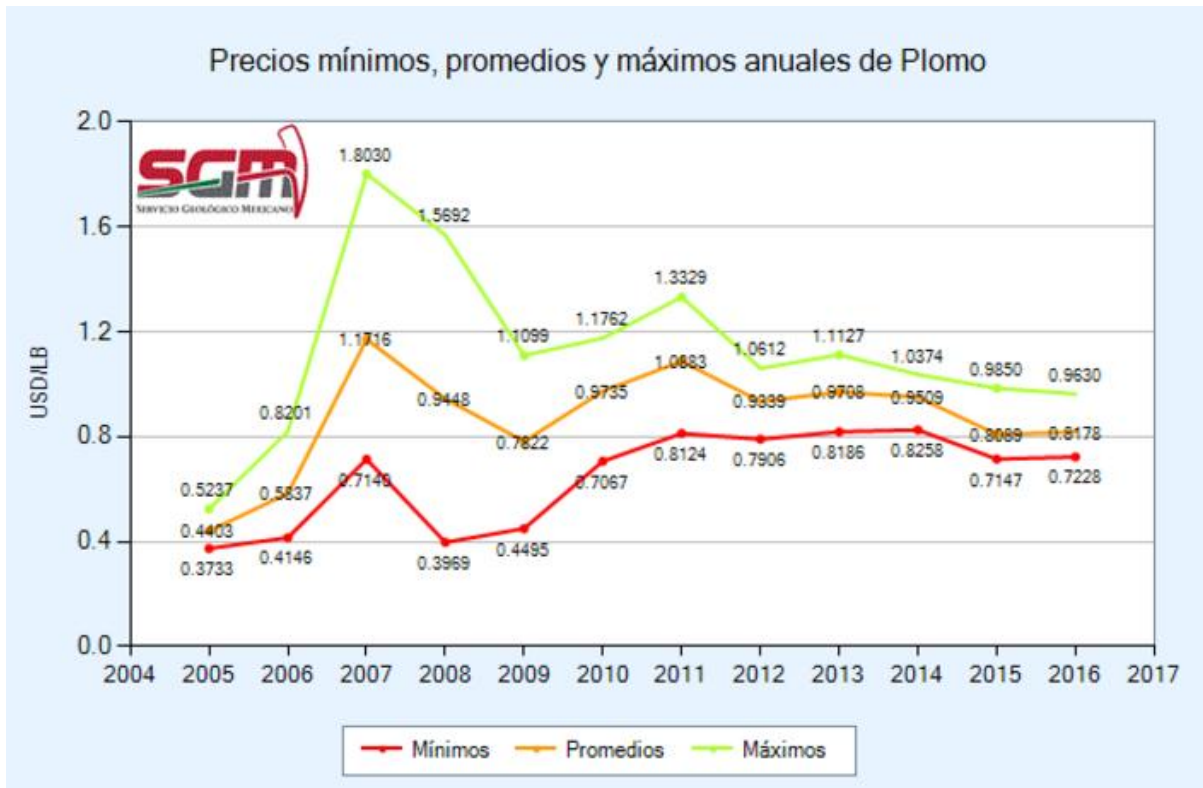


Figura 2. Precios mínimos, promedios y máximos anuales de Plomo (SGM, 2016).

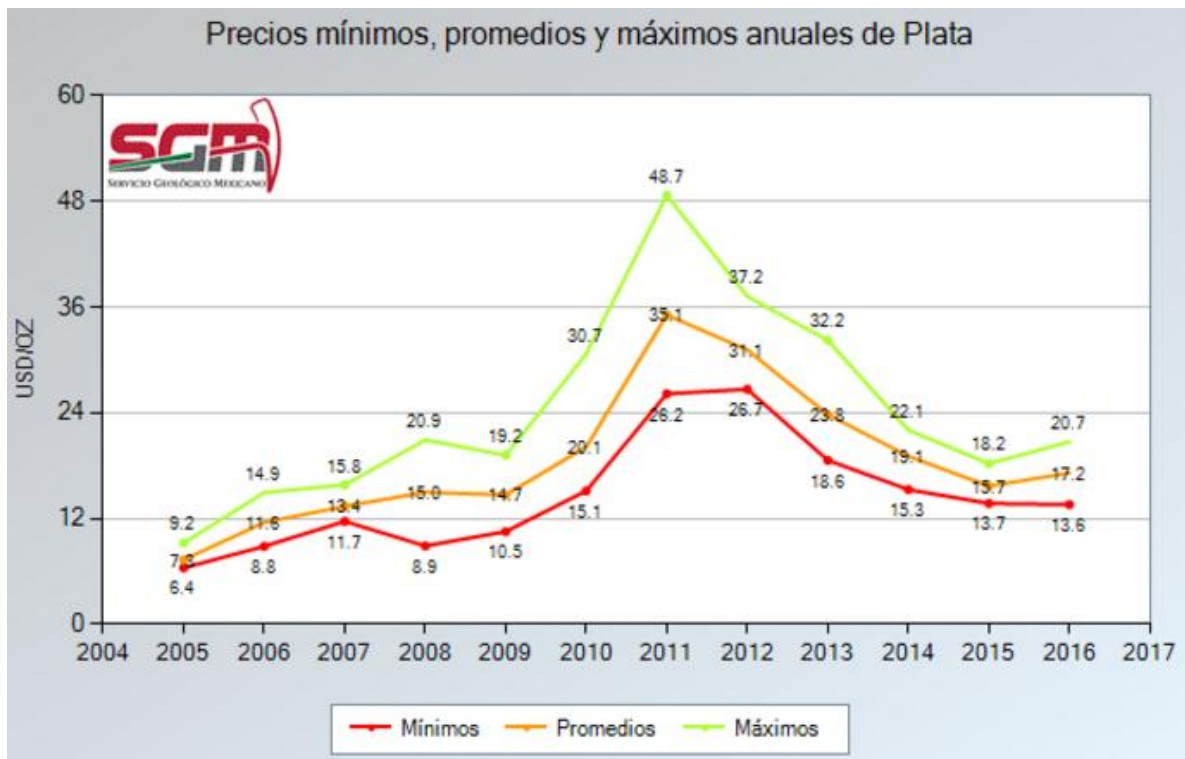


Figura 3. Precios mínimos, promedios y máximos anuales de Plata (SGM, 2016).

JUSTIFICACIÓN

Se busca desarrollar una forma hidrometalúrgica para extraer plomo de minerales en medios no agresivos, ya que actualmente la extracción de plomo es exclusivamente por vía pirometalúrgica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Buscar un proceso hidrometalúrgico que permita extraer plomo desde minerales oxidados naturales o desde la tostación de sulfuros, por medio de ácidos orgánicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinación de parámetros experimentales para lixiviar óxido de plomo por medio de ácido acético.
- Determinar la viabilidad técnico-económica de la lixiviación de óxidos de plomo por medio de ácido orgánico.

CAPÍTULO I. EXTRACCIÓN INDUSTRIAL ACTUAL DE PLOMO DESDE CONCENTRADOS

El concentrado de plomo es el resultado de un proceso de flotación de sulfuros, por el que se obtienen metales de valor por medio de la formación de una espuma. El proceso pirometalúrgico para la obtención de plomo consta de las siguientes etapas:

Flotación de PbS → Tostación-sinterización → Fusión reductora → Piro-refinación.

La flotación permite extraer Pb, la tostación-sinterización está estandarizada, es autógena y separa al S como H₂SO₄, o (NH₄)₂SO₄, la reducción-fusión es conocida, consume coque como reductor y combustible, la piro-refinación requiere de varias etapas, dejando como principal pasivo ambiental las escorias y el arsénico de la fusión y refinación. (Miguel , García, Ornelas, & Contreras, 2016)

En la actualidad los concentrados de flotación del plomo son sinterizados para producir PbO, el cual se reduce utilizando coque y funde a plomo elemental impuro (plomo de obra) que a través de varias etapas se separa de la plata y algunos otros metales que se presentan como impurezas. Sin embargo, dicho proceso es altamente contaminante, ver Tabla I, debido a la producción de gran cantidad de SO₂, lo que obliga a la industria a la construcción de una planta de ácido sulfúrico para la transformación del gas tóxico. (Aguilar, González, & Morales, 1997)

Tabla I. Materiales de proceso de partida y residuos contaminantes generados en la fundición y afino del plomo. (Stellman & McCann, 1998)

Proceso	Materiales de partida	Emisiones a la atmósfera	Residuos del proceso	Otros residuos
Sinterización de plomo	Mineral de plomo, hierro, sílice, fundente caliza, coque, sosa, ceniza, pirita, zinc, cáusticos, polvo de casa de sacos	Dióxido de azufre, material particulado con cadmio y plomo		
Fundición de plomo	Sinterizado de plomo, coque	Dióxido de azufre, material particulado con cadmio y plomo	Agua residual del lavado de la planta, agua para granulación de escoria	Escoria conteniendo zinc, hierro, sílice y cal, otros sólidos
Despumación de plomo	Lingote de plomo, ceniza de sosa, azufre, polvo de casa de sacos, coque			Escoria conteniendo cobre y otros sólidos
Afino del plomo	Lingote de despumación de plomo			

En las instalaciones de la fundición se homogenizan los concentrados a una composición estándar y se sinterizan posteriormente con la finalidad de eliminar el azufre que contengan, esto a través de una combustión que transforma los sulfuros de plomo a óxidos. El mineral oxidado se alimenta a hornos de soplo conjuntamente con coque y fundentes para reducir el óxido de plomo y obtener plomo metálico impuro (Bullión), con el que se formarán lingotes para enviarlos a una refinería donde se separan las impurezas metálicas, ver Figura 4.

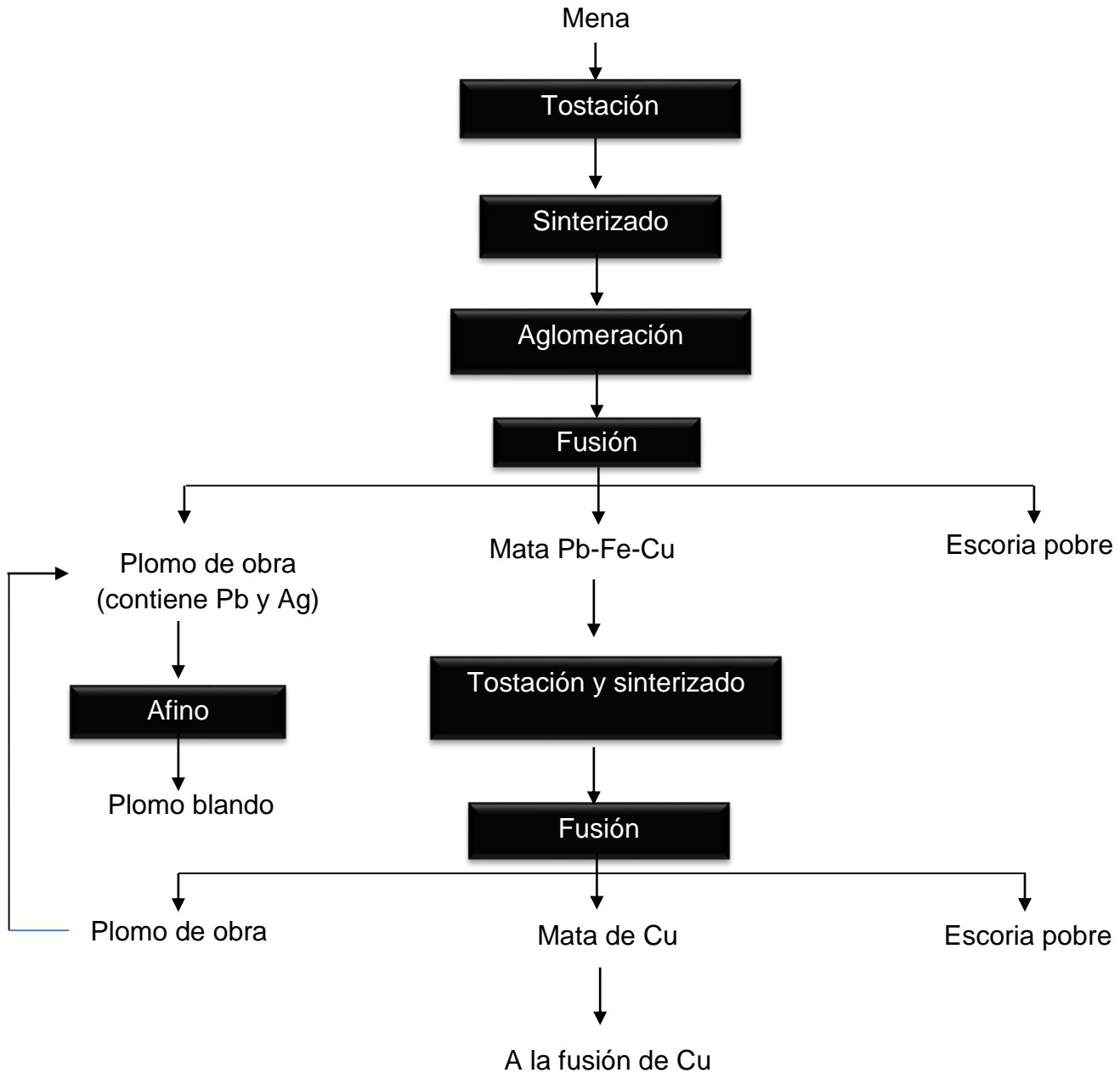


Figura 4. Esquema del procedimiento de tostación-reducción aplicado a una mena de plomo (Specht & Witt, 1940).

