



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“RECUPERACIÓN DE Au, Ag Y Cu DE  
RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN DE UN  
CONCENTRADO DE PbO CON ÁCIDO  
ACÉTICO”**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA**

**P R E S E N T A**

EDUARDO SANTIAGO LUCAS

**DIRECTOR DE TESIS**

M. EN C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018**



# Índice General

---

Índice General.....	I
Índice de Diagramas.....	IV
Índice de Figuras .....	IV
Índice de Fotografías.....	V
Índice de Gráficas.....	VI
Índice de Tablas .....	VII
RESUMEN .....	1
ABSTRACT.....	2
Introducción.....	3
Justificación.....	5
Objetivos.....	7
Objetivo general .....	8
Objetivos específicos .....	8
Capítulo 1.- Separación pirometalúrgica de Au, Ag y Cu del Pb de obra .....	9
1.1 Obtención del plomo vía pirometalúrgica .....	10
1.1.1 Concentrados de Plomo.....	10
1.1.2 Tostación-Sinterización .....	13
1.1.3 Fusión-Reducción .....	16
1.2 Plomo Bullión o de Obra .....	20
1.3 Productos secundarios del Pb de Obra.....	20
1.3.1 Oro .....	20
1.3.2 Plata .....	21
1.3.3 Cobre.....	21
1.4 Refinación de Pb de Obra por vía pirometalúrgica .....	21
1.4.1 Descubrado .....	24
1.4.2 Ablandamiento.....	26
1.4.3 Desbismutado .....	28
1.4.4 Desplatado .....	29
1.4.5 Descincado .....	30

1.5 Afino de los productos secundarios del tratamiento de plomo .....	32
1.5.1 Tratamiento de dross y mata de cobre.....	32
1.5.2 Tratamiento de costras y cristales de plata-oro .....	32
Capítulo 2: “Lixiviación del concentrado de PbO por medio de ácido acético” .....	36
2.1 Tratamientos hidrometalúrgicos; lixiviación.....	37
2.2 Antecedentes de los tratamientos hidrometalúrgicos del plomo .....	39
2.2.1 Lixiviación de Pb con cloruro férrico.....	39
2.2.2 Lixiviación de Pb con ácido clorhídrico .....	40
2.2.3 Lixiviación de Pb con ácido nítrico .....	40
2.2.3 Lixiviación de Pb con hidróxido de sodio .....	40
2.3 Lixiviación con ácido acético como alternativa para el tratamiento de concentrados de Pb. ....	41
Capítulo 3.- Características de los residuos de la lixiviación ácida del concentrado de PbO.....	49
Capítulo 4.- Separación de Au, Ag y Cu en base a las características del residuo de la lixiviación ácida..	54
4.1 Lixiviación de Cu con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
4.1.1 Proceso convencional de lixiviación de Cu .....	56
4.2 Cementación de Cu con Fe .....	59
4.3 Lixiviación con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de los residuos de la lixiviación ácida de Pb.....	61
4.4 Cementación de Cu con Fe de una solución rica producto de la lixiviación de los residuos .....	62
4.5 Concentración gravimétrica de Au y Ag.....	62
4.5.1 Mesa Wilfley .....	63
4.6 Lixiviación de Au y Ag con NaCN .....	64
4.6.1 Proceso convencional de lixiviación de Au y Ag.....	64
4.7 Cementación de Au y Ag con Al .....	65
4.8 Concentración gravimétrica de los residuos.....	68
4.9 Lixiviación con NaCN de los residuos de la lixiviación ácida de Pb .....	68
4.10 Cementación de Au y Ag con Al de una solución rica producto de la lixiviación de los residuos.	69
Capítulo 5.- Desarrollo Experimental.....	70
5.1 Tostación de Concentrado de Pb .....	71
5.2 Lixiviación con ácido acético del concentrado Pb.....	73
5.2.1 Materiales requeridos.....	73
5.2.2 Descripción de las variables .....	75
5.2.3 Procedimiento general de las pruebas preliminares de lixiviación .....	76
5.2.4 Procedimiento general de la prueba de lixiviación.....	76

5.3 Lixiviación con ácido sulfúrico de los residuos sólidos .....	79
5.3.1 Materiales requeridos.....	79
5.3.2 Descripción de las variables .....	80
5.3.3 Procedimiento general de la prueba preliminar de lixiviación .....	82
5.3.4 Procedimiento general de la prueba de lixiviación.....	82
5.4 Cementación de Cu desde una solución rica CuSO <sub>4</sub> .....	85
5.4.1 Materiales requeridos.....	85
5.4.2 Descripción de las variables .....	85
5.4.3 Procedimiento general de las pruebas de cementación.....	86
5.5 Lixiviación con NaCN de los residuos sólidos.....	87
5.5.1 Materiales requeridos.....	87
5.5.2 Descripción de las variables .....	89
5.5.3 Procedimiento general de las pruebas de lixiviación.....	90
5.6 Cementación de Au y Ag.....	92
5.6.1 Materiales requeridos.....	92
5.6.2 Descripción de las variables .....	93
5.6.3 Procedimiento general de las pruebas de cementación.....	94
Capítulo 6.- Representación gráfica y discusión de resultados. ....	96
6.1 Análisis de los resultados de la lixiviación de Pb con ácido acético.....	97
6.2 Análisis de los resultados de la lixiviación de los residuos con ácido sulfúrico .....	99
6.3 Análisis de resultados de la cementación de Cu desde una solución rica CuSO <sub>4</sub> .....	100
6.4 Análisis de los resultados de la lixiviación de los residuos sólidos con NaCN.....	101
Conclusiones .....	106
Recomendaciones.....	108
Referencias .....	109
Mesografía .....	111

## Índice de Diagramas

---

Diagrama 1. Proceso pirometalúrgico convencional del plomo .....	10
Diagrama 2. Circuito de flotación Pb-Cu Minera Tizapa .....	12
Diagrama 3. Circuito de flotación Zn Minera Tizapa.....	12
Diagrama 4. Secuencia del proceso pirometalúrgico para la obtención de plomo de obra.....	19
Diagrama 5. Secuencia del proceso pirometalúrgico del refinado de plomo de obra.....	23
Diagrama 6. Proceso propuesto para la obtención de plomo a partir de una solución de acetato .....	48
Diagrama 7. Proceso propuesto para el tratamiento de los residuos de la lixiviación ácida de Pb .....	105

## Índice de Figuras

---

Figura 1. Diagrama de Kellogg para el sistema Pb-O-S .....	13
Figura 2. Máquina de tostación-sinterización Dwight-Lloyd .....	15
Figura 3. Alto horno de fusión-reducción de plomo .....	17
Figura 4. Paila típica usada en la refinación de plomo.....	24
Figura 5. Comportamiento de los sulfuros de cobre y plomo durante la formación de mata .....	26
Figura 6. Paila utilizada durante el proceso Harris .....	28
Figura 7. Proceso de desplatado: retiro de la costra intermetálica .....	30
Figura 8. Paila al vacío utilizada en el proceso de descincado.....	31
Figura 9. Prensa utilizada en el proceso de eliminación de plomo de las costras de oro-plata .....	33
Figura 10. Esquema de un horno de retorta utilizado en el proceso de destilado de zinc.....	33
Figura 11. Esquema del proceso de copelación de oro y plata.....	34
Figura 12. Esquema de un sistema de lixiviación de cobre en superficie tipo terrero .....	56
Figura 13. Vista aérea de un sistema de lixiviación de cobre en superficie tipo pila.....	57
Figura 14. Tanques de lixiviación dinámica (en agitación).....	58
Figura 15. Cementación de cobre en canaletas .....	60
Figura 16. Esquema de un cono rotatorio para la cementación de cobre.....	60
Figura 17. Esquema del comportamiento idealizado de las partículas según su tamaño en la mesa Wilfley .....	63
Figura 18. Esquema del comportamiento de la velocidad de las partículas según su tamaño; las partículas más densas viajan a una menor velocidad que las de menor densidad .....	63
Figura 19. Diagramas de Pourbaix para la especie Al en una solución cianurada acuosa a concentraciones de: Al(I) variable y NaCN = 0.24 M.....	67

# Índice de Fotografías

---

Fotografía 1. Superficie pulida de la muestra.....	52
Fotografía 2. Superficie pulida de la muestra.....	52
Fotografía 3. Superficie del residuo de la lixiviación ácida de Pb.....	53
Fotografía 4. Superficie del residuo de la lixiviación ácida de Pb.....	53
Fotografía 5. Superficie del residuo de la lixiviación ácida de Pb.....	53
Fotografía 6. Superficie del residuo posterior a la lixiviación con ácido sulfúrico.....	53
Fotografía 7. Mufla eléctrica utilizada durante la experimentación.....	71
Fotografía 8. Tostación del concentrado de plomo.....	71
Fotografía 9. Crisol de barro con muestra del concentrado de Pb.....	72
Fotografía 10. Concentrado de Pb posterior a la tostación.....	72
Fotografía 11. Proceso de tostación a 900°C suministrando aire.....	72
Fotografía 12. Concentrado tostado de plomo.....	73
Fotografía 13. Ácido acético en forma de reactivo y de vinagre.....	73
Fotografía 14. Agitador magnético Corning PC-353.....	74
Fotografía 15. Mesa de rodillos y recipiente de plástico.....	74
Fotografía 16. Balanza analítica AND HR200.....	74
Fotografía 17. Bomba de filtrado al vacío de 1HP.....	74
Fotografía 18. Material de vidrio: Probeta, vaso de precipitado y matraz Erlenmeyer.....	75
Fotografía 19. Material de seguridad: Guantes, gafas y cubre boca.....	75
Fotografía 20. Pesado de la muestra de concentrado tostado.....	77
Fotografía 21. Lixiviación de la muestra en ácido acético (prueba preliminar).....	77
Fotografía 22. Filtración de la solución cargada de acetato de plomo.....	77
Fotografía 23. Solución cargada de plomo (prueba preliminar).....	77
Fotografía 24. Pesado del residuo sólido de la lixiviación ácida (prueba preliminar).....	78
Fotografía 25. Puesta en marcha de la prueba final de lixiviación.....	78
Fotografía 26. Filtrado al vacío de la solución de lixiviación.....	78
Fotografía 27. Solución cargada de plomo (prueba final).....	78
Fotografía 28. Pesado del residuo sólido de la lixiviación ácida de Pb (prueba final).....	78
Fotografía 29. Residuo sólido de la lixiviación de Pb.....	79
Fotografía 30. Ácido sulfúrico al 99.97%.....	79
Fotografía 31. Pesado de la muestra a utilizar (prueba preliminar).....	83
Fotografía 32. Lixiviación de la muestra con ácido sulfúrico (prueba preliminar).....	83
Fotografía 33. Pesado del residuo de la lixiviación con ácido sulfúrico.....	83
Fotografía 34. Preparación de la solución lixivante (prueba final).....	83
Fotografía 35. Puesta en marcha de la prueba final de lixiviación con ácido sulfúrico.....	84
Fotografía 36. Filtración al vacío de la solución lixivante de cobre.....	84
Fotografía 37. Solución cargada de cobre (prueba final).....	84
Fotografía 38. Pesado del residuo sólido de la lixiviación de cobre con ácido sulfúrico.....	84
Fotografía 39. Cementación de cobre con hierro.....	86
Fotografía 40. Filtración al vacío del cemento de cobre.....	86
Fotografía 41. Superficie de un clavo de hierro con cobre cementado en ella.....	86

Fotografía 42. Pesado del cobre cementado .....	87
Fotografía 43. Solución residuo de la cementación de cobre.....	87
Fotografía 44. Cianuro de Sodio en forma granular .....	88
Fotografía 45. Aparato de agitación Lab Companion Model SK-300 Open-Air Shaker.....	88
Fotografía 46. Mesa de concentración gravimétrica Wilfley .....	88
Fotografía 47. Tacómetro, inclinómetro y cronómetro.....	88
Fotografía 48. Puesta en marcha de las pruebas de concentración gravimétrica.....	91
Fotografía 49. Fracciones obtenidas de la concentración gravimétrica .....	91
Fotografía 50. Matrices con las soluciones al 0.6% de NaCN .....	91
Fotografía 51. Medición del pH 11 de las soluciones de lixiviación.....	91
Fotografía 52. Puesta en marcha de la lixiviación dinámica de oro y plata con NaCN.....	92
Fotografía 53. Soluciones cargadas de oro y plata .....	92
Fotografía 54. Granalla de aluminio .....	93
Fotografía 55. Hidróxido de sodio .....	93
Fotografía 56. Microscopio Zess steREO Discovery V8 conectado a equipo de computo.....	93
Fotografía 57. Medición del pH 14 del proceso de cementación .....	94
Fotografía 58. Precipitación del cemento de oro y plata.....	94
Fotografía 59. Pesado de la plata cementada .....	95
Fotografía 60. Cemento de plata y oro al ser filtrados .....	95
Fotografía 61. Superficie del cemento de plata obtenido. ....	95