I.1. TOSTACIÓN-SINTERIZACIÓN

La tostación tiene por objetivo producir un óxido, para después reducirlo a metal y, por tanto, se considera como un método químico de preparación de la mena. Esta operación consiste en calentar una mena, o un concentrado sólido, a elevada temperatura, llegando a una fusión incipiente, con un gas que generalmente es el oxígeno del aire, con el fin de transformar el sulfuro a óxido. En la tostación el azufre se transforma en dióxido de azufre, pero en presencia de SiO_2 y de Fe_2O_3 produce SO_3 por la reacción $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ el cual forma sulfato, que se descompone a elevadas temperaturas. Los elementos oxidables y volátiles en dicho proceso son el azufre, arsénico, antimonio y selenio (Morral, Jimeno, & Molera, 1982).

La tostación se puede realizar de diversas maneras:

1. Por combustión de la mena en montón o pila, que es un método sencillo, pero poco eficiente.
2. En horno de reverbero de solera plana, rastrillando la mena a mano o mecánicamente.
3. En horno cilíndrico rotatorio ligeramente inclinado, de modo que la carga entra por un extremo, avanza lentamente a través del horno y sale por el otro extremo.
4. En horno vertical con estantes o pisos múltiples, donde la mena entra por el estante de arriba, gradualmente se eleva la temperatura a medida que desciende aquella, y para a través de cada uno de los pisos sucesivos.
5. Con soplado, impulsando aire a través de una delgada capa de la mena sobre un enrejado en movimiento (sinterización). El óxido de Pb se aglomera en trozos para alimentarlo al horno de sople. Es la tostación que prevalece actualmente en la industria.

Recientemente se ha desarrollado la tostación instantánea, por medio de fluidización de la mena, con la que se intensifica la reacción de oxidación.

También se construyen reactores que constan de una cámara de tostación con entradas para el gas y la mena y salidas para el gas y el producto tostado. El fondo de la cámara está formado por una placa perforada, a través de la cual entra en la cámara el gas o el aire (lecho fluidizado).

La sinterización es un importante método de tratamiento de menas que se puede definir como «La aglomeración de partículas finas y sueltas en una masa compacta y porosa mediante fusión incipiente originada por el calor producido por combustión dentro de la misma mena». De tal suerte que esta tostación transforma eficientemente el sulfuro a óxido, evitando la formación de sulfatos. En presencia de dióxido de silicio se puede

formar algo de sulfato de plomo ($\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$), que volvería a sulfuro en la subsiguiente reducción de la mena tostada, es preferible que se forme silicato de plomo por la formación de escoria. Simultáneamente se evaporan el arsénico y el antimonio, que son las impurezas menos deseables en el plomo de obra, y precipita la mata de cobre.

La reacción que describe de manera general el proceso de tostación es la siguiente:

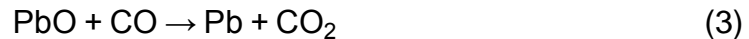


Para que se lleve a cabo, las partículas deben tener un tamaño inferior a cuatro milímetros y deben encontrarse a temperaturas que oscilen entre los 800 y 900 °C.

El sulfuro de plomo no se reduce por el carbón o monóxido de carbono a las temperaturas que normalmente se alcanzan en los hornos, además si la carga con la mena sometida a la reducción contiene demasiado azufre, la cantidad de plomo en la mata resulta excesiva y se dificulta su recuperación posterior. Es esta la razón de que se sinterice el concentrado, antes de la reducción (Specht & Witt, 1940).

I.2. FUNDICIÓN

La siguiente etapa es la fusión- reducción, la cual se realiza en el horno de cuba, ver la Figura 5. El coque actúa como agente térmico y reductor, la acción es directa e indirecta:



La descomposición del sulfuro de plomo no es completa, el hierro ayuda al combinarse con el sulfuro y, permanece sobre el plomo reducido como mata, con 10 a 12% de plomo, 44 a 48 % de hierro y alrededor de 23% de azufre; la mata puede contener cobre, plata y oro.

El fundente que se añade al horno contiene hierro para desplazar al sulfuro remanente y a la sílice de acuerdo a las siguientes reacciones:



En la fusión es importante mantener alta la temperatura, dentro de ciertos límites, y la adición de hierro justa. Las fases líquidas se reúnen en el crisol del horno y se separan por orden de densidad, quedando en fondo el plomo, encima de éste la mata (sulfuro de plomo, cobre y hierro), después speiss (con antimonio, níquel, cobalto y arsénico) y finalmente la escoria (silicatos dobles de sodio, hierro y plomo que se retorna al horno de fusión de plomo).

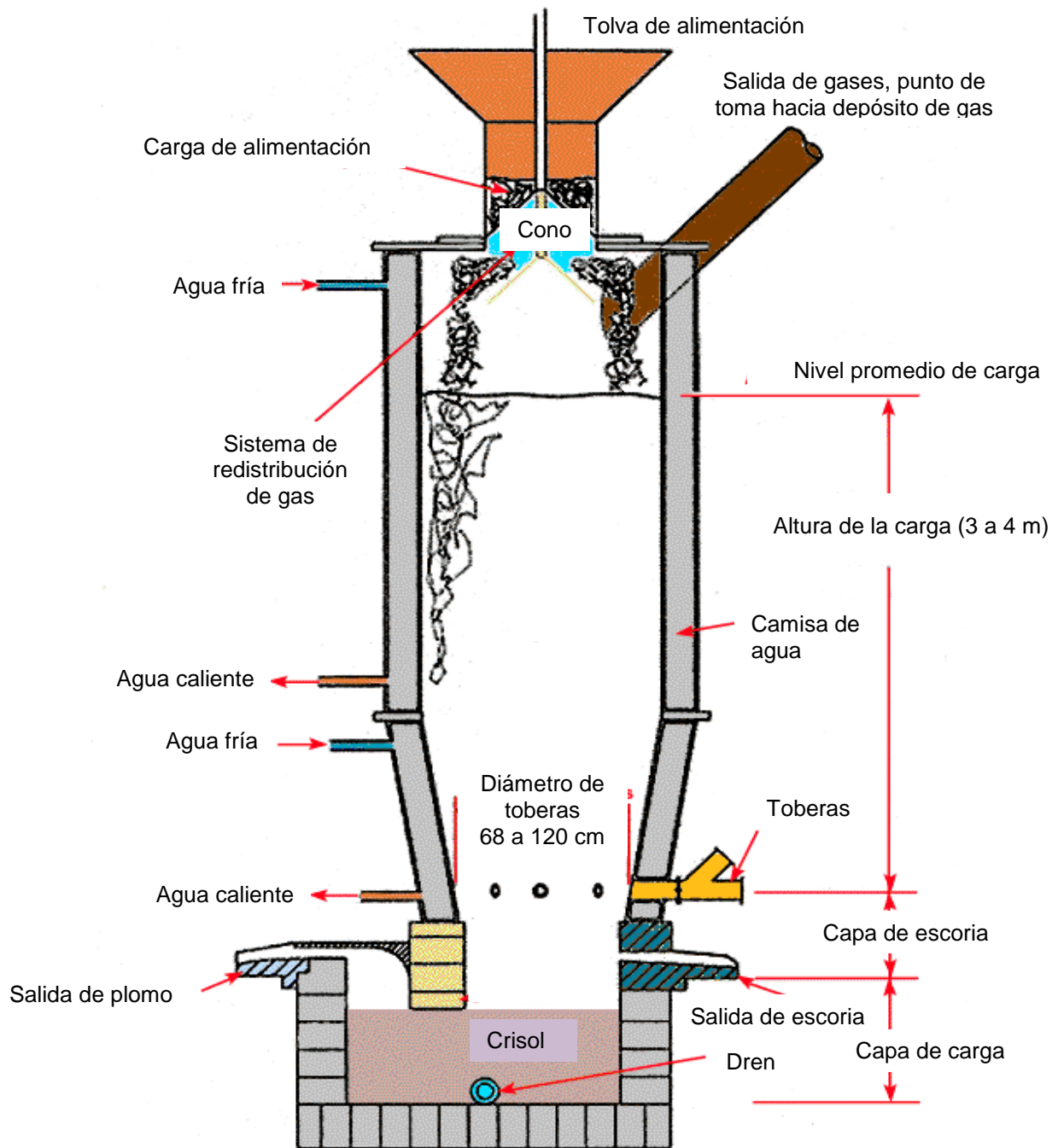


Figura 5. Sección transversal del horno más usado para fundir plomo (U.S. department of labor - Occupational Safety & Health Administration).

I.3. REFINACIÓN

La refinación o afino del plomo es la etapa en la que se recuperan metales preciosos como oro, plata, platino y paladio y se separan impurezas de metales como hierro, cobre, arsénico y antimonio; que modifican las propiedades del plomo, en esta etapa se obtiene el plomo dulce, ver Figura 6.

El plomo fundido se vierte en un horno de reverbero a 400 °C y a la acción intensa de aire caliente, para transformar las impurezas en óxidos que flotan sobre la superficie líquida, separándose fácilmente por una espumadera, lográndose la eliminación de la mayor parte de las impurezas contenidas.

En esta etapa se separa el cobre por ser poco soluble en el plomo líquido y forma un eutéctico con 99.945% de plomo, dando lugar a que la curva de solidificación ascienda con pendiente, por lo que al calentar un poco por encima del punto eutéctico se forma espuma rica en cobre.

Si se calienta el metal fundido hasta 800 °C se oxida plomo y el óxido plumboso, a su vez, oxida a diversas impurezas, se forma primero espuma de estaño, níquel, cobalto y arsénico sobre el líquido, a continuación, se hace pasar una corriente de aire y de vapor de agua a través del plomo, a 1000 °C, y se produce la oxidación del antimonio, zinc y hierro; más no de bismuto ni de los metales preciosos. Después de este afino se obtiene plomo argentífero; la separación de la plata exige de su enriquecimiento en el plomo y de su separación por fusión oxidante, lo cual se conoce como copelación.

En el procedimiento Pattison de afino se deja cristalizar lentamente el fundido, ya que la solubilidad de la plata en el plomo sólido es baja, el bismuto permanece en el plomo; sin embargo, el procedimiento más empleado, para separar la plata es el Parker, que se basa en que el zinc y el plomo líquidos son inmiscibles y forman dos fases. Al plomo a 500 °C, se le agrega de 1 a 1.5% de zinc, se agita, se deja asentar y se enfría a 350 °C. La fase de zinc, contiene poco plomo y en el líquido de plomo se disuelve menos de 0.6% de zinc; la plata y el oro se distribuyen entre las dos fases, pero la de zinc contiene la mayor parte de los metales preciosos. Si la temperatura desciende un poco, la aleación zinc-plata solidifica y puede eliminarse como espuma; el plomo sin plata contiene el bismuto y zinc residual que se puede oxidar a 360 °C para separarlo del plomo.

La aleación de zinc-plata se calienta a 1,000 °C y el zinc volatiliza, lo que queda de la aleación se trata por copelación: se somete a 1,000 °C a la acción de una corriente de aire, con lo que el plomo se oxida a óxido plumboso, que queda en la superficie del baño y se puede separar, ver parte inferior de la Figura 7.



Figura 6. Diagrama de la refinación pirometalúrgica-electrometalúrgica de Pb (González & Peters, 1991).

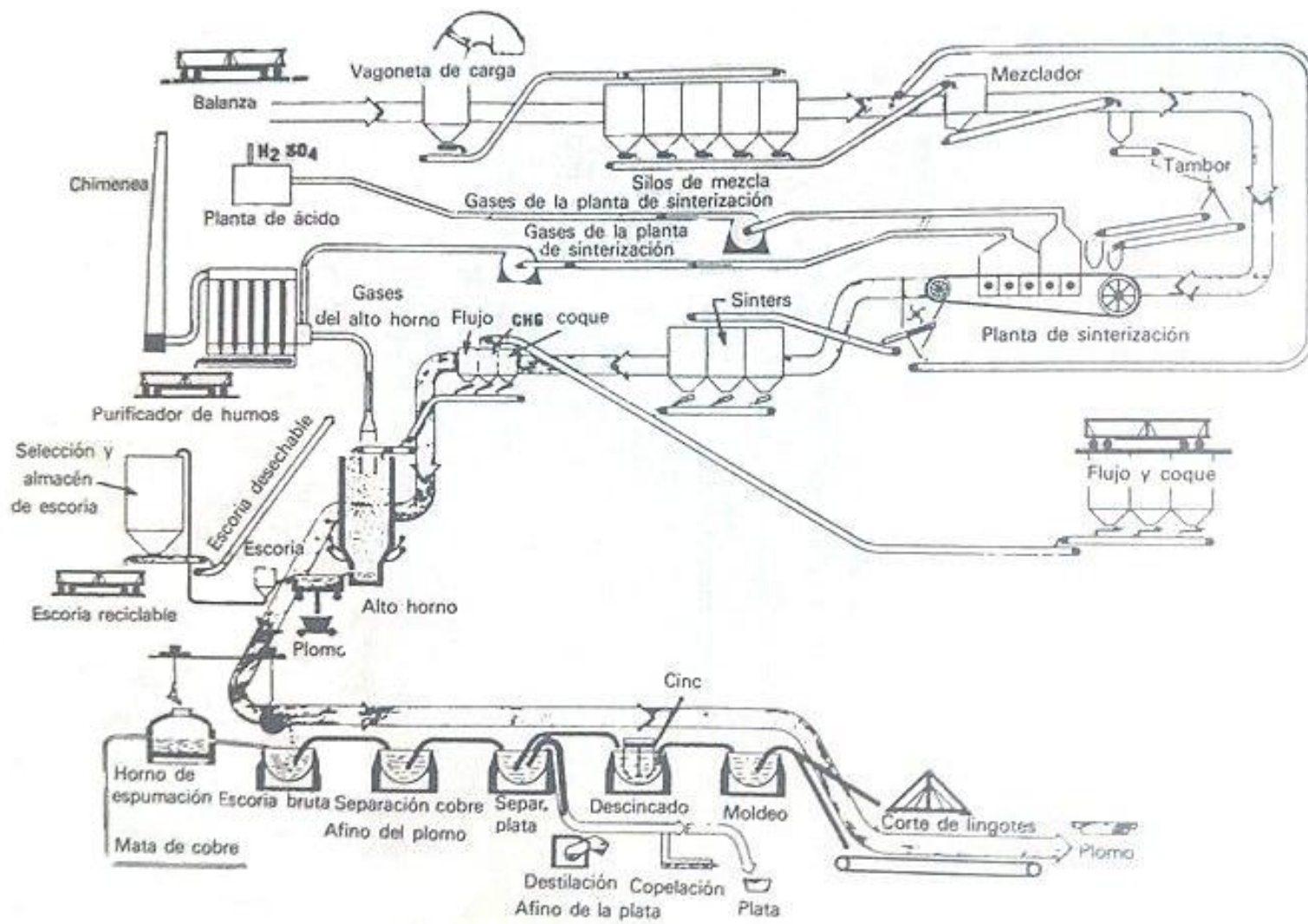


Figura 7. Esquema del procedimiento de recuperación del plomo y su afino (Specht & Witt, 1940).

CAPÍTULO II. PROCESOS DE POTENCIAL LIXIVIACIÓN PARA MINERALES DE PLOMO

La lixiviación es la operación unitaria principal de la hidrometalurgia, tiene como objetivo disolver en forma parcial o total un sólido con el fin de recuperar algunas especies metálicas contenidas en él; el medio donde las reacciones se llevan a cabo puede ser agua o algún otro solvente.

En algunas ocasiones la lixiviación requiere de previo tratamiento del sólido (p. ej., conminución o tostación), los metales de valor en la solución de lixiviación se precipitan por diferentes métodos en forma elemental o de compuestos, ver Figura 8.

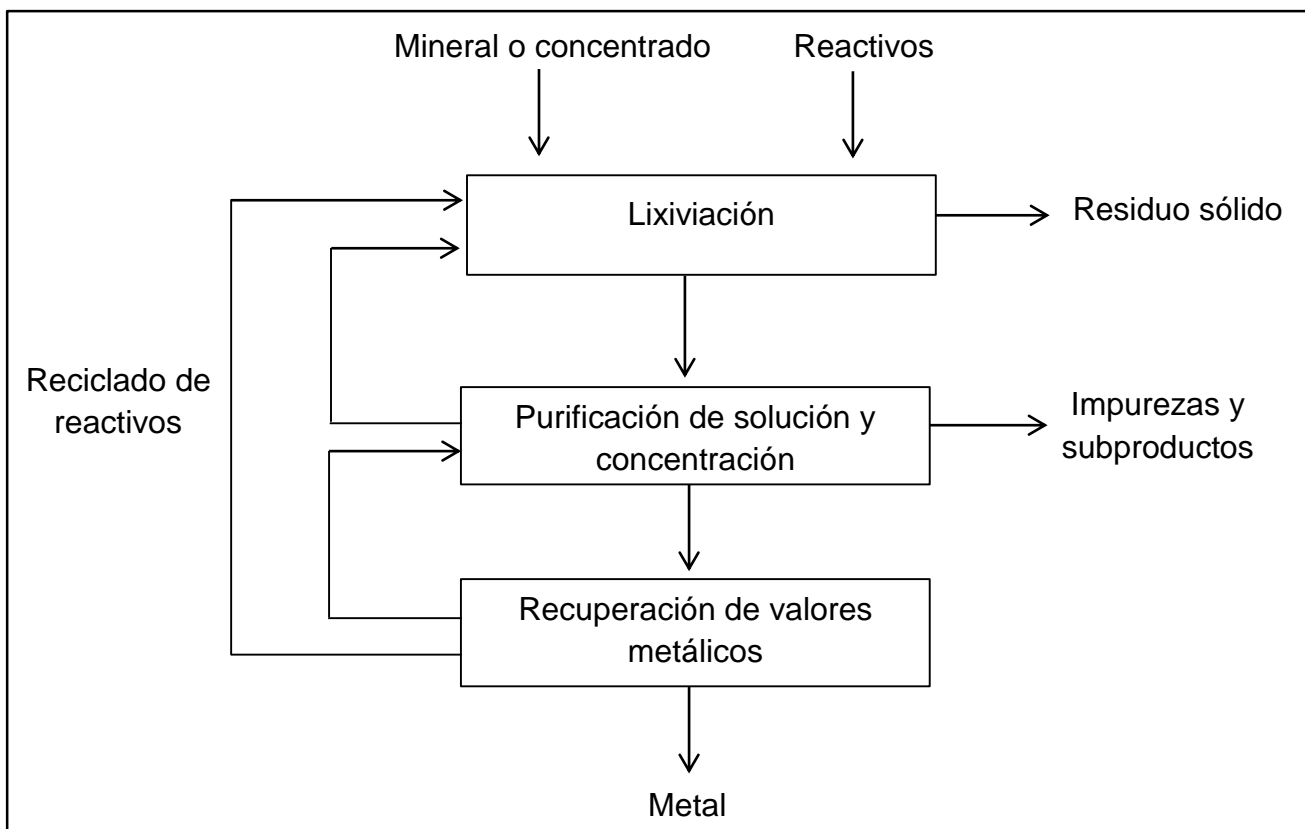


Figura 8. Esquema de producción de metales desde minerales o concentrados por hidrometalurgia.

Las etapas que conforman el método hidrometalúrgico para procesar los concentrados de plomo son:

- Pre-tratamiento: El concentrado se prepara para que sea posible la disolución (no siempre es necesario).

- Disolución: Etapa en la que entran en contacto la solución y el mineral para que el metal de interés quede en solución.
- Tratamiento de la solución: Etapa en que se separan impurezas y/o se concentra la solución.
- Recuperación: Etapa de precipitación de plomo.

A pesar de que se han realizado estudios para lixiviar galena con diferentes reactivos, aún no se aplica en un proceso de forma industrial. Los procesos de potencial lixiviación para plomo que a continuación se mencionan son estudios de investigación a nivel laboratorio.

II.1. LIXIVIACIÓN DE GALENA CON CLORURO FÉRRICO

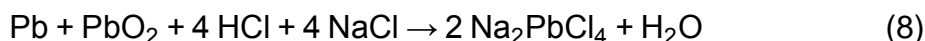
Aguilar, González, & Morales (1997) estudiaron la lixiviación de sulfuro de plomo con cloruro férrico, la cual no requiere de pretratamiento y transcurre de acuerdo a la siguiente reacción:



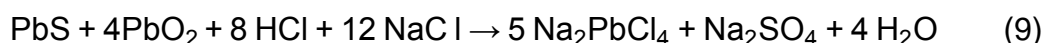
La solubilidad del cloruro de plomo es baja, la disolución debe realizarse a temperatura ≥ 100 °C para que se logre disolver 99% del Plomo. La solución de lixiviación que contiene FeCl_3 se satura con NaCl para disolver el PbCl_2 , como residuo quedan sólidos de la ganga y azufre elemental. Con este método se reducen las emisiones de plomo a la atmósfera y se elimina la generación de SO_2 . Esto se debe a que en presencia de cloruro férrico el PbS reacciona para formar azufre elemental y no ocurre el desprendimiento de gases como el SO_2 . Luego la solución pasa a una filtración en caliente y se enfría para cristalizar PbCl_2 , el cual pasa a un proceso de electrólisis de sales fundidas para producir Pb y Cl_2 ; este último se usa para regenerar el agente de lixiviación.

II.2. LIXIVIACIÓN DE GALENA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

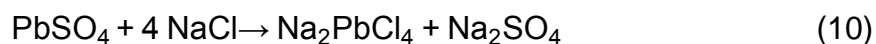
La lixiviación con ácido clorhídrico se realiza colocando el concentrado de Pb tostado en un reactor en el que se agrega el ácido diluido en salmuera (solución de agua con NaCl), la eficiencia de disolución de plomo es alta, alcanzando 99.7%. Las reacciones que se producen son las siguientes:



También se puede lixiviar la galena sin tostar, utilizando un agente oxidante como se observa en la siguiente ecuación:



Sí se tiene sulfato de plomo el azufre se encuentra oxidado por lo que se puede lixiviar únicamente por NaCl como se observa en la reacción 10.



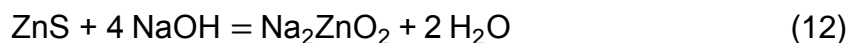
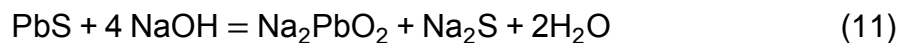
El ácido clorhídrico puede ser regenerado posteriormente en la celda electrolítica utilizada una electrodeposición (Paz, 2015).