## Índice de Gráficas

---

Gráfica 1. Relaciones de fase del sistema Pb-O-S con aire como oxidante y una presión parcial de SO <sub>2</sub> de 0.2 atm. ....	14
Gráfica 2. Relaciones de fases Pb-Cu según la temperatura.....	25
Gráfica 3. Efecto de la concentración de ácido acético en la intensidad de lixiviación de PbO .....	43
Gráfica 4. Efecto de la granulometría en la lixiviación de PbO .....	43
Gráfica 5. Selección del método de lixiviación al comparar tamaño de partícula vs ley mineral.....	61
Gráfica 6. Disolución de plomo pruebas preliminares de lixiviación .....	97
Gráfica 7. Comparativa de la disolución de plomo entre pruebas preliminares y prueba final de lixiviación de plomo .....	98
Gráfica 8. Comparativa de la distribución porcentual de las fracciones obtenidas en las pruebas gravimétricas .....	102
Gráfica 9. Comparativa de la recuperación de plata porcentualmente de las diferentes fracciones obtenidas en las pruebas gravimétricas .....	104



# Índice de Tablas

---

Tabla 1. Principales menas de plomo y su composición.....	11
Tabla 2. Impurezas más comunes del plomo de obra .....	20
Tabla 3. Punto de fusión de los diferentes compuestos intermetálicos entre la plata y zinc .....	29
Tabla 4. Comparación entre la pirometalurgia e hidrometalurgia .....	38
Tabla 5. Resultados de las pruebas de lixiviación de Pb. Valores mínimo y máximo remarcados en rojo. .....	44
Tabla 6. Recuperaciones de precipitación de $Pb(OH)_2$ desde una solución de acetato en medio alcalino (magnitudes de la prueba estándar).....	46
Tabla 7. Recuperaciones de pruebas de cementación con Al para la obtención de Pb metálico desde solución de acetato de plomo en medio alcalino (*parámetros de la prueba estándar).....	46
Tabla 8. Reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo.....	50
Tabla 9. Porcentaje de cada elemento presente en el concentrado (elementos mayores).....	50
Tabla 10. Porcentaje de elementos menores presentes en el concentrado .....	51
Tabla 11. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica.....	51
Tabla 12. Reacciones de oxidación de los principales sulfuros contenidos en el concentrado.....	52
Tabla 13. Cinética de la lixiviación de cobre para diferentes especies .....	55
Tabla 14. Serie electromotriz de los metales más importantes .....	65
Tabla 15. Selección de equipo de concentración gravimétrica según la granulometría del material.....	68
Tabla 16. Tratamiento de plata según su asociación mineral.....	69
Tabla 17. Condiciones ideales de tostación .....	71
Tabla 18. Condiciones de las pruebas preliminares de lixiviación con ácido acético .....	75
Tabla 19. Contenido de Cu en el material de cabeza.....	80
Tabla 20. Contenido de Fe en el material de cabeza .....	80
Tabla 21. Condiciones de la prueba preliminar de lixiviación de cobre .....	81
Tabla 22. Condiciones de la prueba final de lixiviación de cobre .....	82
Tabla 23. Condiciones de la prueba de cementación de cobre .....	85
Tabla 24. Contenido de plata en el material de cabeza.....	89
Tabla 25. Ley de plata en el residuo sólido .....	89
Tabla 26. Condiciones de las pruebas de concentración gravimétrica.....	89
Tabla 27. Condiciones para las pruebas de lixiviación con NaCN .....	90
Tabla 28. Condiciones de las pruebas de cementación de oro y plata.....	94
Tabla 29. Resultados de la lixiviación de plomo (pruebas preliminares).....	97
Tabla 30. Resultados de la prueba final de lixiviación de plomo .....	98
Tabla 31. Resultado de la prueba preliminar de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico.....	99
Tabla 32. Resultados de la prueba final de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico.....	99
Tabla 33. Resultados de las pruebas de cementación de cobre.....	100
Tabla 34. Resultados de las pruebas de concentración gravimétrica; distribución de fracciones .....	101
Tabla 35. Resultados de la recuperación de plata de las pruebas con y sin concentración gravimétrica .....	103
Tabla 36. Comparativa de la recuperación y aumento de ley entre las pruebas gravimétricas.....	104

# RESUMEN

---

El presente trabajo parte de la necesidad de integrar un proceso hidrometalúrgico para la extracción de plomo y sus subproductos desde un concentrado de sulfuro de plomo. La hidrometalurgia puede utilizarse para obtener plomo aprovechando la afinidad del ácido acético hacia el plomo, posteriormente puede ser precipitado en forma elemental por medio de la cementación.

García Villa **(2)** determinó los parámetros para lixiviar con ácido acético un concentrado de sulfuro de plomo previamente tostado, obteniendo una solución rica de plomo en forma de acetato de plomo y un residuo sólido que contiene el resto de valores. Por tal motivo se decidió desarrollar un plan de trabajo experimental a nivel laboratorio, con el objetivo de determinar los parámetros para recuperar el oro, plata y cobre del residuo.

Primero, se generaron los residuos necesarios para llevar a cabo la experimentación, para ello se lixivió con ácido acético un concentrado de plomo tostado obteniendo un 98% de disolución de plomo.

Posteriormente, se recuperó el cobre de los residuos utilizando ácido sulfúrico como agente lixivante y después se precipitó utilizando hierro como agente cementante, logrando recuperaciones cercanas al 98%.

Por último, se recuperó el oro y la plata de los residuos (con y sin concentración gravimétrica) utilizando cianuro de sodio como agente lixivante y posteriormente se precipitaron utilizando aluminio como agente cementante, logrando recuperaciones superiores al 90%.

## ABSTRACT

---

The present study starts from the need to integrate a hydrometallurgical process for the extraction of lead and its byproducts from a lead sulphide concentrate. Hydrometallurgy can be used to obtain lead taking advantage of the affinity of acetic acid to lead, then it can be precipitated in elemental form by means of cementation.

García Villa **(2)** determined the parameters to leach with acetic acid a concentrate of lead sulphide previously roasted, obtaining a rich solution of lead in the form of lead acetate and a solid residue containing the rest of the values. Therefore, it was decided to develop an experimental work plan at the laboratory level, with the objective of determining the parameters to recover gold, silver and copper from the residue.

First, the necessary residue was generated to carry out the experimentation, for which a concentrated toasted lead was leached with acetic acid, obtaining a 98% lead solution.

Subsequently, copper was recovered from the residue using sulfuric acid as a leaching agent and then precipitated using iron as a cementing agent, achieving recoveries close to 98%.

Finally, gold and silver were recovered from the residue (with and without gravimetric concentration) using sodium cyanide as a leaching agent and subsequently precipitated using aluminum as a cementing agent, achieving recoveries of more than 90%.

## Introducción

---

Históricamente, el proceso de obtención y refinación del plomo se ha basado en el uso de la pirometalurgia, pocos han sido los cambios sufridos en el último siglo; los principios son los mismos. Aunque se han mejorado los sistemas de tostación y refinación, la etapa de fusión-reducción se basa en los altos hornos con el mismo principio de hace más de 80 años.

La problemática mundial de la contaminación y calentamiento global ha obligado a dar un giro completamente a todas las actividades industriales, entre ellas a la minería y metalurgia extractiva; hoy en día se apunta a transformar la industria hacia la responsabilidad ambiental y social.

Los procesos de la refinación del plomo se caracterizan por su dificultad, alto consumo de energía al requerir administrar energía en forma de calor a lo largo de todo el proceso y la adición de elementos para formar compuestos intermetálicos. Debido a lo anterior, la refinación de plomo requiere de grandes presupuestos e inversiones que solamente son viables para grandes empresas.

Por otra parte, los subproductos que contiene un concentrado de plomo son de vital importancia al tratarse de metales preciosos, tal es el caso del oro y la plata, así como metales industriales de gran aplicación como el cobre. Estos subproductos agregan valor al proceso e incluso lo vuelven costeables.

La hidrometalurgia como alternativa para el tratamiento de concentrados de plomo cada día cobra mayor interés para ser aplicado a nivel industrial al tratarse de una alternativa que reduce los impactos ambientales, la generación de gases y residuos metalúrgicos, además de reducir los costos.

El presente trabajo se centra en la investigación para la recuperación de oro, plata y cobre por la vía hidrometalúrgica de los residuos sólidos de la lixiviación ácida de un concentrado de plomo previamente tostado.

La propuesta de lixiviación con ácido acético como una alternativa sustentable genera un residuo sólido el cual contiene al resto de los subproductos del concentrado a tratar.

Con base en pruebas preliminares se estableció un procedimiento experimental para observar el comportamiento del residuo y determinar la posibilidad de continuar con un proceso hidrometalúrgico en la recuperación de los metales nobles del mismo.

## Justificación

---

Se busca integrar un proceso hidrometalúrgico para extraer plomo por medio de ácido acético, recuperar los valores de la solución y de los residuos de la lixiviación. El imperante uso de los procesos pirometalúrgicos en la extracción y refinación del plomo contrasta con las tendencias mundiales a desarrollar industrias amigables con el medio ambiente. Los procesos pirometalúrgicos generan gases, residuos peligrosos, consumen grandes cantidades de energía y debido al aumento de las regulaciones ambientales son propensos a causar costosas multas y reparaciones económicas. Lo anterior ha causado la investigación de alternativas, una de ellas es la lixiviación con ácido acético para el tratamiento de plomo, al utilizar esta vía se obtiene un residuo sólido que contiene todos los subproductos asociados al plomo.

Los subproductos de la refinación del plomo representan importantes ingresos y agregan valor a la cadena de producción, ya que entre ellos se encuentran el oro y la plata siendo estos metales preciosos los que se utilizan como reserva económica y en la joyería.

Se pretende utilizar la vía hidrometalúrgica para obtener oro y plata en forma elemental además de cobre en forma de precipitado de los residuos sólidos de la lixiviación ácida de plomo. La utilización de estos procesos podría reducir costos, reducir inversiones en instalaciones y facilitar el proceso de refinación. Todo lo anterior podría acercar la metalurgia extractiva a la pequeña y mediana minería y agregar valor a su producción.

## Objetivos

---



## Objetivo general

Buscar un proceso de beneficio o de lixiviación que permita extraer Au, Ag y Cu desde el residuo de la disolución ácida del PbO.

## Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros experimentales para la separación de Au, Ag y Cu.
2. Determinar la viabilidad técnico-económica de la separación de Au, Ag y Cu de los residuos de la disolución ácida de óxidos de plomo por medio de ácido orgánico.
3. Determinar el comportamiento del residuo sólido ante el uso de la hidrometalurgia para la separación de Au, Ag y Cu.
4. Determinar las condiciones óptimas de lixiviación, concentración y cementación de Au, Ag y Cu contenido en los residuos sólidos.
5. Generar un precedente que sirva como guía o soporte para futuras investigaciones del tratamiento de los residuos de la disolución ácida de óxidos de plomo por medio de ácido orgánico.

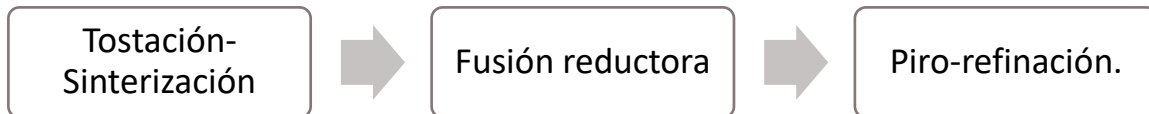
## Capítulo 1.- Separación pirometalúrgica de Au, Ag y Cu del Pb de obra

---

## 1.1 Obtención del plomo vía pirometalúrgica

En la actualidad la industria del plomo se rige por las operaciones pirometalúrgicas debido al amplio conocimiento que existe del mismo, su relativa eficiencia y la disponibilidad de combustibles (coque). La operación se caracteriza por la generación de residuos contaminantes en las diferentes etapas del proceso (emanaciones gaseosas, As y escorias).

La operación pirometalúrgica de obtención del plomo consta básicamente de 3 etapas elementales, como se muestra en el *Diagrama 1*.