II.3. LIXIVIACIÓN A PRESIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO

Se trata de la lixiviación de un concentrado de plomo-plata en soluciones de NaNO_3 , trabajando arriba del punto de fusión de azufre (119°C) para aglomerarlo y evitar la formación de iones. El reactivo que se utiliza es ácido nítrico concentrado, ya que tiene efecto favorable en la disolución de plomo y plata. Los experimentos se realizan en autoclave. Como resultado del estudio se obtuvo que con la lixiviación se logra una solubilidad de 60% del plomo, el resto precipita como anglesita (Zárate, 2010). Una desventaja de la lixiviación con ácido nítrico es la oxidación de los sulfuros a azufre elemental y a sulfato, resultando en un aumento en el consumo de reactivo y la necesidad de separar el sulfato, incrementando el costo del tratamiento y regeneración de la solución (Pashkov, Mikhlina, Kholmogorov , & Mikhlin, 2002).

II.4. LIXIVIACIÓN DE PLOMO CON HIDRÓXIDO DE SODIO

Para estudiar la lixiviación con hidróxido de sodio, (Villar, 2009) utilizó concentrado sulfurado de plomo-zinc. Analizó el efecto de la concentración de NaOH, agitación, granulometría, temperatura y dilución de pulpa. Encontró más recuperación a mayor concentración de NaOH, a una agitación intermedia de 800 rpm; a la menor granulometría de -100 #, a mayor dilución de pulpa, a menor temperatura, por la naturaleza de la reacción. Las reacciones que describen este proceso son:



Con base en los resultados se corrobora que la lixiviación de Pb con hidróxido de sodio es posible y se pueden obtener recuperaciones hasta de 98% cuidando los parámetros de operación del proceso.

CAPÍTULO III. LIXIVIACIÓN DE PLOMO CON ÁCIDOS ORGÁNICOS

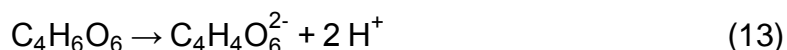
La lixiviación con ácidos orgánicos adquiere cada día mayor atención por su posible menor impacto al ambiente, en recientes fechas se han realizado estudios sobre estas alternativas para la obtención del plomo, ya que la ruta clásica produce considerables contaminantes. Con los ácidos orgánicos podrían formarse residuos menos agresivos. A continuación, se mencionan ejemplos de estudios a nivel laboratorio sobre la lixiviación de plomo con ácidos orgánicos.

III.1. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO TARTÁRICO

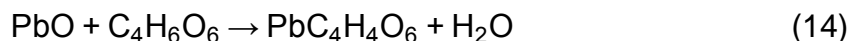
Penso (2009) realizó un estudio con el que pretendía lixiviar ZnO y PbO desde polvo sintético de acería, empleando disoluciones de ácido tartárico con concentraciones típicas de los productos de la fermentación de carbohidratos.

En lo que respecta al plomo, considera la posibilidad de generar tartrato de plomo a partir del contacto del ácido tartárico con el óxido de plomo.

En primer lugar, se tiene la disociación del ácido tartárico dada por:



Luego la asociación del plomo por el lixiviante viene dada por:



En la primera parte estudió por separado la lixiviación de los óxidos, variando la concentración del ácido y la temperatura de lixiviación. Con la concentración de ácido 4 g/l se logró lixiviar 85% de ZnO en 4 horas y sólo 9.8% de PbO a la hora, por la insolubilidad de compuestos insolubles de plomo.

En la segunda etapa se estudió la lixiviación de la mezcla de óxidos, con 2 g / l de ácido tartárico y de temperatura 25 °C se obtuvo una máxima lixiviación para el plomo de 42.75 % y 47 % para zinc, durante la primera media hora, después los porcentajes disminuyeron gradualmente.

III.2. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA)

Se han utilizado soluciones de EDTA (ácido etilendiamintetraacético) para el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados, debido a la alta afinidad de este complejante por gran número de metales. Es uno de los más usados en el caso del plomo en suelos, debido a que se forman complejos altamente estables ($\log K=19.8$ para

la especie $Pb^{2+}EDTA^{2-}$), no obstante lo anterior, uno de los inconvenientes de su uso es la baja selectividad, esta elevada estabilidad hace que la separación del plomo a partir de las soluciones lixiviantes sea difícil y costosa. (Park, Jung, Díaz, & Yoo, 2013)

III.3. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO

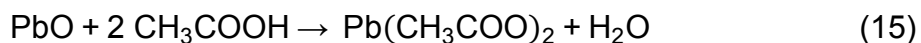
Alvarado, Alonso, & Lapidus (2012) realizaron un estudio para utilizar ácido cítrico como agente para extraer plomo de desechos del análisis de oro y plata por vía seca, con base en experimentos de laboratorio, variaron las condiciones lixiviantes, las pruebas fueron a temperatura de 25 °C y presión atmosférica. Se lixiviaron los crisoles y escorias de copelación entre -80 y +100 mallas Tyler, para disolver el plomo como citrato, las soluciones utilizadas fueron de ácido cítrico a diferentes valores de pH. Las pruebas se realizaron poniendo en contacto 20 g de sólido (copela o escoria) con 200 mL de solución y agitando magnéticamente. Se tomaron muestras a tiempos regulares durante 6 horas. En la primera hora se logró lixiviar 85% de plomo desde las escorias y 98% desde las copelas a pH de 4.

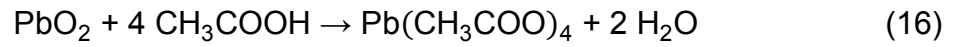
III.4. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO

La prueba para conocer el contenido de plomo presente en alfarería, cerámica y porcelana vidriadas, aparece en la "Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2002, Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles. Método de ensayo." es un antecedente de la lixiviación con ácido acético, la norma señala el método de ensaye para extraer plomo y cadmio por lixiviación con ácido acético al 4%, se cuantifican por espectrofotometría de absorción atómica (AA) con lámparas de cátodo hueco o de descarga sin electrodos o por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

Además (Márquez & Ruíz, 2003) trabajaron con desechos que contienen plomo, derivados del proceso de ensaye al fuego empleado para el análisis de oro y plata, para separarlo de los residuos. Se determinó la ley de plomo 39.6% (cabezas), 90% de éste se encuentra en la copela, el resto en el crisol y la escoria. La máxima extracción del plomo con el ácido fue de 86% en el caso de las copelas y de 81% para los crisoles en 48 horas de agitación a 30 rpm, granulometría a -14 mallas Tyler, dilución de pulpa de 25% de sólidos, pH 1.4 y temperatura ambiente.

Cabe mencionar que el ácido acético tiene afinidad hacia el plomo, pero cuando éste se encuentra en forma de sulfuro se debe oxidar previo a la lixiviación para que se forme acetato de plomo soluble, como se observa en las siguientes reacciones:





Lo anterior da pie a la posibilidad de utilizar el ácido acético como agente lixivante para minerales o concentrados de plomo, con las ventajas económico-técnico operativas.

CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA MUESTRA

En la Tabla II se presenta la reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo, la cual se realizó considerando análisis químico, minerográfico, petrográfico y por difracción de rayos X, existe 57.2 % de galena, 12.8 % de calcopirita. En la Tabla se observa un total por especie de 84.5 % debido a que se pudieron omitir especies que no se detectaron con las técnicas empleadas.

Tabla II. Reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo.

Mineral	%	Fórmula	Masa Molecular	Densidad (kg/m ³)
1 Cuarzo	3.0	SiO ₂	60.08	2.65
2 Calcita	3.5	CaCO ₃	100.09	2.7
3 Clorita	0.7	H ₈ Mg ₆ Si ₄ O ₁₈	554.22	2.8
4 Galena	57.2	PbS	239.27	7.6
5 Esfalerita	2.7	Zn _{0.785} Fe _{0.215} S	95.41	4.0
6 Calcopirita	12.8	CuFeS ₂	183.53	4.25
7 Pirrotita	3.5	Fe _{0,8-1} S	82.34	4.61
8 Arsenopirita	1.1	FeAsS	162.83	5.07
Total	84.5			

En la Tabla III se presenta el porcentaje por elemento en el concentrado, mostrando que casi el 50 % del concentrado es plomo, aparecen únicamente los elementos con presencia mayor a 0.02 %.

Tabla III. Porcentaje de cada elemento presente en el concentrado.

Elemento	Pb	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	Cd	Sb
Porcentaje	49.57	7.00	4.44	1.46	1.39	0.1	0.03	0.03

En la Tabla IV se muestra el porcentaje de liberación de galena, por fracción granulométrica del concentrado de plomo, obtenido con base en un análisis por microscopía estereoscópica, puede observarse un incremento en el porcentaje de liberación a medida que se reduce el tamaño de partícula: a 127 µm se libera 76.9 % y a 68 µm 100 %. El porcentaje de partículas libres de galena (en las diferentes fracciones) es variable; las figuras 9 a 12 corroboran estos resultados.

Tabla IV. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica.

Mallas Tyler	Tamaño medio (µm)	Masa Conc. (g)	Masa Acum+	% Libe PbS	% Parts libres de PbS	% Parts eqs tots de PbS	% de PbS	Masa de PbS
-14+30	868	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-30+50	418	4.8	4.8	63.3	4.6	15.8	30.0	1.4
-50+100	220	4.6	9.4	50.0	0.0	27.5	44.5	2.1
-100+150	127	5.5	14.9	76.9	43.4	52.3	70.9	3.9
-150+200	89	14.7	29.6	90.2	70.7	71.6	85.0	12.5
-200+250	68	12.4	42.0	100.0	82.8	82.8	91.6	11.4
-250	~47	50.9	93.0	100.0	70.0	70.0	77.4	39.4
Total		93.0						70.7

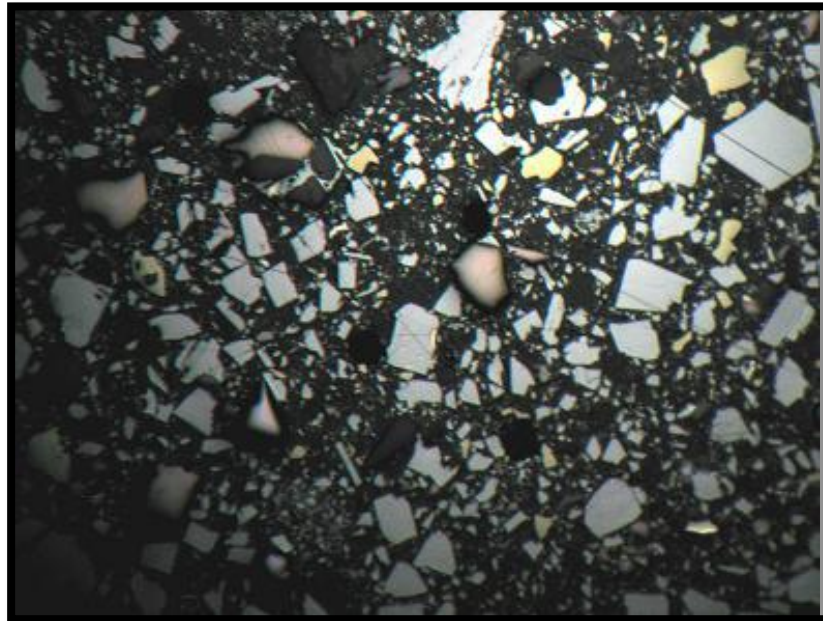


Figura 9. Superficie pulida de la muestra, se observan abundantes partículas de galena gris clara con asociaciones de galena-pirrotita rosa y escasas partículas de esfalerita gris oscura, pirrotita y calcopirita amarilla. Fotografía de la muestra del concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 600 µm.