**Diagrama 1. Proceso pirometalúrgico convencional del plomo**

La primera etapa, tostación-sinterización, tiene como objetivo oxidar el mineral PbS y formar un sínter con las condiciones ideales para su fusión dentro de un horno. La segunda etapa es la fusión reductora en la cual se reduce el sínter de Pb y se forma plomo bullión, también llamado plomo de obra. La última etapa es la refinación, en ella el plomo de obra es refinado a una pureza de 99.96% separando las impurezas contenidas.

La principal mena de plomo es la galena, mineral sulfuro de plomo, el cual se tiene que concentrar previamente para separar menas de Zinc, al estar asociado a la galena, que requieren otro tratamiento.

Los concentrados de plomo se caracterizan por tener valores secundarios, así como impurezas, los cuales son separados en las etapas de fusión y refinación. Cabe destacar que algunos valores secundarios representan valores económicos según sea su contenido en el concentrado como lo son el Oro, Plata y Cobre.

### 1.1.1 Concentrados de Plomo

Los yacimientos sulfúricos representan la mayor fuente de plomo, siendo la galena el mineral de plomo más importante por su contenido del 86.5% de metal. Existen otras menas de plomo (*Ver Tabla 1*) menos relevantes por su contenido y por su escasez. Naturalmente los yacimientos de plomo son 75% mixtos plomo-zinc y en un 20% predominantemente plomo, la ley promedio de los concentrados de plomo es cercana al 60% pero pueden ser admisibles leyes inferiores al realizar compósitos mixtos **(1)**.

**Tabla 1. Principales menas de plomo y su composición (Sancho P., 2000)**

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>	<i>% de Pb</i>
<i>Galena</i>	<i>PbS</i>	<i>86.6</i>
<i>Jamesonita</i>	<i>Pb<sub>4</sub>FeSb<sub>6</sub>S<sub>14</sub></i>	<i>40</i>
<i>Boulangerita</i>	<i>Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub></i>	<i>58</i>
<i>Anglesita</i>	<i>PbSO<sub>4</sub></i>	<i>68.3</i>
<i>Cerusita</i>	<i>PbCO<sub>3</sub></i>	<i>77.5</i>
<i>Piromorfita</i>	<i>Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl</i>	<i>76</i>
<i>Wulfenita</i>	<i>PbMnO<sub>4</sub></i>	<i>56</i>

Debido a la naturaleza de los depósitos de plomo anteriormente mencionados es necesario realizar una separación selectiva por flotación diferencial para obtener concentrados de plomo y zinc.

La primera etapa del proceso de flotación de menas plomo-zinc es la adición de depresores de esfalerita (ZnS) y pirita (FeS<sub>2</sub>), siendo los reactivos depresores más usados el sulfato de zinc, metabisulfito de sodio y el piro-sulfito de sodio. La acción de estos reactivos se ve favorecida a un pH óptimo.

La segunda etapa consiste en la adición de colectores y espumante para realizar la flotación de plomo, siendo los xantatos complementados con ditiofosfatos los colectores más usados. La flotación se lleva a cabo a un pH casi neutro (6-7) y que es elevado en el circuito de limpieza para el rechazo del sulfuro de hierro.

La última etapa consiste en la activación y flotación de la esfalerita, siendo esta rechazada dentro del relave de flotación de plomo, su activación se lleva a cabo con sulfato de cobre, este último tiende a crear una capa de sulfuro de cobre en la superficie de la esfalerita permitiendo el uso de colectores del tipo flotación de cobre, el proceso de flotación de minerales plomo-zinc se puede observar en los *Diagramas 2 y 3*.

La plata está asociada mineralógicamente con la galena por lo que la mayoría de los valores de plata son arrastrados al concentrado de plomo, estos valores son considerados positivos y se pagan en los contratos de liquidación al igual que contenidos razonables de zinc, cobre y antimonio que puedan ser recuperables **(1)**.

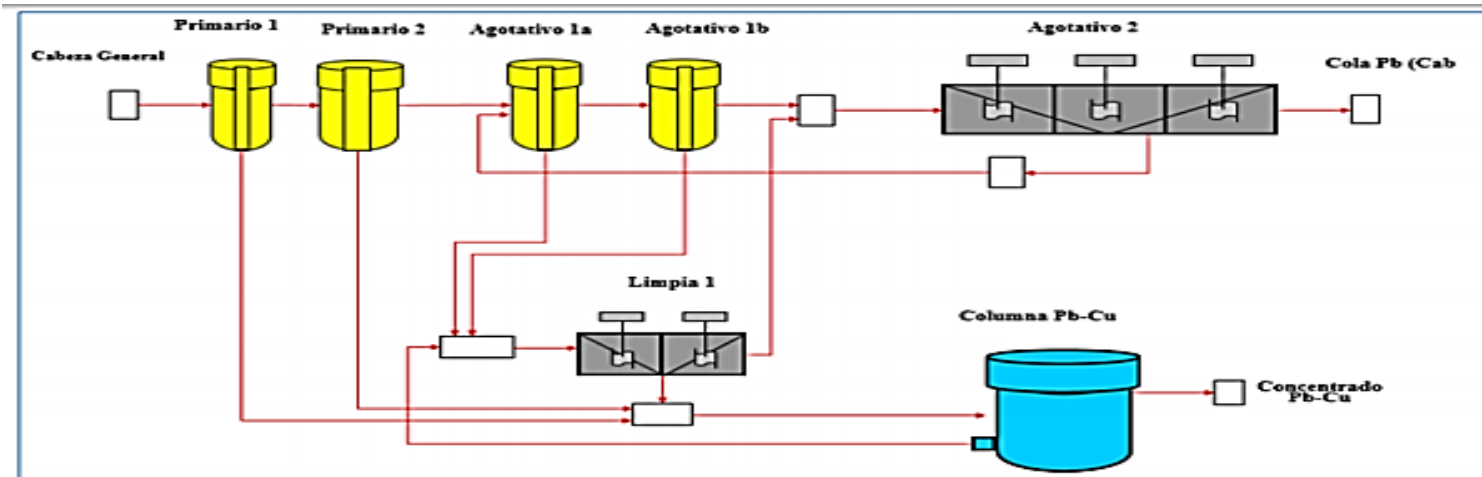


Diagrama 2. Circuito de flotación Pb-Cu Minera Tizapa (Roberto E., 2008)

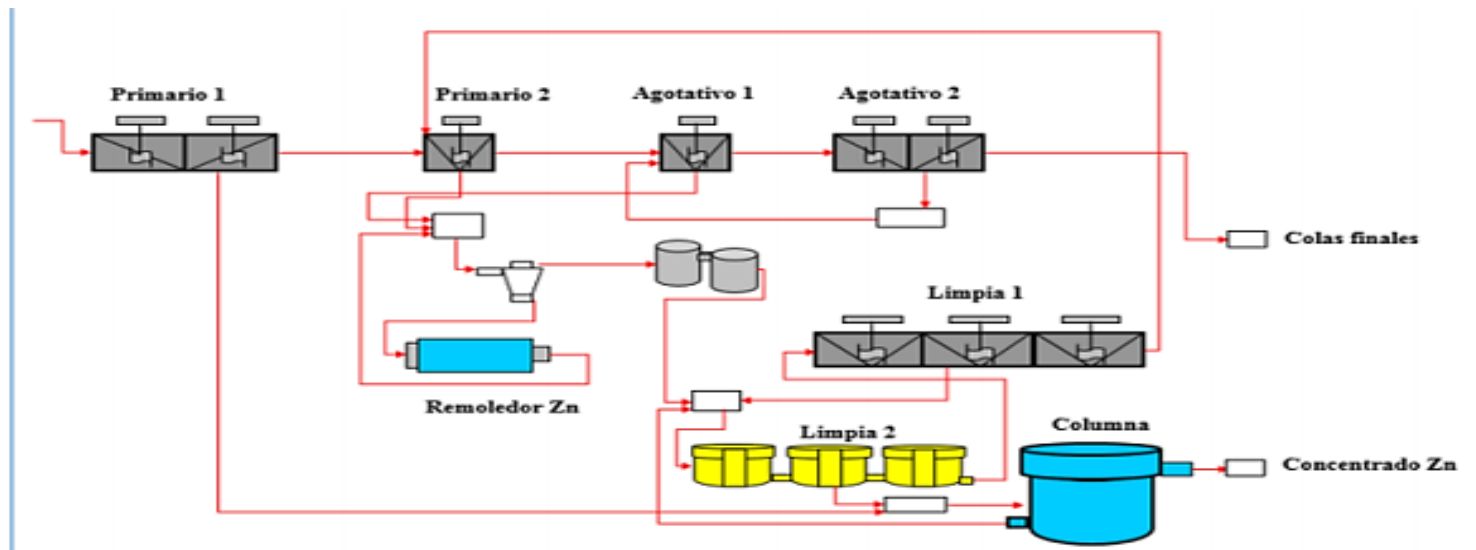


Diagrama 3. Circuito de flotación Zn Minera Tizapa (Roberto E., 2008)

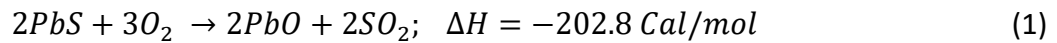
### 1.1.2 Tostación-Sinterización

La oxidación de sulfuros es el proceso pirometalúrgico más importante de la operación debido a que su correcta realización depende del resto. Por lo que es necesario realizar una tostación y sinterización para obtener un sinter adecuado para alimentar al horno de fusión, ya que de alimentarse directamente con el concentrado sulfúrico no se llevaría a cabo por completo la reducción del plomo y se generaría un exceso de mata. Existen 3 tipos de oxidación o tostación:

- Oxidación parcial
- Oxidación a sulfatos
- Oxidación total

Es un proceso de reacción gas-sólido, donde el azufre se transforma en dióxido de azufre, lo que genera problemas ambientales y económicos al tener la necesidad de instalar una planta de recuperación para convertirlo en ácido sulfúrico.

La reacción que describe al proceso de tostación de plomo es:



El diagrama de Kellogg (*Figura 1 y Gráfica 1*) trazado para temperatura variable y presiones de oxígeno en la atmósfera del horno antes y después de la tostación ( $< 0.21 \text{ atm}$ ) se observa que el óxido de plomo no está presente hasta alcanzar casi los  $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$  pasando antes por las regiones de sulfato y del oxisulfato **(1)**.

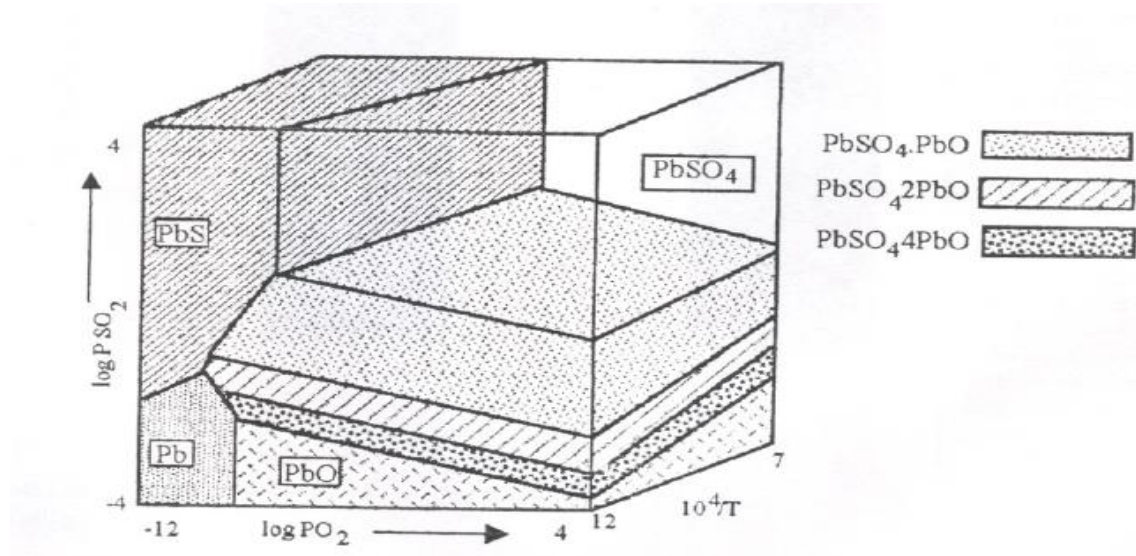
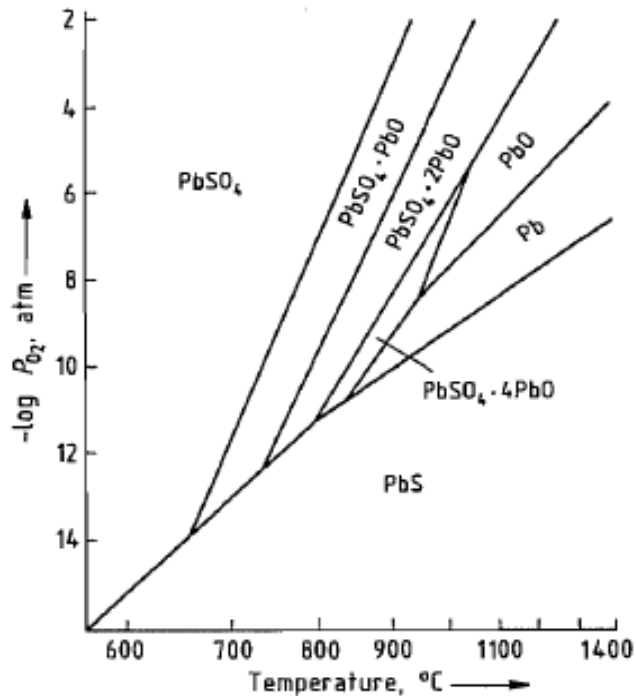


Figura 1. Diagrama de Kellogg para el sistema Pb-O-S (Sancho P., 2000)



Gráfica 1. Relaciones de fase del sistema Pb-O-S con aire como oxidante y una presión parcial de  $\text{SO}_2$  de 0.2 atm (Habashi F., 1997)

Al par de la tostación se busca la sinterización del material, que se define como la aglomeración de partículas finas y sueltas en una masa compactada y porosa mediante fusión incipiente originada por el calor producido por combustión dentro de la misma mena **(2)**.

La tostación-sinterización se puede realizar de diferentes formas según el tamaño y ritmo de producción de la instalación metalúrgica **(2)**:

- Por combustión de la mena en montón o pila.
- En horno de reverbero, rastrillando la mena a mano o mecánicamente.
- En horno cilíndrico rotatorio ligeramente inclinado, de modo que la carga entra por un extremo, avanza lentamente y sale por el otro extremo.
- En horno vertical con estantes o pisos múltiples, donde la mena entra por el estante superior, gradualmente se eleva la temperatura a medida que desciende aquella, y para a través de cada uno de los pisos sucesivos.
- Con soplado, impulsado aire a través de una delgada capa de mena sobre un enrejado en movimiento (sinterización). El óxido de Pb se aglomera en trozos para alimentarlo al horno.

La forma que prevalece actualmente en la industria es el uso de enrejado en movimiento con soplado hacia arriba gracias al desarrollo de la máquina continua Dwight-Lloyd. En esta máquina se hace pasar el aire oxidante por el lecho incendiado que viaja en bandejas a velocidad constante, de tal forma que la llama atraviesa por completo al lecho. Originalmente se utilizaba el soplado hacia abajo, pero esto implicaba el goteo de plomo líquido, con el soplado hacia arriba queda retenido en el sinter al solidificar y ayuda a darle más consistencia, ideal para la fusión en hornos de cuba.

En la tostación-sinterización es muy importante el tamaño de las partículas, mezclado y acondicionamiento para evitar el arrastre de material. La preparación de la carga se hace en un tambor de mezcla en el que se introduce el concentrado, finos de molienda del sinter, los polvos captados en los filtros de gases, aditivos, fundentes y una humedad cercana al 5%.

El  $SO_2$  rico de las primeras cajas de la máquina se mezclan con gas de las siguientes, consiguiendo un gas de contenido medio del 7% en  $SO_2$ , que se puede, una vez lavado, enviar a una planta de ácido (Ver Figura 2).

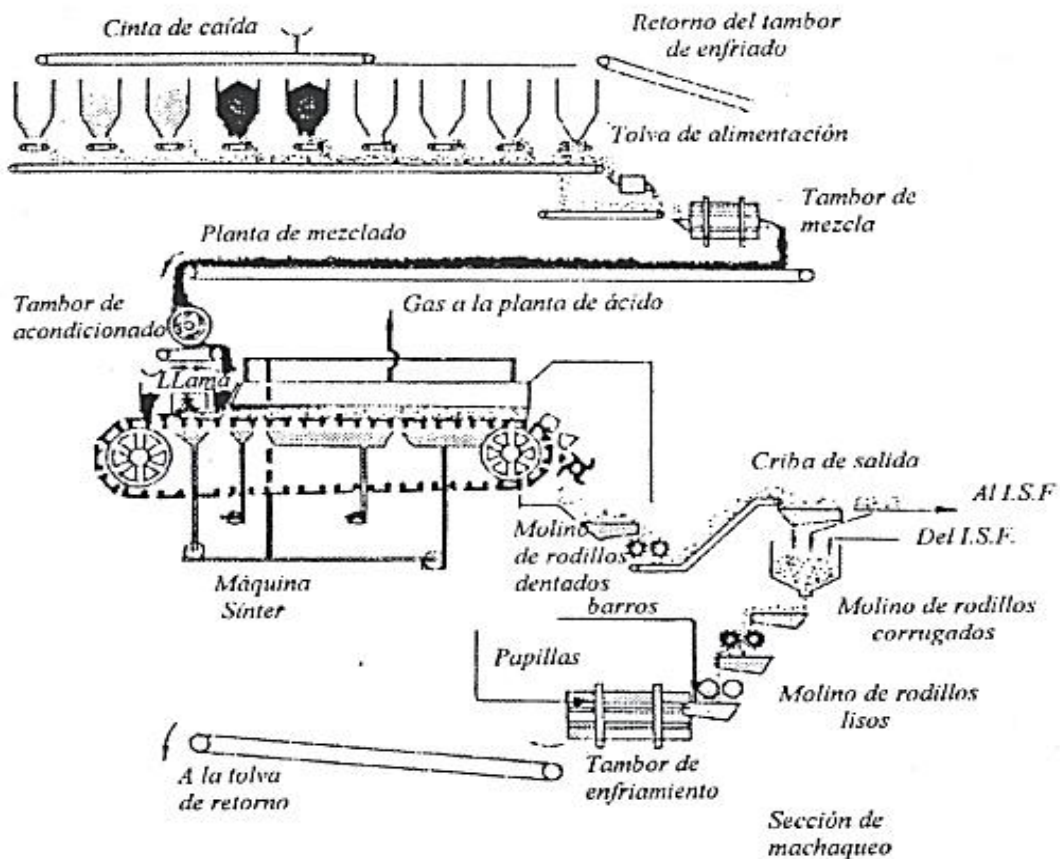


Figura 2. Máquina de tostación-sinterización Dwight-Lloyd (Lagos de la F., 2017)

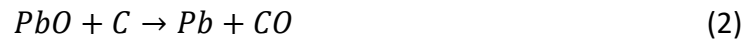


### 1.1.3 Fusión-Reducción

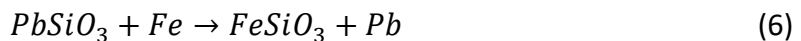
El siguiente proceso es la fusión-reducción en el cual el mineral tostado es reducido a Pb de obra, mientras que la ganga sale como escoria. La reducción se lleva a cabo en un horno de cuba con coque como agente reductor. La tostación previa del concentrado permite obtener un material adecuado para alimentar al horno de fusión; duro y aglomerado con el fin de evitar una formación indebida de mata.

La carga del horno está compuesta por sinter autofundente, coque como reductor y agente térmico y chatarra de hierro, este último es añadido para descomponer el sulfuro, óxidos o silicatos de plomo, para liberarlo como plomo **(3)**.

Las reacciones que toman lugar son:



Si la carga del horno se añade hierro, con el fin de desplazar y descomponer al sulfuro y silicatos remanentes, las reacciones que toman lugar son:



Durante el proceso es importante mantener alta la temperatura (>1,200 °C) en la zona de fusión. Las fases líquidas se reúnen en el crisol del horno y se separan por orden de densidad, quedando en el fondo el plomo, encima de este la mata, después el speiss y finalmente la escoria.

#### 1.1.3.1 Hornos de Cuba

Los hornos de cuba (Ver Figura 3) empleados en la fusión-reducción de plomo son generalmente de sección rectangular. A nivel de las toberas el ancho puede oscilar entre 0.90-1.50 m y la longitud de 1.5-10 m, dependiendo de la capacidad de producción. Son refrigerados por camisas de agua en la cuba por encima de las toberas, el crisol tiene dos filas de cajas refrigerantes. La cuba por lo general es un tronco piramidal invertida a la cual se acoplan dos filas de toberas.

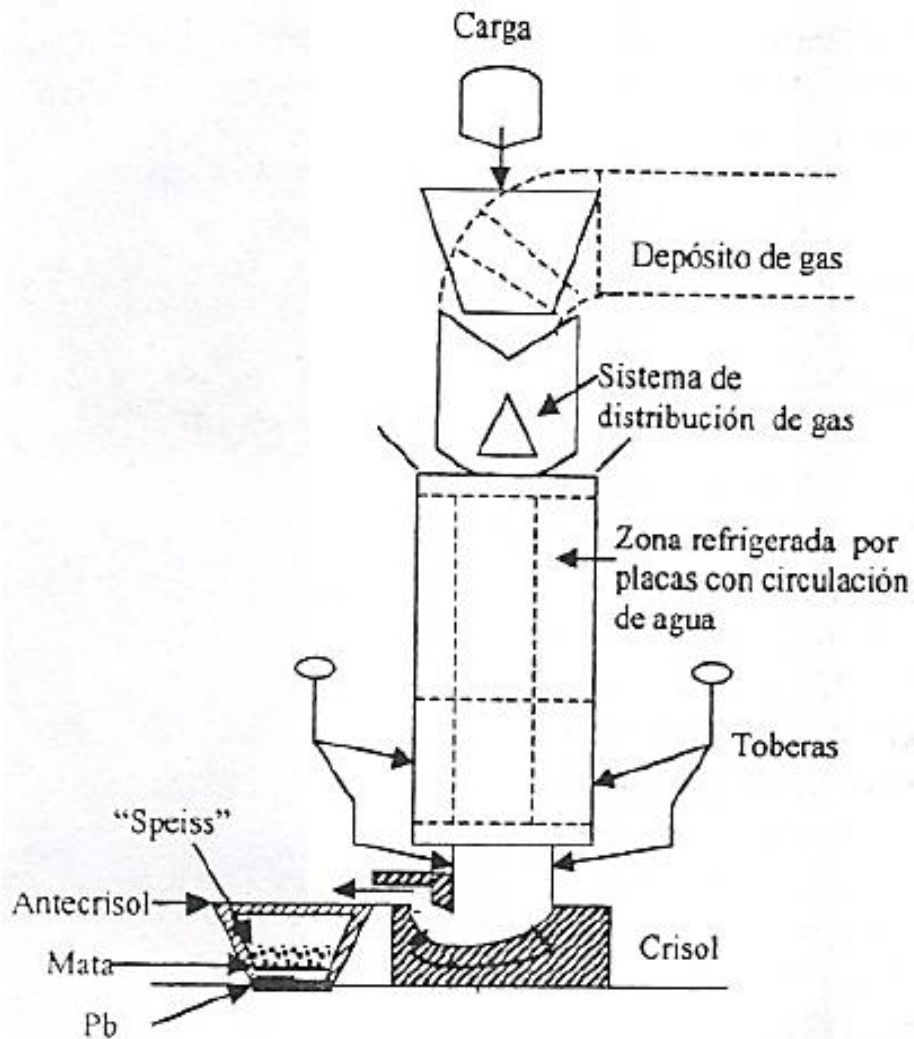


Figura 3. Alto horno de fusión-reducción de plomo (Sancho, 2000)

En el horno se pueden distinguir 4 zonas de acción **(1)**:

1. Zona superior, o de secado y precalentamiento (200-300 °C)
2. Zona de reducción indirecta, en fase sólida, que puede llegar hasta los 900 °C, en ella el material sin fundir reacciona con los gases reductores, mayormente CO. En la parte baja de esta zona comienza a la fusión de los metales reducidos.
3. La zona de fusión, donde se forma la escoria a partir de los fundentes y ganga, en esta zona se alcanza una temperatura de 1,200 °C.
4. La zona de reducción directa por debajo de las toberas.