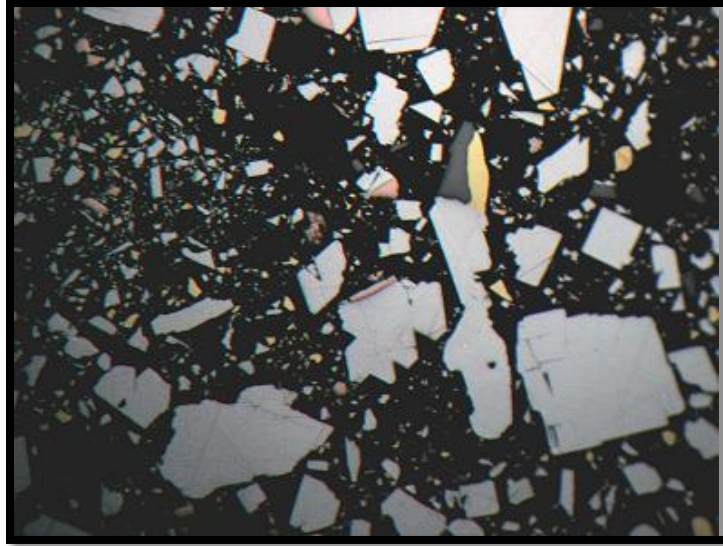


Figura 10. Superficie de la muestra pulida en donde se observan partículas libres de galena y asociadas a pirrotita y múltiples de esfalerita- calcopirita. Las partículas pequeñas corresponden a galena, calcopirita y en menor proporción a pirrotita. Fotografía de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 250 μm .

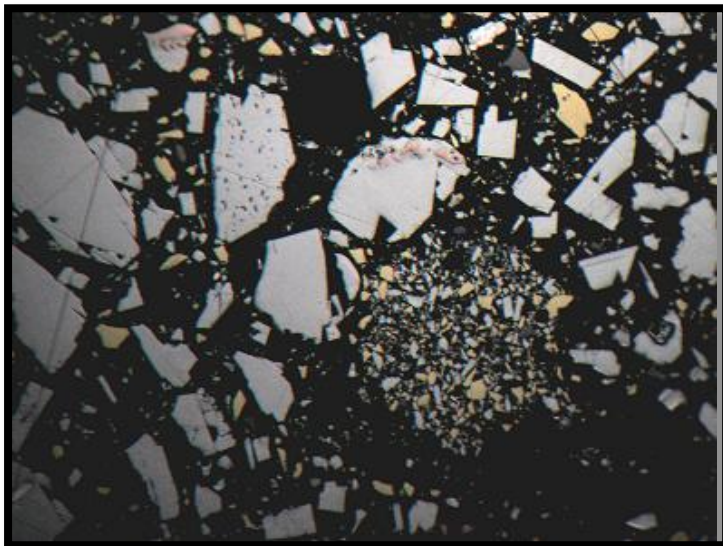


Figura 11. Superficie de la muestra pulida en donde se observan partículas de galena, calcopirita y escasa esfalerita, ésta última aumenta en el agregado mineral de menor tamaño, el cual consta de partículas libres de galena y calcopirita, aunque también se aprecian finos cristales de pirrotita y esfalerita. Fotografía de la muestra de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: _____ 50 μm .



Figura 12. Fotografía del concentrado de plomo antes de la tostación.

CAPÍTULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la lixiviación del concentrado de plomo con ácido acético fue necesario tostarlo para facilitar la reacción entre el óxido de plomo y el ácido acético y así formar acetato de plomo soluble.

Las variables e intervalos de variación se definieron considerando pruebas preliminares. Para las pruebas preliminares se utilizó el concentrado de plomo descrito en el capítulo IV, pero se tostó únicamente durante 4 horas a 800 °C, ver Figura 13; para la lixiviación se agregaron 0.3 gramos de calcina a 10 ml de ácido acético puro agitando a 200 rpm durante una hora. Se disolvió solo 17% de plomo, el cual se determinó por la diferencia de peso de la calcina y del residuo sólido de la lixiviación.

En una segunda prueba de lixiviación se agregó un gramo de la calcina a ácido al 10% y se agitó a 250 rpm durante 2.5 horas, se disolvió 20.8% de Pb. Se realizó una tercera prueba con la calcina remanente adherida a la cápsula de porcelana después de la tostación, se tomó 1g de mineral a - 200 mallas Tyler y se agregó a 22 mililitros de ácido al 10% agitando a 250 rpm durante 2.5 h, se disolvió 34.6% de plomo.

En una cuarta prueba se utilizó litargirio (PbO), ver figuras 14 a 19, se colocó 1 g en un matraz con 22 mililitros de ácido al 10% agitado 250 rpm durante 1 h, se disolvió 100 de litargirio. El pH de la solución aumentó de 2.5 (antes de la lixiviación) hasta llegar a 5 (después).

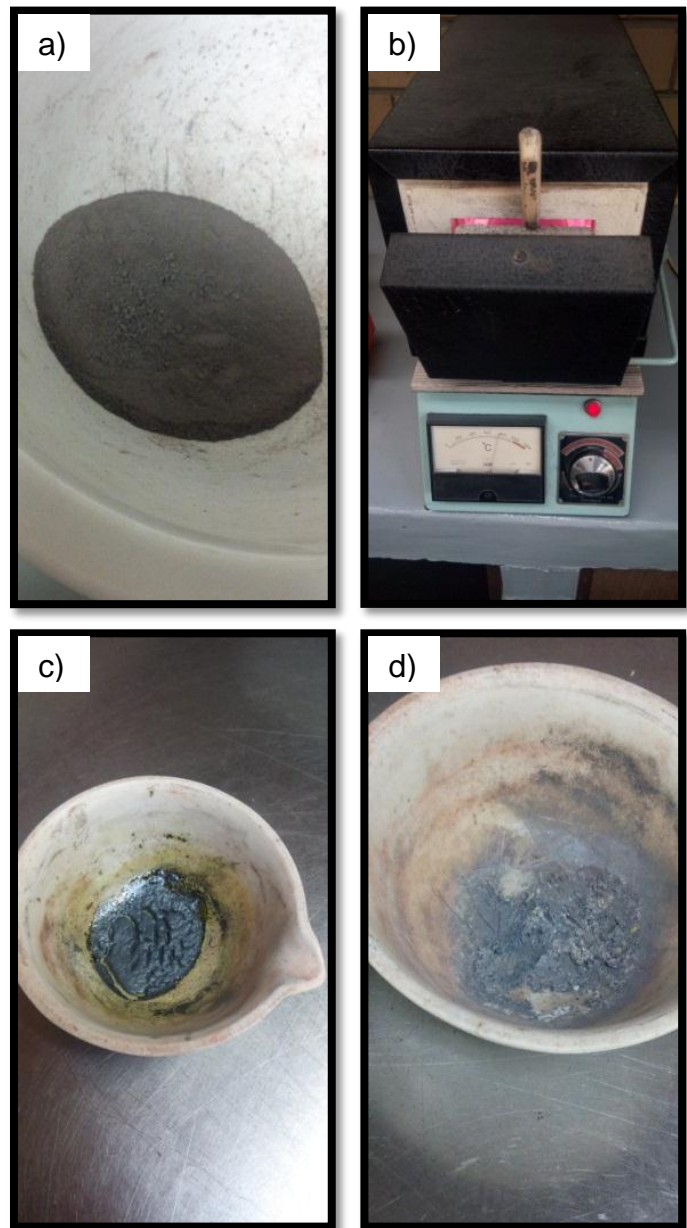


Figura 13. a) Concentrado de plomo antes de la tostación. b) Mufla para tostación del concentrado. c) Cápsula de porcelana con concentrado de plomo tostado por 4 horas. d) Cápsula de porcelana con calcina de plomo (tostación por 8 horas).



Figura 14. Peso de litargirio (PbO).



Figura 15. Medición de pH de la solución ácida.



Figura 16. Medición de pH de la solución después de lixiviar.



Figura 17. Matraz de solución después de lixiviar.

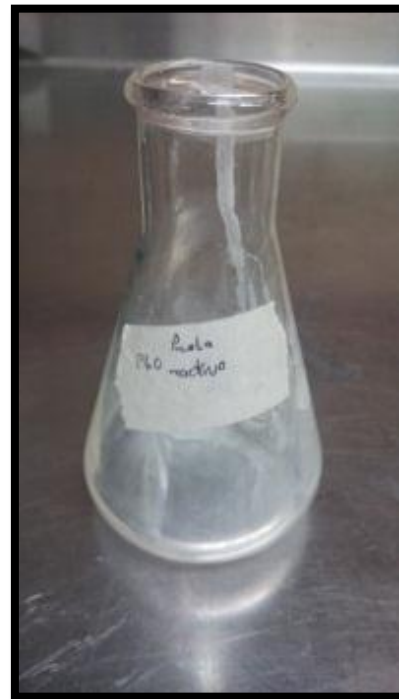


Figura 18. Matraz después de decantar.



Figura 19. Material para la lixiviación de litargirio.

Se realizó una quinta prueba con concentrado de plomo previamente tostado a 850 °C durante 8 h, se tomó 1 g de calcina y se agregó a 22 mililitros de ácido al 10%; se disolvió 50% del plomo.

Con base en las pruebas preliminares se determinó que para una mejor lixiviación se requería tostar el concentrado por más tiempo, se encontró que se requerían de 13 h. a 900 °C para una óptima conversión.

V.1. MATERIALES REQUERIDOS PARA LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

Calcina de plomo, como reactivo se utilizó ácido acético con 99.97% de pureza, ver Figura 20, y vinagre de alcohol de caña al 5% para preparar la solución con la concentración específica, se utilizó un equipo agitación con agitación variable y control de tiempo marca Lab Companion Model SK-300 Open-Air Shaker, ver Figura 21. Para las pruebas con variación en temperatura se utilizó un aparato baño maría con regulador de temperatura (Precision Scientific / Thelco Water Bath Model 83 Cat) Ver Figura 22.



Figura 20. Ácido acético 99.97 %.



Figura 21. Aparato para agitación.



Figura 22. Aparato para baño maría con regulador de temperatura.

V.2. DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES

Las variables estudiadas fueron la concentración de ácido, velocidad de agitación, temperatura, granulometría y grado de dilución de pulpa. Se seleccionó una prueba estándar con las condiciones que se muestran en la Tabla V.

Tabla V. Condiciones de la prueba estándar.

1	Concentración de ácido acético	10%
2	Granulometría	-100#
3	Temperatura	25 °C
4	Velocidad de agitación	250 rpm
5	Grado de dilución pulpa	1 g / 22 ml

Para cada parámetro se seleccionaron 3 valores manteniendo constantes los de las demás variables para observar el efecto del mismo en la lixiviación.

Para la concentración de ácido los valores fueron 10, 15 y 20%, para la temperatura 25, 35 y 45 °C, la granulometría -50, -100 y -150 #, la velocidad de agitación 50, 150 y 250 rpm; y la dilución de pulpa 1/4, 1/11 y 1 g/22 ml, ver Tabla VI.

Tabla VI. Valores de las variables estudiadas.

Variable	Valores		
Concentración CH ₃ COOH (%)	10	15	20
Granulometría (#)	-50	-100	-150
Temperatura (°C)	25	35	45
Velocidad de agitación (rpm)	50	150	250
Grado de dilución (g/ml)	1 en 4	1 en 11	1 en 22

Para no alterar la composición de la solución-calcina por medio de la toma de muestras y determinar la variación correcta de la lixiviación en el tiempo, en cada prueba se utilizaron seis matraces bajo las mismas condiciones, cada hora se detuvo la lixiviación y retiró uno hasta completar seis.

V.3. PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

1. Se tostaron 74 g de concentrado, la calcina obtenida se redujo de tamaño con mortero de porcelana hasta -50 #, se tomaron seis gramos para una prueba, los 68 g restantes se redujeron a -100 # y, de estos se tomaron seis gramos, para llevarlos a -150 # (para otra prueba de variación de tamaño), con los 62 g a -100 # se realizaron la mayor parte de las pruebas para la determinación de los parámetros de lixiviación ácida.

2. Se colocó 1 g de calcina en cada uno de seis matraces y se agregó ácido acético, con la concentración correspondiente a cada prueba, se tapó para evitar que se volatilizaran los gases y se agitó a una velocidad preestablecida.

3. Al transcurrir cada hora se retiraba un matraz del agitador mecánico, por lo que antes de la primera hora había seis matraces en agitación, a la segunda cinco matraces, a la tercera cuatro matraces y así sucesivamente; logrando tener la información de la velocidad de lixiviación bajo los parámetros de cada prueba.

4. Una vez que el matraz se retiraba del agitador mecánico, se procedía a dejarlo reposar durante 24 horas para asentar los sólidos y posteriormente decantarlos.

5. Después de separar el residuo sólido de la solución se secaba y pesaba y, por diferencia con el gramo de calcina, que inicialmente se colocó en el matraz, se determinó la cantidad lixiviada.