### 1.1.3.2 Productos del horno de cuba

Del proceso de fusión-reducción se obtienen múltiples productos, que dependen de la naturaleza de la carga y el correcto control de los parámetros de operación del horno, los productos obtenidos son **(4)**:

- Plomo bullion (plomo de obra): Principal producto del proceso, es un plomo metálico con una cierta cantidad de impurezas que lo limita en aplicaciones industriales por lo cual debe ser refinado.
- Escoria: Compuesta por ganga, se clasifican en 3 tipos de escoria; ferrífera, cinquifera y ferrosocálcica. La escoria se caracteriza por su composición de baja densidad, baja viscosidad y un bajo punto de fusión. Si tienen un exceso de sílice son ácidas. La composición de la escorias es: SiO<sub>2</sub> (25%), FeO (35%), CaO (18%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6%), MgO (3%), Pb (1.5-5%), Zn (6-10%), Sn (0.3-0.5%), Cu (0.4-1%). Debido al alto contenido de ZnO (6-10 %). Las escorias deben tratarse por el proceso de volatilización de escorias, de lo contrario al ser retornada la escoria al horno crea problemas de acreciones en la cuba y de viscosidad en la escoria.
- Mata: Se forma si hay exceso de azufre en el metal, generalmente contiene cobre (del 40% al 100% de contenido total en el concentrado), y puede contener valores de oro y plata, por lo cual se retira y se debe someter a un tratamiento en una planta de cobre.
- Speiss: Este se forma si hay presencia de arsénico y metales como hierro, níquel y cobalto. Esta fase es inmisible en el plomo, la mata y la escoria, su formación es indeseable porque puede arrastrar metales preciosos. El speiss normalmente se recoge a través del orificio de colada de escoria en un sedimentador. Cuando solidifica, se retira y se tritura, luego se mezcla con la alimentación de sulfuro a la máquina de tostación-sinterización para volatilizar el arsénico.
- Polvos volátiles: Son polvos muy finos los cuales contienen una gran cantidad de cadmio y plomo. Se recuperan por medio de una cámara de filtros de sacos. Una vez recuperado pueden humedecerse y alimentarse nuevamente al horno de cuba o sinterizarse al mezclarse en la carga de la máquina Dwight-Lloyd.
- Gases: Son gases pobres en CO y algunas veces ricos en azufre por lo que deben tratarse para convertirse en ácido sulfúrico. La composición de un gas producto de un horno de fusión de plomo es: CO<sub>2</sub> (8-16 %), O<sub>2</sub> (0- 1.5 %), CO (8-20%) y H<sub>2</sub> (0.1-0.8 %).

En el *Diagrama 4* se simplifica el proceso de fusión-reducción para obtener Plomo de Obra.

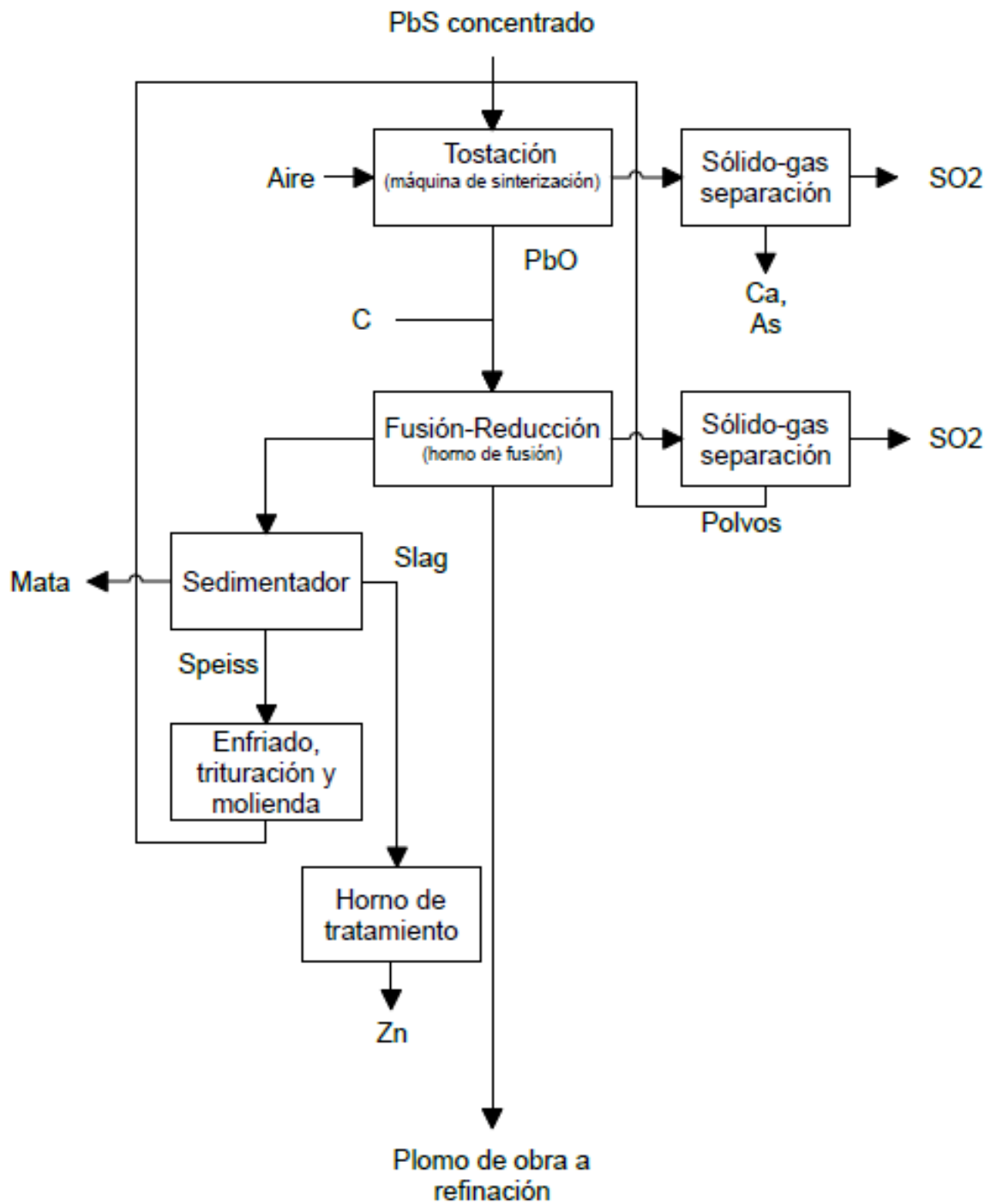


Diagrama 4. Secuencia del proceso pirometalúrgico para la obtención de plomo de obra (Habashi F., 2002)

## 1.2 Plomo Bullión o de Obra

El plomo bullión o plomo de obra es el plomo metálico resultante del proceso de fusión-reducción, dicho material contiene múltiples impurezas (Ver Tabla 2), que influyen negativamente sobre las propiedades mecánicas y de resistencia a los ataques químicos, particularmente las impurezas hacen que el plomo bullión sea duro (5).

Tabla 2. Impurezas más comunes del plomo de obra (Vignes A., 2011)

Elemento	%
<b>Cu</b>	1.0
<b>Sb</b>	2.2
<b>Fe</b>	0.3
<b>As</b>	0.5
<b>Bi</b>	0.01
<b>S</b>	0.20
<b>Ag</b>	0.33-2
<b>Au</b>	trazas

Debido a estas impurezas el plomo de obra requiere de un tratamiento de refinación para obtener un metal casi puro y con las características adecuadas para su uso industrial y comercialización.

## 1.3 Productos secundarios del Pb de Obra.

Entre las impurezas del plomo de obra se pueden recuperar valores que se pueden comercializar, la cantidad de ellos dependen mucho de la naturaleza del concentrado e incluso del proceso. Estos valores significan valor agregado al proceso e incluso pueden costear el proceso pirometalúrgico de la obtención de plomo. Durante el proceso de refinación son recuperados en forma impura (costras, matas, etc...) que requieren un proceso de afino para su comercialización.

### 1.3.1 Oro

El oro puede estar asociado con los minerales de plomo, sin embargo, se presenta de forma mínima hasta nula. Por lo general un concentrado de plomo es pobre en oro, casi impagable. Dependiendo de la morfología del yacimiento y de la instalación metalúrgica, se pueden procesar concentrados estratégicos, tal es el caso de minera Tizapa; por el

método gravimétrico se recupera un concentrado de Au por medio de dos concentradores gravimétricos del tipo centrífugos (Knelson XD-20) donde la alimentación es la carga recirculante del circuito de molienda-clasificación por lo que hay una pre-concentración incrementando la ley de Au con respecto a las cabezas, obteniendo un concentrado de ley 1200 g/ton Au en promedio. Este concentrado es mezclado con el de Pb aportando en promedio un 20% más de la recuperación total de Au **(6)**.

El oro como subproducto del plomo de obra es recuperado junto a la plata en el proceso de desplatado, aunque también se puede recuperar oro de la mata formada durante la fusión.

### 1.3.2 Plata

Existe una asociación natural de la plata con los minerales de plomo, tanto que el 70% de la producción de plata se recupera en el procesado del plomo **(1)**. Un plomo de obra puede contener en promedio 0.33% de plata (este puede variar según el tipo de yacimiento, tipo de concentrado, etc.), este porcentaje se reduce si se forma un exceso de mata en el proceso o si se forma speiss.

La recuperación de la plata del plomo de obra se hace mayoritariamente en el proceso de desplatado y se manda a un proceso de afino.

### 1.3.3 Cobre

El cobre está presente junto al plomo en los yacimientos de sulfuros masivos, por lo general se lleva a cabo su separación en el circuito de flotación, sin embargo, en los concentrados de plomo se anexa como contenido. La mayoría del cobre se recupera durante la formación de mata en la fusión, el resto del cobre que se queda como impureza en el plomo de obra es recuperado en el proceso de descrupizado. La costra de cobre es enviada a una planta de cobre para su tratamiento. Es considerado como una impureza más que un subproducto, pero al tener valor comercial es tratado **(7)**.

## 1.4 Refinación de Pb de Obra por vía pirometalúrgica

La refinación del plomo de obra es el último proceso de la operación, su objetivo es producir metal de plomo comercial y separar las impurezas en su forma comercial más valiosa.

La refinación de plomo de obra se puede realizar por 2 vías: pirometalúrgica y electrolíticamente, la forma convencional e industrialmente predominante es la vía pirometalúrgica. La refinación electrolítica es usada exclusivamente para concentrados con un alto contenido de bismuto o cuando se requiere un plomo con un grado de pureza muy alto.

La ventaja de la refinación pirometalúrgica radica en la recuperación selectiva consecutiva de metales impuros a diferencia del proceso electrolítico en el que todas las impurezas son concentradas en un ánodo, siendo que no todas las impurezas tienen un valor comercial y complica la separación de ellas.

Cuando los metales se refinan pirometalúrgicamente, las impurezas disueltas en el metal base se enriquecen en una fase que es insoluble (o escasamente insoluble) con el metal base. El enriquecimiento se puede lograr mediante la adición de reactivos, mediante el control de la presión y la temperatura, o mediante una combinación de ambas técnicas. Los métodos se clasifican de 3 formas **(7)**:

- Químicos: Un reactivo añadido al metal reacciona con una o más impurezas para formar un compuesto que sea insoluble. Ocasionalmente, también son utilizados flujos para hacer que los óxidos formados en la fase sólida entren en una escoria líquida. Los reactivos incluyen oxígeno, azufre y cloro. En la refinación se denomina oxidación selectiva, sulfuración y cloración. La selección del reactivo se basa en una comparación de la energía libre de formación de los óxidos, sulfuros o cloruros del metal base con las impurezas.
- Precipitación: En general, las impurezas se vuelven menos solubles en el metal base a medida que desciende la temperatura, y pueden rechazarse directamente de la masa fundida (por ejemplo, cobre del sistema plomo-cobre) o como un compuesto con el metal base (por ejemplo, hierro como  $\text{FeZn}_3$  a partir de soluciones zinc-hierro). Alternativamente, los reactivos adecuados pueden formar compuestos insolubles que pueden ser desnatados (por ejemplo, bismuto de soluciones plomo-bismuto después de la adición de calcio y magnesio).
- Destilación: Los procesos de destilación se emplean cuando existen una gran diferencia en la presión de vapor entre el metal base y las impurezas (por ejemplo, la separación de zinc residual en plomo de obra).

En el refinamiento del plomo de obra los procesos químicos y de precipitación son esenciales para la recuperación de la mayor parte de las impurezas. Se llevan a cabo en una serie de procesos secuenciales conocidos como ablandamiento del plomo, debido a que el metal se suaviza al eliminar ciertas impurezas. El orden en que se eliminan estas impurezas es: cobre, estaño, arsénico, antimonio, y finalmente bismuto (*Ver Diagrama 5*). Posterior al suavizado se realiza el desplatado o desilverado donde se recuperan los metales preciosos oro y plata. El último paso es la eliminación del zinc remanente en el plomo desplatado debido al uso del mismo para recuperar los metales preciosos.