Figura 23. Peso de concentrado para tostar.



Figura 24. Tamiz Tyler.



Figura 25. Peso de calcina.

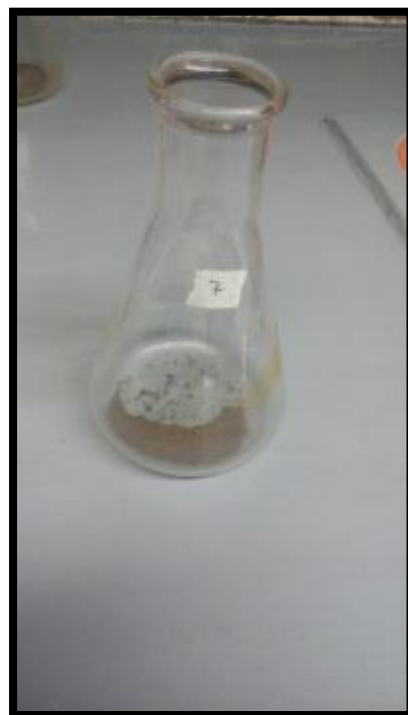


Figura 26. Matraz con 1 g de calcina.



Figura 27. Adición de solución ácida a la calcina.



Figura 28. Seis matraces sobre el agitador para iniciar una prueba.



Figura 29. Asentamiento del sólido para decantarlo.



Figura 30. Frascos con lixiviado y matraces con sólido residual.



Figura 31. Pesada de residuo sólido.

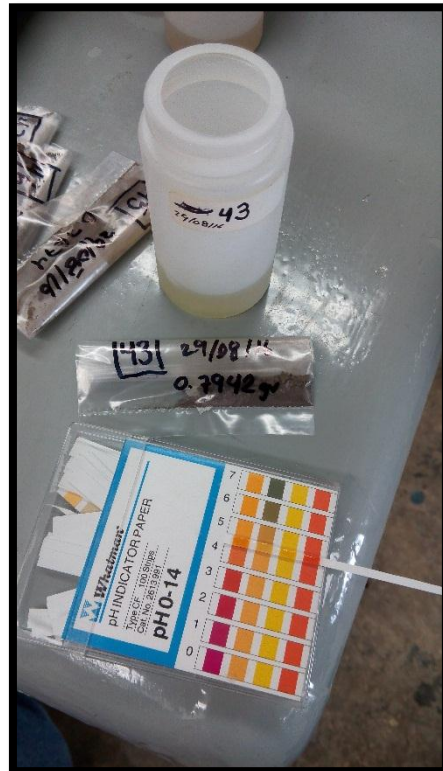
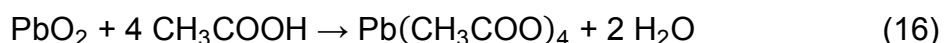


Figura 32. Recipiente con lixiviado, bolsa con el residuo sólido y medición de pH de solución.

CAPÍTULO VI. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para cada prueba se midió el pH de la solución antes y después de la lixiviación, se obtuvieron valores entre 2 y 4 respectivamente, lo cual representa un consumo aproximado al estequiométrico, considerando la reacción (15).

Se trata de una reacción ácido-base en la que se produce sal y agua, podría estar presente PbO_2 en cuyo caso tendría lugar la reacción (16), la cual demanda mayor proporción de ácido acético, esto es menos probable por la forma de llevar a cabo la tostación del concentrado la cual, si bien tardó mucho tiempo (13 horas), no se forzó aire a través de la galena en proceso de tostación.



VI.1 PRUEBA ESTÁNDAR

A partir de la prueba estándar se observa una eficiente lixiviación del ácido acético sobre la calcina de plomo, en cada una de las seis muestras se lixivió más del 80% del plomo. Se observa en la Figura 33 una tendencia asintótica en la cual se disuelve cerca de 85 % en la primera hora, por lo que queda solo 15 % de plomo en la calcina de cada recipiente restante, de allí el comportamiento observado en la curva de la Figura y en todas las demás curvas de las pruebas restantes, con excepción de una de la gráfica de la Figura 38, en la que se observa baja intensidad en la lixiviación de la calcina debido a la escasez del ácido.

VI.2 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO

En la Figura 35 se presentan en forma gráfica los resultados del porcentaje de lixiviación de plomo respecto al tiempo, al variar la concentración de ácido acético, después de la primera hora el cambio es mínimo, e independiente de las tres concentraciones estudiadas, se observan porcentajes de lixiviación muy parecidos; aunque con ácido al 15% se obtuvo el mejor resultado, lo cual aparenta una posible concentración óptima. A la mayor concentración de ácido acético 20 % se aprecia un máximo en el porcentaje de Pb lixiviado a las cuatro horas, pero es inferior al de la concentración de ácido al 15 %. Después de las cuatro horas la recuperación de plomo permanece constante, a cualquier concentración de ácido debido a que sólo existe menos de 10 % de PbO en el residuo.

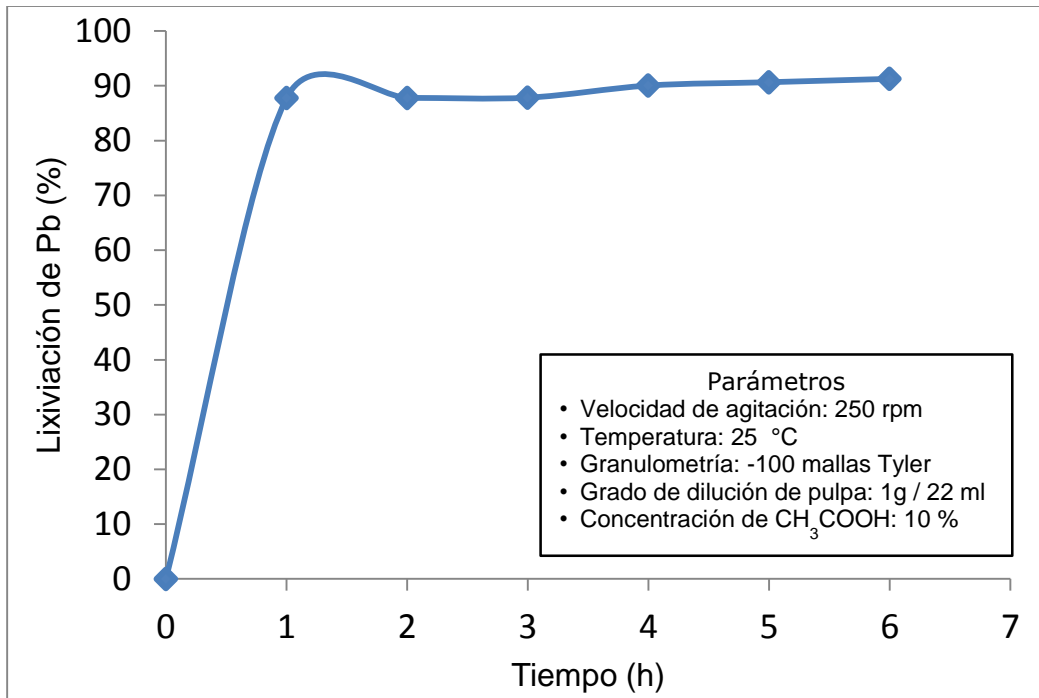


Figura 33. Prueba estándar de lixiviación de PbO

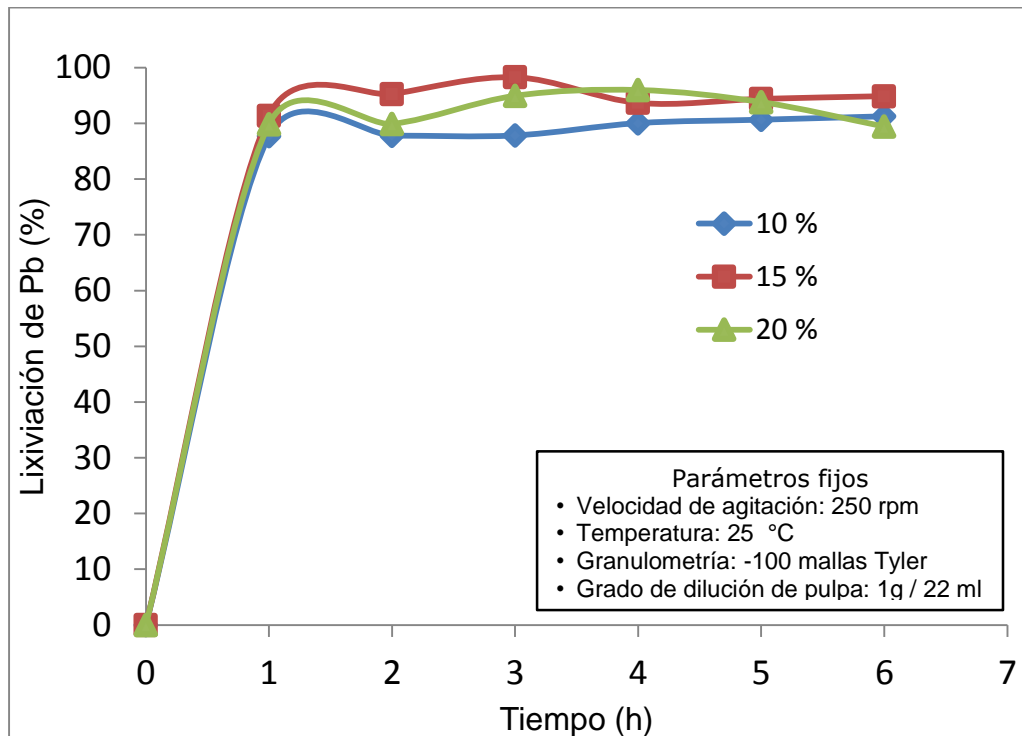


Figura 34. Efecto de la concentración de ácido acético en la intensidad de lixiviación de PbO.

VI.3 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Según se observa en la Figura 35 en la que se muestra el porcentaje de lixiviación de plomo al variar el grado de agitación, la recuperación de plomo es totalmente independiente del nivel de agitación durante todo el tiempo de prueba, esto se debe a que la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de los reactantes PbO-ácido acético y por tanto de orden cero, además el control debe ser superficial.

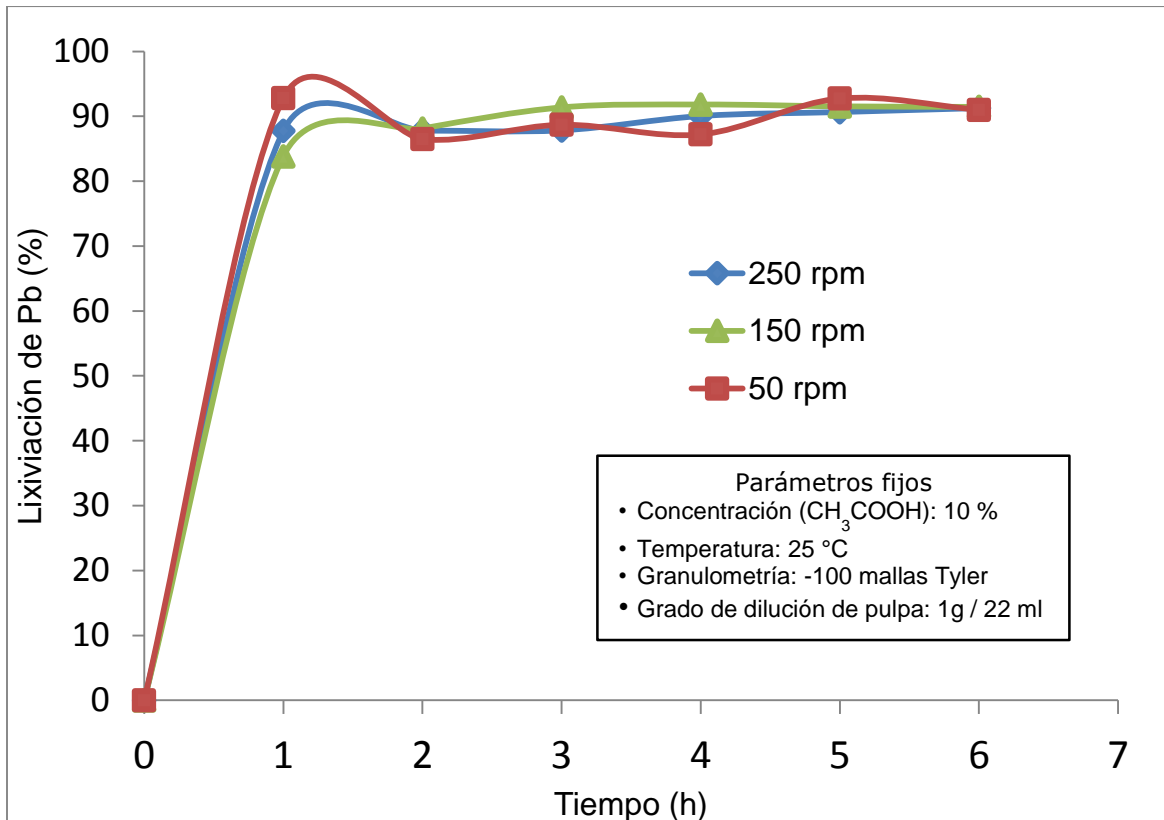


Figura 35. Efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de PbO.