Los procesos de refinación generalmente se realizan en una paila de hierro fundido o acero calentada con combustóleo, gas o electricidad (*Ver Figura 4*). Una paila típica de refinación

contiene hasta 200 toneladas de metal fundido. El metal fundido se vierte y se retira por medio de una bomba centrífuga que se lleva de paila en paila por medio de una grúa móvil (8).

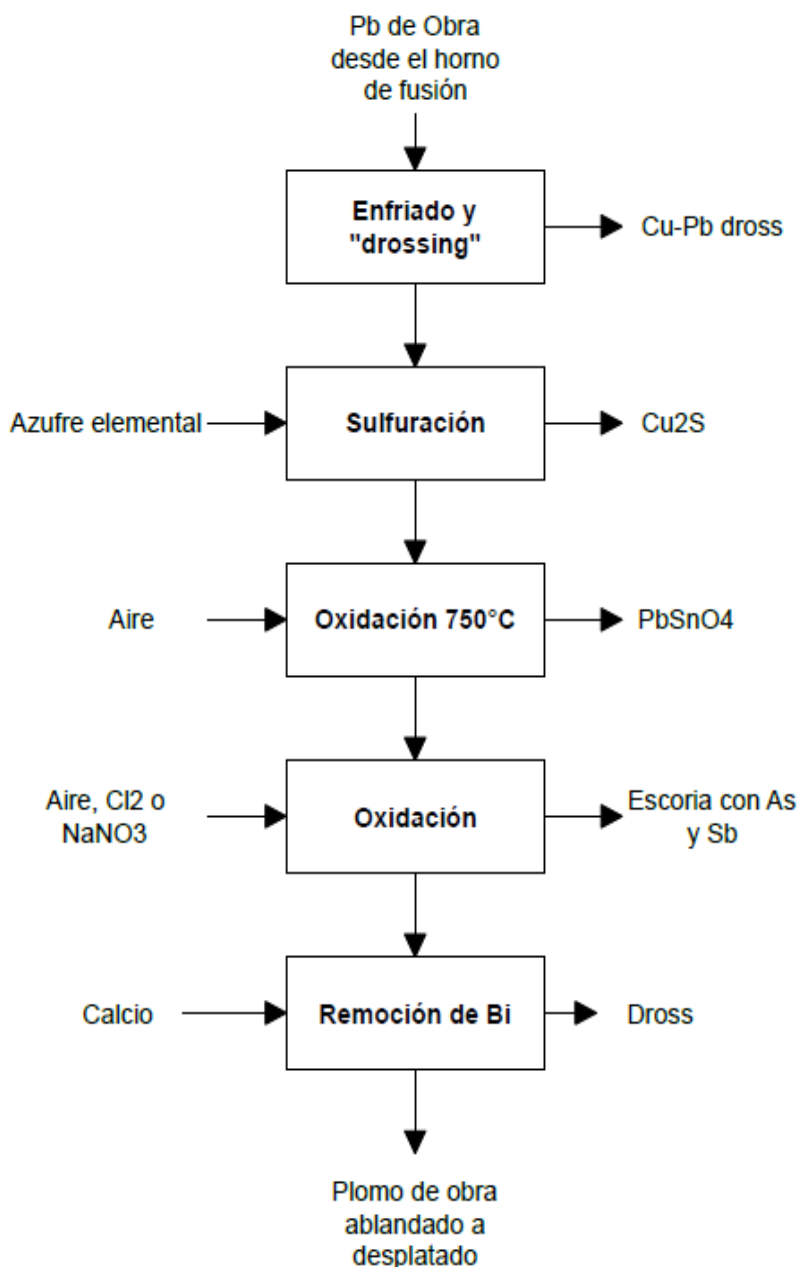


Diagrama 5. Secuencia del proceso pirometalúrgico del refinado de plomo de obra (Vignes A., 2011)



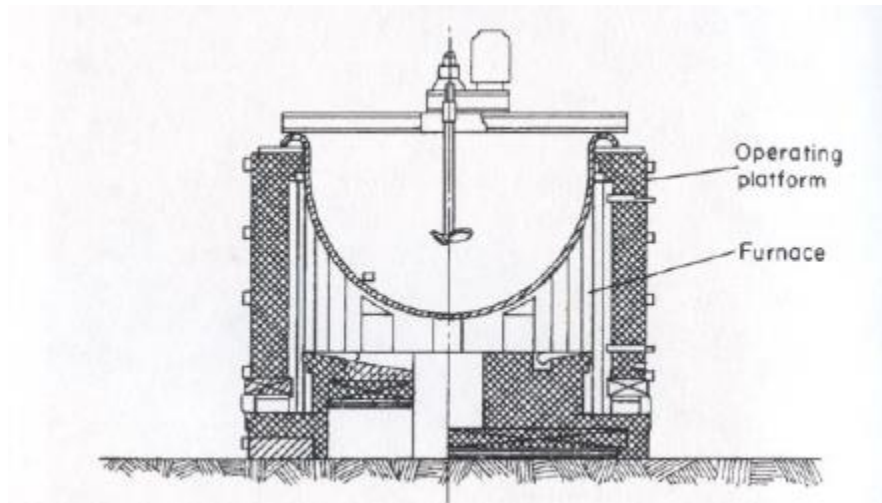


Figura 4. Paila típica usada en la refinación de plomo (Habashi F., 2002)

### 1.4.1 Descuprado

La primera impureza a eliminar es el cobre, este proceso se logra en 2 etapas; la formación de dross y la formación de mata.

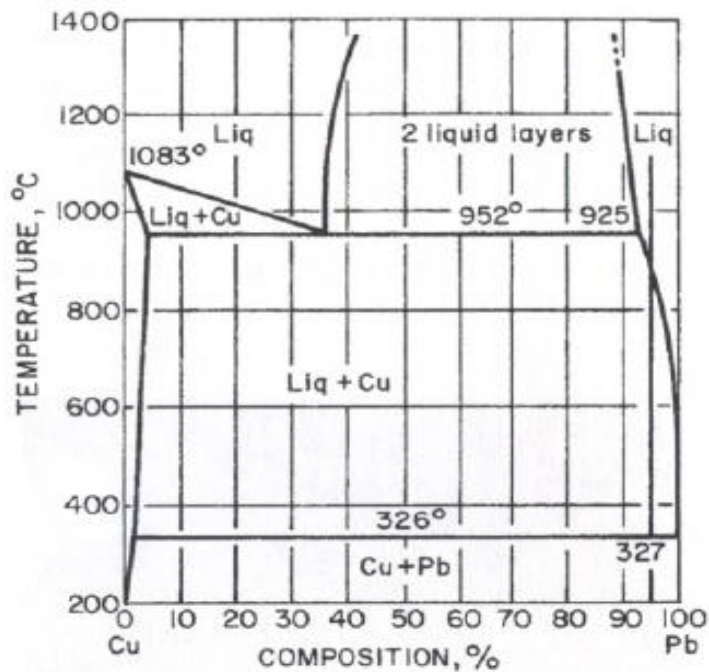
#### 1.4.1.1 Formación de dross

Para la eliminación de cobre en el plomo fundido, se hace uso de la reducción de su solubilidad a temperaturas decrecientes. A medida que el plomo se enfría (400-450 °C), una solución sólida de plomo y cobre se separa y flota en la superficie formando lo que se denomina "dross". De esta forma, la mayor parte del cobre se elimina mediante el desnatado. Generalmente se produce la oxidación parcial de la escoria, debido a la exposición al aire.

La gravedad específica del dross es aproximadamente 9 mientras que la del plomo es 11.3. El porcentaje de cobre eliminado aumenta con la disminución de la temperatura final de la paila. La *Gráfica 2* muestra el diagrama de fase Pb-Cu. Se puede observar que la solubilidad del cobre en el plomo disminuye sustancialmente a medida que la temperatura desciende a 326 °C. La contaminación de cobre, según el sistema binario plomo-cobre, baja teóricamente hasta el 0.06% al enfriar desde las temperaturas de colada al punto de fusión del plomo.

En la industria, primero se permite que el plomo de obra sea bombeado a una paila donde se enfríe lentamente a 450 °C y el dross se elimina de la superficie del plomo con cucharones perforados que transportan las grúas aéreas. El dross producido es polvoriento. Luego, el plomo se bombea a otra paila y se deja enfriar a 340-350 °C para recoger un segundo dross. Este dross, sin embargo, es pastoso y lleva mucho plomo fundido. Por lo tanto, se devuelve

a la primera paila. El dross desnatado normalmente se deja enfriar y solidificar, se vuelve a fundir en un horno para separar tanto plomo como sea posible por licuación.



Gráfica 2. Relaciones de fases Pb-Cu según la temperatura (Habashi F., 2002)

#### 1.4.1.2 Formación de mata.

La eliminación del cobre remanente (<0.06%) se logra mediante la adición de azufre al plomo fundido para formar  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se tiene una relación de 1 kg de azufre por tonelada de plomo con agitación continua y manteniendo la temperatura lo más cercana al punto de fusión del plomo (aproximadamente 327 °C).

En este proceso, el sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) forma una capa que rodea las partículas de azufre, esta capa crece por difusión del cobre (desde el material fundido) a través de esta capa hacia el azufre. El plomo que rodea estas partículas forma una capa externa de  $\text{PbS}$  que reacciona con el sulfuro de cobre liberando cobre, lo que limita su eliminación (Ver Figura 5).

La presencia de plata o estaño en el plomo líquido inhibe la difusión del plomo en la capa de  $\text{PbS}$ , lo que impide el crecimiento de la capa de  $\text{PbS}$  y facilita la extracción del cobre (5).

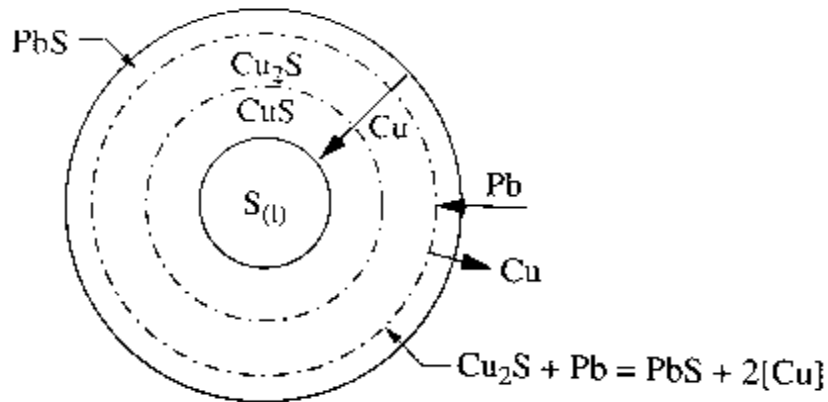


Figura 5. Comportamiento de los sulfuros de cobre y plomo durante la formación de mata (Vignes A. 2011)

El sulfuro de cobre flota en la superficie y se elimina por desnatado, obteniendo un plomo sustancialmente libre de cobre; el contenido de cobre cae a 0.005%. Sin embargo, la mata formada arrastra una cantidad apreciable de plomo en forma de sulfuro (95%), por lo que también es llamado dross de azufre, la mata o dross es tratada por licuación.

## 1.4.2 Ablandamiento

Se denomina ablandamiento al proceso de eliminación de arsénico, antimonio y estaño porque estos elementos son endurecedores estándares para el plomo. En este proceso se aprovecha la formación de óxidos de las impurezas con determinados agentes, se lleva a cabo una oxidación selectiva. Se puede realizar de dos formas: ablandamiento térmico o ablandamiento químico (proceso Harris).

### 1.4.2.1 Ablandamiento térmico

Se denomina así el proceso por el cual se oxidan a temperaturas elevadas (700-900 °C) los elementos: arsénico, antimonio y estaño contenidos como impurezas en el plomo debido a su mayor afinidad por el oxígeno en comparación con el metal a refinar. Las impurezas son sucesivamente oxidadas y se forma una escoria, la cual es desnatada. Las reacciones que ocurren son:



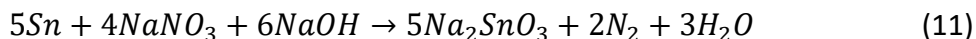
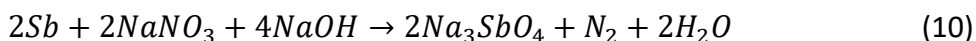
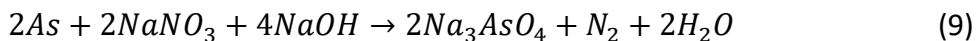
Este proceso lleva asociada la formación de grandes cantidades de PbO que se arrastran al desnatar, por lo que las escorias contienen un promedio de 50% de óxido.

En la industria, el plomo sin cobre se bombea a un horno de reverbero. La temperatura se eleva a 750 °C y se le hace llegar aire soplado a través de tubos de acero para oxidar estaño, arsénico y antimonio. El estaño es el primero en oxidarse formando una capa amarilla de estannato de plomo (PbSnO<sub>3</sub>). Tras la eliminación de esta escoria, el arsénico y un poco de antimonio se oxidan después formando arseniato de plomo (Pb(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y antimoniato de plomo (SbO<sub>3</sub>PbO), respectivamente.

La agitación continúa hasta que el contenido de antimonio sea menor que 0.01%. La escoria formada se retira y el plomo reblandecido está listo para el desplatado. Las escorias formadas en estas operaciones son tratadas para la recuperación de metales.

#### 1.4.2.2 *Ablandamiento químico (Proceso Harris)*

A diferencia del ablandamiento térmico en el proceso Harris se usan agentes oxidantes distintos al aire, se utiliza una mezcla de sales fundidas formadas por sosa y nitrato de sodio. Cuando el plomo se pone en contacto con la sal fundida, se forman estannato, arseniato y antimoniato sódicos, que constituye una escoria en la superficie del plomo a 400 °C. Las reacciones que ocurren son:



De las disoluciones ricas en estannato sódico y arseniato sódico, una vez separadas, se puede precipitar estannato cálcico y arseniato cálcico adicionando cal y recuperándose la sosa, para usarse nuevamente en el proceso. El antimonio se recoge como antimoniato sódico (antimoniato blanco) por cristalización.

En la industria el plomo impuro se coloca en un reactor que contiene una bomba centrífuga y una capa de NaNO<sub>3</sub> fundido que cubre el plomo. El metal se bombea y se deja regar a través de la capa de sales hasta que las impurezas se oxidan y se disuelven en la capa de sal fundida (*Ver Figura 6*). Cuando el metal está limpio se retira y se hace pasar carga nueva. Una vez que la sal fundida está saturada de impurezas se procede a retirar y se renueva el contenido con sales recicladas.

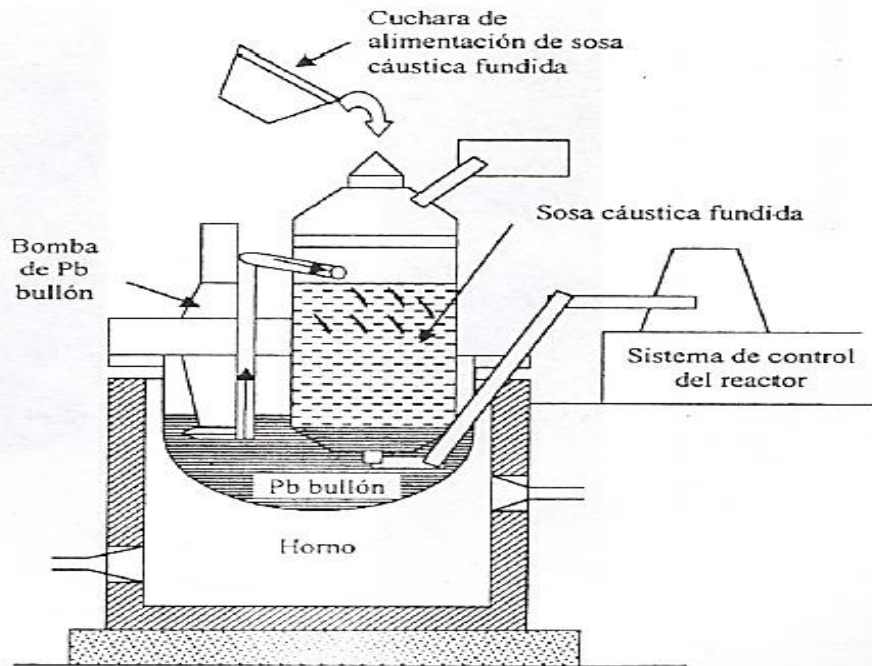
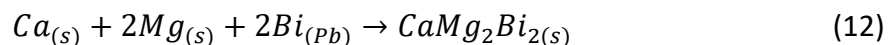


Figura 6. Paila utilizada durante el proceso Harris (Sancho, 2000)

### 1.4.3 Desbismutado

El bismuto ocurre en la mayoría de los minerales de plomo y sigue al plomo durante las operaciones de fundición y refinación. La presencia de hasta 0.25% Bi en el plomo prácticamente no tiene ningún efecto sobre sus propiedades para cualquier aplicación como metal. Sin embargo, es una impureza indeseable si el plomo se utiliza para fabricar pigmentos. Cuando el contenido de bismuto en el plomo es importante (0.1-0.6%), se debe proceder a su eliminación, debido a que la afinidad del plomo por los diversos oxidantes es superior a la del bismuto es imposible retirarlo por la vía de la oxidación.

Su eliminación se hace por el proceso Kroll-Betterton, en el que se realiza la adición de una mezcla de calcio y magnesio, como resultado se da la formación de un compuesto  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_2$ . Este compuesto tiene un alto punto de fusión y una baja densidad, por lo que se asienta y flota, formando una escoria que es desnatada, luego se trata con cloro para eliminar el magnesio y el calcio, obteniendo bismuto crudo. Mediante el proceso Kroll-Betterton se consigue bajar el contenido en Bi hasta el 0.0025%. La reacción que ocurre es:



En la industria el proceso se realiza en una paila a una temperatura superior a los 400 °C, se agrega calcio y magnesio, desnatándose el bismuto una vez producida la formación de la escoria del compuesto intermetálico.

#### 1.4.4 Desplatado

El desplatado del plomo se realiza por el proceso Parkes; es capaz de disminuir el contenido de plata del plomo hasta 3 ppm mediante el uso de zinc fundido el cual se basa en:

- La plata y el oro forman compuestos intermetálicos con zinc y todos ellos tienen puntos de fusión por encima del plomo (*Ver Tabla 3*).
- El zinc fundido y el plomo fundido son prácticamente inmiscibles en una región de temperatura restringida; por lo tanto, el arrastre de un metal en el otro será mínimo.
- El zinc tiene una densidad más baja y un punto de fusión más alto que el plomo. Por lo anterior, cuando las dos capas fundidas se dejan enfriar, el zinc solidifica y flota en la superficie del plomo fundido; se puede retirar para un tratamiento posterior.

En la industria el proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: el plomo ablandado es bombeado a una paila y es agregado el zinc en forma de lámina y en forma de costra cargada de procesos anteriores. Se calienta por encima del punto de fusión del zinc (410 °C), entre 450 y 480 °C, la mezcla es agitada continuamente. La temperatura de la mezcla se reduce gradualmente por debajo de 419.5 °C, por lo que ocurre la precipitación del compuesto inter-metalico de Ag-Zn y el zinc (que contiene casi toda el oro y la plata) se solidifica como una costra en la superficie del plomo y puede ser desnatada (*Ver Figura 7*). En un segundo tratamiento se agrega más zinc, se remueve, se repite el proceso y se separan más cristales Ag-Zn, que son los que se reciclan a un nuevo lote (como cristales de siembra), con metal plomo nuevo. Después del desplatado es necesario tratar el plomo y los cristales ricos en plata y oro para eliminar de ellos el zinc cristalizado y el plomo empapado al desnatarlos, respectivamente. En este proceso se introduce zinc en el plomo, con contenidos de aproximadamente 0.60%.

**Tabla 3. Punto de fusión de los diferentes compuestos intermetálicos entre la plata y zinc (Habashi F., 2002)**

<b>Compuesto intermetálico</b>	<b>Punto de fusión °C</b>
<b>Ag<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub></b>	661
<b>Ag<sub>2</sub>Zn<sub>5</sub></b>	631
<b>AuZn</b>	725
<b>Au<sub>3</sub>Zn<sub>5</sub></b>	664
<b>AuZn<sub>5</sub></b>	475



Figura 7. Proceso de desplatado: retiro de la costra intermetálica (Lagos de la F., 2017)

### 1.4.5 Descincado

El plomo admite una determinada cantidad de zinc en disolución en el proceso Parkes, el cual debe ser eliminado, esto se puede lograr por 2 vías:

1. Calentar durante unas pocas horas al vacío a 620 °C para destilar el zinc.
2. Vía oxidante en el cual se hace pasar el plomo por aire, cloro o sales oxidantes para oxidar de manera selectiva zinc para formar una capa de óxido, cloruro o zincato sodio, que se desnata.

El proceso predominante en la industria es el destilado de zinc debido a que la oxidación y cloración del zinc requiere mantener el plomo en un horno durante doce horas a 760 °C.

#### 1.4.5.1 Destilación al vacío de Zinc

El proceso de destilación de zinc se basa en aprovechar la diferencia de tensiones de vapor entre el zinc y el plomo a temperaturas no muy elevadas. Se calienta el plomo impuro a 600 °C, bajo un vacío de 0.05 mbar, el zinc metálico volatiliza y se condensa en la parte superior de un tanque enfriado por agua. La presión al vacío la produce una bomba mecánica.

En la industria el proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: el plomo es bombeado a una paila, con tapa refrigerada por agua (Ver Figura 8). Se aplica un alto vacío, 0.05 mbar, a la temperatura de 600 °C con lo que la mayor parte del zinc se extrae en forma de vapor que condensa sobre la tapa, se aplica agitación durante cinco horas consiguiendo que el contenido de zinc en el plomo se reduzca de 0.60% a 0.05%. El Zinc recuperado de este proceso puede ser reutilizado.

Los excesos de impurezas provenientes de afinos térmicos se pueden eliminar mediante un proceso Harris menor para oxidar el resto de impurezas, hasta contenidos de 1 ppm. Hasta este punto se obtiene plomo con un nivel de pureza adecuado para su uso industrial, por lo que es enviado a moldeado.

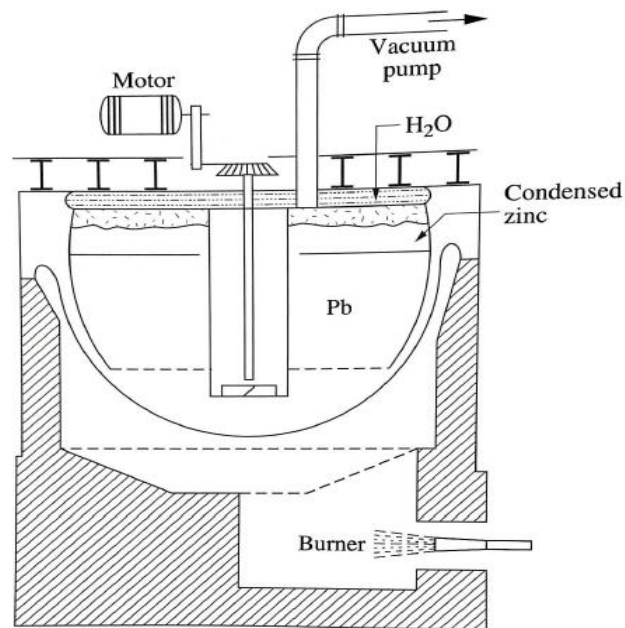


Figura 8. Paila al vacío utilizada en el proceso de descincado (Vignes A. 2011)

#### 1.4.5.2 Descincado por vía oxidante

El descincado por vía oxidante o afino final, se basa en la oxidación forzada de las impurezas con el uso de agentes tales como oxígeno, cloro o sales oxidantes durante largos periodos y a altas temperaturas.

El proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: el plomo es llevado a un horno de reverbero, donde se mantiene durante doce horas a 760 °C, mientras se hace pasar a través del mismo aire, cloro o sales fundidas para formar óxidos, cloruros o zinc sódico. El zinc junto al resto de las pequeñas impurezas restantes forma una espuma, que posteriormente es desnatada, esta se puede regresar al proceso si contiene gran cantidad de plomo. El resultado de la operación es un plomo con un estado de pureza suficiente para su uso comercial.