VI.4 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

La Figura 36 muestra la influencia de la temperatura sobre la intensidad de lixiviación de PbO con ácido acético, puede observarse que las curvas de la gráfica son muy similares en el intervalo estudiado de 25 a 45 °C, en todo el tiempo de experimento, por lo que el cambio de temperatura no altera la velocidad de lixiviación, pero sí debe alterar a la energía de activación, lo cual podría provocar un cambio en el mecanismo de reacción.

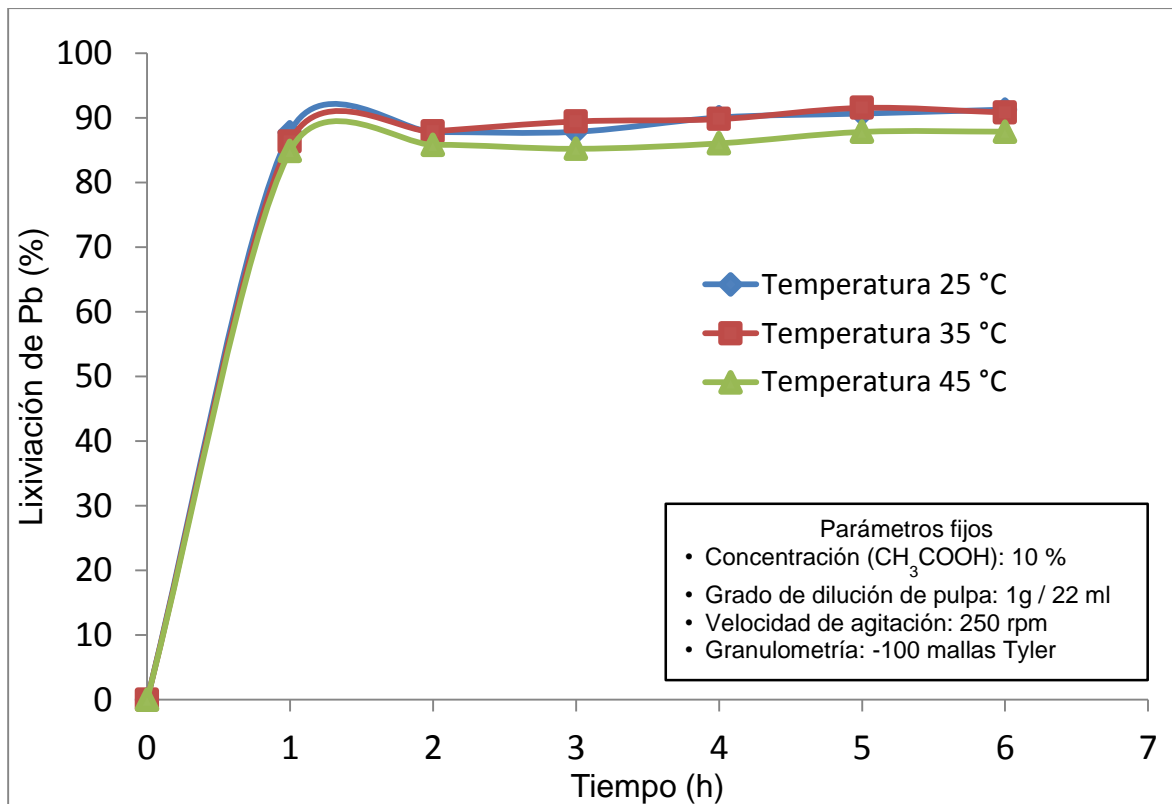


Figura 36. Efecto de la temperatura en la lixiviación de PbO.

VI.5 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DE LA GRANULOMETRÍA

A partir de los resultados de la lixiviación de Pb en función de la granulometría, ver la Figura 37 se observa una ligera diferencia en la recuperación al tamaño más fino (-150 #) por la mayor superficie específica de reacción, lo cual está de acuerdo con el mecanismo de control químico o superficial comentado para la Figura 35. Es probable que a este tamaño fino el óxido de plomo esté completamente expuesto, no obstante que la liberación del plomo ya existe a -50 # y que debido a la propia tostación el plomo se hace más reactivo.

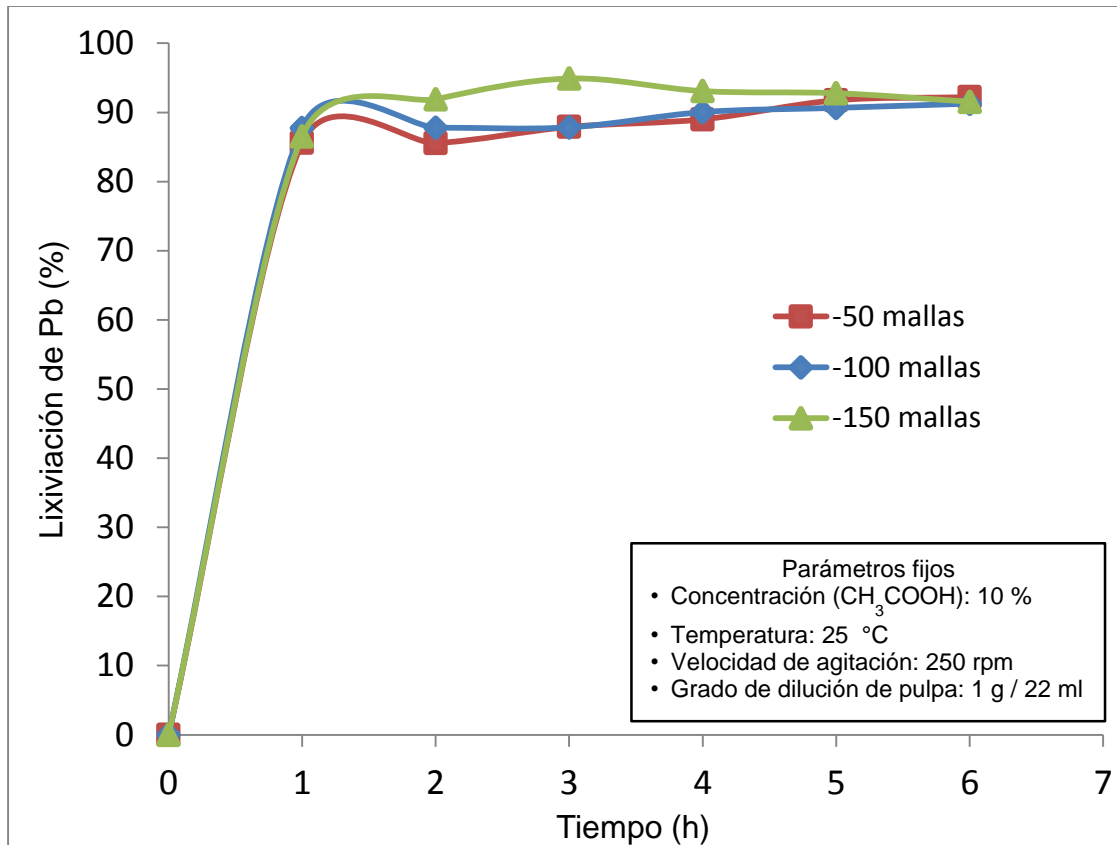


Figura 37. Efecto de la granulometría en la lixiviación de PbO.

VI.6 ANÁLISIS DE LA LIXIVIACIÓN DE PLOMO EN FUNCIÓN DEL GRADO DE DILUCIÓN DE PULPA

En la Figura 38 se muestran los resultados de la lixiviación ácida de Pb, puede observarse que la velocidad de lixiviación de plomo es más alta a mayor dilución de la pulpa, debido a que existe más proporción de ácido/mineral. Con la pulpa más concentrada a medida que la reacción procede se reduce considerablemente el ácido de la pulpa tal como se observa con la relación de 1 g de calcina / 22 ml de solución ácida, esto no sucedería si el ácido se repone a medida que la reacción tiene lugar.

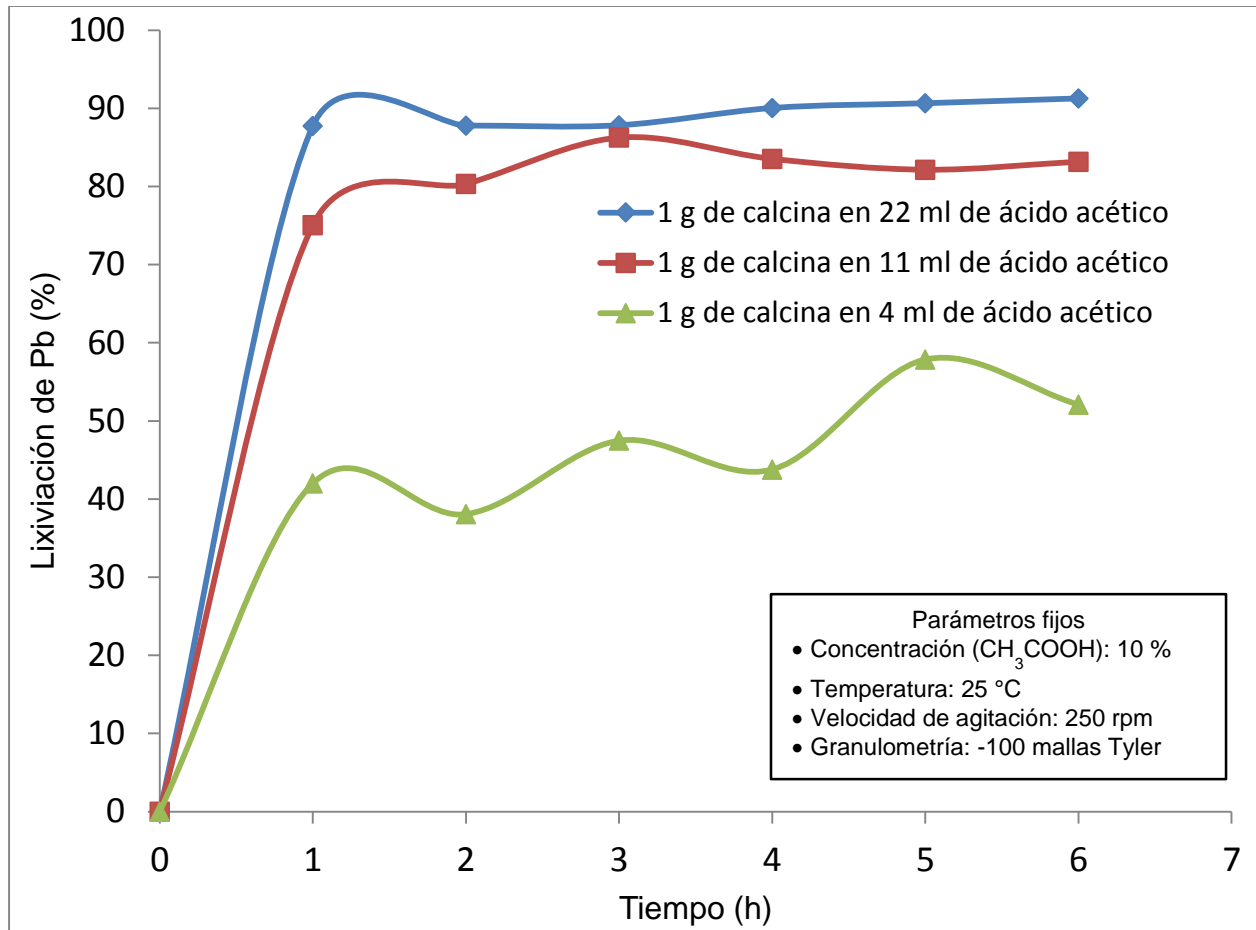


Figura 38. Efecto de la dilución de pulpa en la lixiviación de PbO.

VI.7. ANÁLISIS GENERAL

La reacción es espontánea por la selectividad y afinidad del ácido acético con el plomo y por ser del tipo de neutralización, no se descarta que otras especies presentes en la calcina se disuelvan, aunque existen en menor cantidad en relación al óxido de plomo, no se realizó un seguimiento de estas. Para 9 de las 11 pruebas se obtuvieron recuperaciones > a 80 % desde la primera hora de lixiviación, en la Tabla VII se muestran cuantitativamente los resultados de las diferentes pruebas de lixiviación de Pb, resaltan los valores máximos y mínimos de la recuperación, según el tiempo y condiciones de experimentación. En la Figura 39 se propone un diagrama de un posible proceso de lixiviación de PbO con ácido acético a mayor escala.

Tabla VII. Resultados tabulados de las pruebas de lixiviación de Pb en porcentaje. Los valores mínimo y máximo se muestran en color rojo.

		Prueba estándar	Granulometría		Temperatura		Dilución de pulpa		Vel. De agitación		Conc. CH ₃ COOH	
			-50#	-150#	35 °C	45 °C	1:4 (g)	1:11 (g)	50 rpm	150 rpm	15%	20%
Tiempo (h)	1	88%	86%	87%	86%	85%	42%	75%	93%	84%	91%	90%
	2	88%	86%	92%	88%	86%	38%	80%	86%	88%	95%	90%
	3	88%	88%	95%	89%	85%	47%	86%	89%	91%	98%	95%
	4	90%	89%	93%	90%	86%	44%	84%	87%	92%	94%	96%
	5	91%	92%	93%	92%	88%	58%	82%	93%	92%	94%	94%
	6	91%	92%	92%	91%	88%	52%	83%	91%	91%	95%	89%

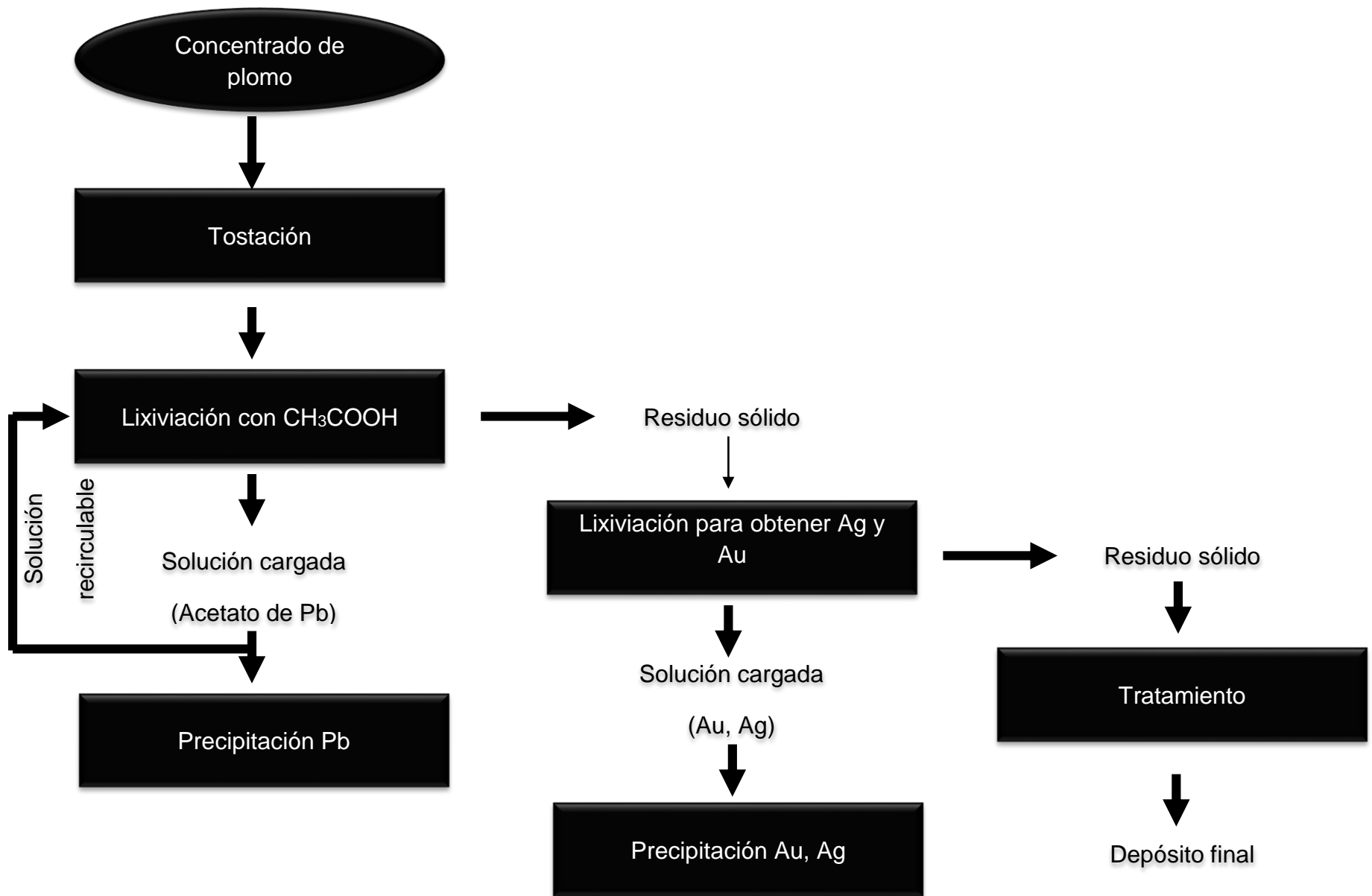


Figura 39. Diagrama de un posible proceso de lixiviación de plomo con ácido acético

CONCLUSIONES

1. Es posible lixiviar con ácido acético plomo desde un concentrado de flotación, siempre que se someta a una previa tostación, o bien desde minerales oxidados.
2. Este tipo de lixiviación puede ser útil para minerales de plomo que no se concentran por flotación.
3. Para lograr una óptima lixiviación es necesaria una tostación eficiente.
4. El reactivo ácido acético resultaría ser un buen lixiviante por ser: orgánico, manejable, económico, selectivo y regenerable.
5. La superficie del mineral controla la disolución, por lo que se recomienda liberarlo.
6. Las variables que produjeron mejores resultados en la lixiviación de plomo son la concentración de ácido acético y la granulometría.
7. Los parámetros con los que se llevó a cabo la mejor lixiviación de Pb (98 %) fueron:
 - a. Concentración de ácido acético de 15 %.
 - b. Dilución de pulpa 1 g de calcina en 22 ml de ácido acético.
 - c. Temperatura 25 °C
 - d. Velocidad de agitación 250 rpm.
 - e. Granulometría -100 mallas Tyler.
8. El método que se aborda en esta investigación es una alternativa limpia, sencilla y económica para tratar los concentrados de plomo.

RECOMENDACIONES

1. Para trabajos posteriores pueden evaluarse granulometrías mayores, en mineral o concentrado de plomo, tratando de disminuir el posible costo operativo de la conminución del material. Además podría estudiarse la lixiviación de plomo desde mineral run of mine tostado.
2. Es necesario realizar estudios fisicoquímicos con el propósito de analizar la influencia de otras magnitudes de las variables estudiadas para determinar con mayor precisión el espectro del mecanismo de control y del grado y tipo de complejación.
3. Para recuperar el plomo de la solución ácida, se deben estudiar diferentes operaciones, como la cristalización (seguida por el calentamiento del acetato de plomo buscando la reducción del plomo), precipitación química, cementación o reducción electrolítica. La operación propuesta podría incluir la regeneración del ácido acético
4. El residuo sólido también debe tratarse para recuperar componentes metálicos de valor; la operación se facilita porque al disolverse el plomo desde la calcina, se incrementa la ley de las especies residuales y podría seguirse un camino piro y/o hidrometalúrgico para recuperar los componentes de valor y de paso separar los contaminantes.

REFERENCIAS

- [aflam], H. C. (21 de enero de 2014). *Usos del plomo*. Obtenido de <https://www.youtube.com/watch?v=ZILAZBQhCDM>
- Aguilar, G., González, M., & Morales, A. (1997). *Lixiviación de galena con cloruro férrico para la obtención de plomo*. Ciudad de México: UAM.
- Alvarado, L., Alonso, A., & Lapidus, G. (2012). *Recuperación de plomo a partir de materiales de desecho provenientes de análisis de materiales por vía seca*. Ciudad de México: XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva (UAM).
- Cibrian, M. G., & Olivares, J. (2016). *Proceso de fundición del plomo*. Recuperado el 25 de septiembre de 2016, de <http://www.materialesdeaprendizaje.com.mx/archivos/quimica/Proceso%20de%20fundicion%20del%20plomo.html>
- González, J., & Peters, E. (1991). *The refining of lead by the Betts process*. Journal of applied electrochemistry.
- Márquez, J., & Ruíz, J. (2003). Estudio de lixiviación de óxidos de plomo empleando ácido acético a partir de desechos de un laboratorio de ensayo al fuego. *Memoria Convención Internacional de Minería, Tomo 1, No 25* (pp. 635-642). Acapulco: AIMMGM.
- Miguel, M., García, J., Ornelas, J., & Contreras, G. (2016). *Cementación de plomo y zinc con aluminio en solución alcalina*. Ciudad de México: UNAM.
- Morral, J., Jimeno, E., & Molera, P. (1982). *Metalurgia general*. Barcelona: Reverté.
- Park, H., Jung, K., Díaz, R., & Yoo, K. (2013). Leaching Behavior of Copper, Zinc and Lead from Contaminated Soil with citric acid. *Materials Transactions*, 1220-1223.
- Pashkov, G., Mikhlina, E., Kholmogorov, A., & Mikhlin, Y. (2002). *Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid*. *Hidrometallurgy* 63. Krasnoyarsk: Institute of Chemistry and Chemical Technology of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.
- Paz, J. (2015). *Lixiviación a presión de un concentrado de plomo con ácido nítrico a 130 °C*. Ciudad de México: ESIQIE-IPN.
- Penso, R. (2009). *Lixiviación de residuos que contienen ZnO y PbO recreando metabolitos fúngicos con ácido tartárico*. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar.

- SGM. (2016). *Anuario estadístico de la minería Mexicana 2015*. Recuperado el septiembre de 2016, de http://www.sgm.gob.mx/productos/pdf/Anuario_2015_Edicion_2016.pdf
- SGM. (2016). *Precios mínimos, promedios y máximos*. Recuperado el octubre de 2016, de Sitio web del SGM: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales/precios-histor-minmax.html>
- SGM. (s.f.). *Estadísticas y estudios del sector, targets mineros*. Recuperado el septiembre de 2016, de http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5472/Miner_a-Estad_sticas_y_estudios_del_sector-targets_mineros_0713.pdf
- Specht, E., & Witt, H. (1940). *Tratado general de Metalurgia*. Barcelona: Sintés.
- Stellman, J., & McCann, M. (1998). *Enciclopedia de seguridad y salud en el trabajo, fundición y afinado del cobre, plomo y zinc*. Recuperado el septiembre de 2016, de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/82.pdf>
- Villar, R. (2009). *Lixiviación alcalina con hidróxido de sodio de un sulfuro Pb-Zn parcialmente oxidado y recuperación de los valores metálicos por cementación con aluminio*. Ciudad de México: FI-UNAM.
- Zárate, R. (2010). *Lixiviación de un concentrado de plata-plomo usando como agente oxidante NaNO₃ a 130 °C*. Ciudad de México: ESIQIE-IPN.