## 1.5 Afino de los productos secundarios del tratamiento de plomo

Del proceso pirometalúrgico de refinamiento del plomo se separan las impurezas en forma de costras (natas solidificadas) o cristales, estas requieren de un posterior tratamiento para obtener valores comerciales. Las impurezas de plomo que tienen un valor comercial (en orden de valor) son: oro, plata y cobre. En algunos procesos el bismuto puede ser afinado, tal es el caso de la refinería Met-Mex en México, sin embargo, su afino depende de su contenido en el concentrado, la capacidad de procesamiento de la instalación metalúrgica y factores económicos.

### 1.5.1 Tratamiento de dross y mata de cobre

El dross y mata de cobre desnatados son tratados por licuación para separar la mayor cantidad de plomo, el resultado del proceso es una mata de composición: 20% de plomo, 20% de azufre, 6% de hierro y el resto de cobre. Normalmente una instalación metalúrgica del plomo no tiene la capacidad para refinar cobre.

El cobre en forma de costra solidificada es vendido a las fundiciones de cobre para su afino, donde es enviado al tratamiento pirometalúrgico del cobre para ser parte de la carga de alimentación de los hornos de tostación o de fundición-conversión y después pasar a la electro-refinación.

### 1.5.2 Tratamiento de costras y cristales de plata-oro

Los subproductos más importantes del proceso pirometalúrgico del plomo son la plata y el oro, al ser metales preciosos son refinados en la misma instalación pirometalúrgica para su comercialización en doré o lingotes de oro y plata. La costra que se recupera del proceso de desplatado es rica en plomo y zinc, una composición típica de esta costra es: 10-20% de Ag + Au, 40-60% de Zn y el resto es plomo. El proceso de afino se basa en la eliminación del plomo y zinc para posteriormente realizar una copelación y obtener un doré **(4)**.

#### 1.5.2.1 Prensado

El plomo se reduce realizando un prensado en caliente, que se realiza de la siguiente manera; la costra es calentada a 600 °C, con ayuda de una potente máquina de prensado impulsada por aire (*Ver Figura 9*), es separado la mayor cantidad posible de plomo, se reduce en un 40-50%.

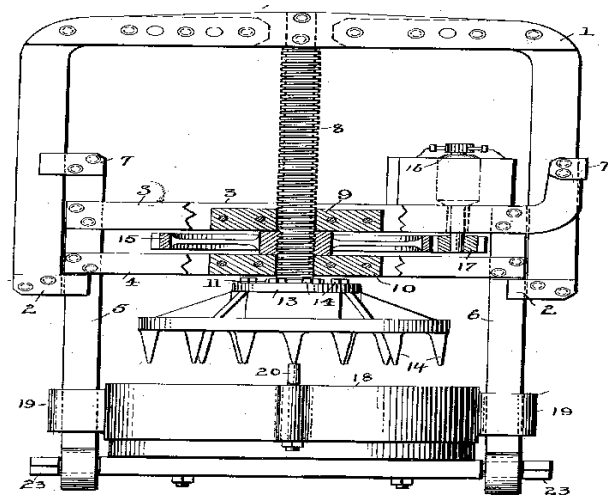


Figura 9. Prensa utilizada en el proceso de eliminación de plomo de las costras de oro-plata (Lagos de la F., 2017)

### 1.5.2.2 Destilado del Zinc

La eliminación del zinc por completo de las costras se realiza a través del proceso de destilación en horno de retorta (Ver Figura 10). La costra es alimentada en una retorta de grafito y la temperatura es elevada a 1,200 °C durante 6-8 horas para realizar la destilación del zinc, de este proceso se obtienen dos productos:

1. Zinc; el cual se recupera en el condensador, este se reutiliza en el proceso de desplatado
2. Plomo enriquecido; es un plomo que puede contener hasta 150 kg de plata y 500 g de oro por tonelada, este es moldeado en barras.

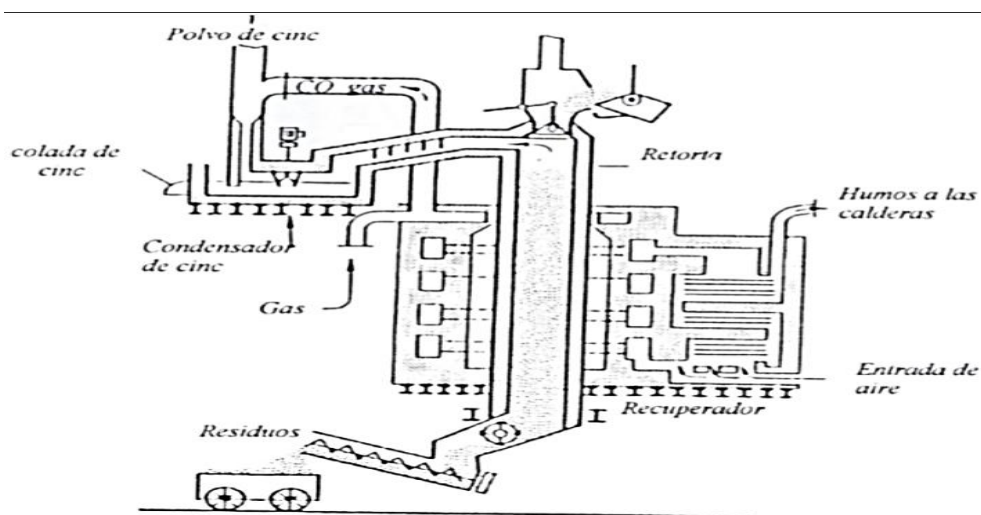


Figura 10. Esquema de un horno de retorta utilizado en el proceso de destilado de zinc (Lagos de la F. 2017)

### 1.5.2.3 Copelación

El proceso de copelación se basa en el principio de oxidación selectiva; cuando el plomo que contiene plata es fundido y se somete a exposición de aire, se oxida selectivamente a  $PbO$  y la plata no se afecta. El  $PbO$  fundido funciona como solvente de los óxidos que forman las pequeñas contaminaciones que pueden estar presentes, la plata y oro por su parte con una menor afinidad al oxígeno y una mayor tensión superficial quedan sobre la superficie de la copela. La masa fluida de  $PbO$  es evacuada continuamente dejando una aleación de plata-oro, conocida como doré (Ver Figura 11).

A nivel industrial el proceso se lleva a cabo en un pequeño horno de reverbero en dos etapas; cada etapa en un horno separado. En la primera etapa, se obtiene un producto que contiene 50% de Ag. El producto se procesa luego en el segundo horno para producir 99% de Ag. Luego se vacía en forma de lingotes o se granula.

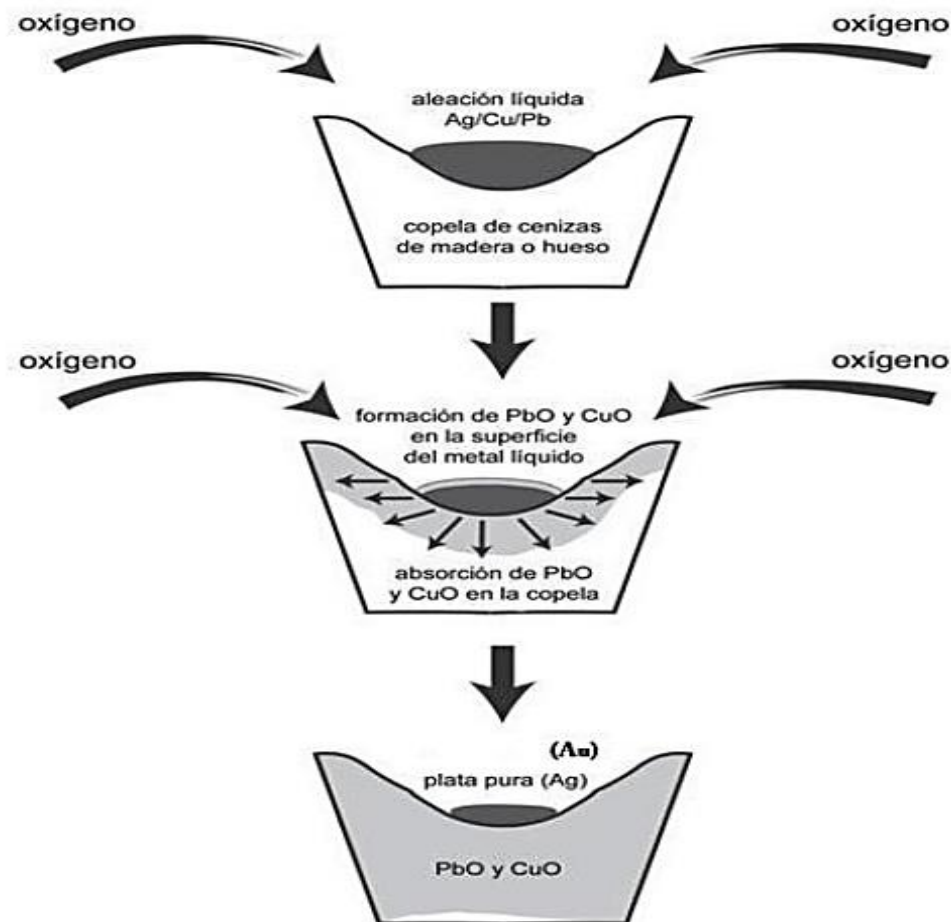


Figura 11. Esquema del proceso de copelación de oro y plata (LMS Consulting, 2018)

#### *1.5.2.4 Separación de Oro y Plata*

La separación del oro y plata se puede realizar por 3 vías: el uso de ácidos, formando cloruros o por electrólisis. En todos los casos se obtiene oro y plata por separado los cuales son moldeado en lingotes **(9)**.

- **Ataque ácido:** Se realiza con ácido nítrico para la disolución de la plata que acompaña al oro, la plata es recuperada por precipitación como cloruro de plata. Otros ácidos que se pueden usar son ácido sulfúrico o agua regia.
- **Formación de Cloruros (Proceso Miller):** Es un tratamiento con cloro gas a 1150 °C, se basa en el hecho que el oro no forma fácilmente cloruros a diferencia de la plata, la cual volatiliza como cloruro de plata.
- **Electrólisis (Proceso Wohlwill):** El proceso utiliza la electrólisis para la separar ambos metales, la aleación se moldea en ánodos y se utilizan cátodos de titanio o de oro fino. Se utiliza como electrolito una disolución acuosa de ácido tetracloroaúrico con ácido clorhídrico. El oro es depositado en el cátodo con una pureza superior del 99.99%.

## Capítulo 2: “Lixiviación del concentrado de PbO por medio de ácido acético”

---

## 2.1 Tratamientos hidrometalúrgicos; lixiviación

La hidrometalurgia forma parte de la metalurgia extractiva, al igual que la pirometalurgia y electrometalurgia, durante los últimos 50 años ha ganado importancia por sus múltiples aplicaciones y ventajas. La hidrometalurgia se define como la ciencia de la extracción en un ambiente acuoso, de los metales desde los minerales que lo contienen **(10)**.

La hidrometalurgia se desarrolla en 3 etapas fisicoquímicas:

- **Disolución selectiva:** Etapa en la que se disuelven los metales desde el mineral que lo contiene.
- **Procesamiento y transformación:** Etapa en la que los metales disueltos son purificados o concentrados aun en solución acuosa.
- **Recuperación selectiva:** En esta etapa los valores metálicos disueltos en el medio acuoso son recuperados en forma sólida.

La etapa crucial de la hidrometalurgia es la disolución selectiva, también conocida como lixiviación; en ella intervienen un agente químico lixivante (disolvente) que suele estar disuelto en una solución acuosa, este es capaz de disolver a los metales reactivos y dejar la mayoría de la ganga como un residuo sólido.

Existen condiciones en diversos casos que provocan que el tratamiento se convierta en demasiado costoso y hasta impráctico por la vía pirometalúrgica y comprenden las siguientes cuatro situaciones **(10)**:

- Concentrados tostados con diversas impurezas perjudiciales, que pueden ser arrastradas durante el proceso pirometalúrgicos y requieren diversas etapas para su eliminación.
- Minerales y concentrados que contienen muy baja ley y/o con menos del 1% del metal primordial.
- Óxidos metálicos con ley promedio alta que no se prestan para que puedan ser reducidos a metal con ayuda de los hornos, utilizando carbón como reductor.
- Óxidos metálicos con puntos de fusión demasiados altos para que sea posible su procesamiento en el horno.

La hidrometalurgia como alternativa a las técnicas pirometalúrgicas se ha mantenido de forma exitosa, debido a la constante baja en las leyes minerales en yacimientos, el incremento de la regularización de las emanaciones de gases y polvos de procesos de fundición, así como de las escorias generadas en el mismo proceso. En la *Tabla 4* se observa la comparación de la hidrometalurgia y la pirometalurgia.

Tabla 4. Comparación entre la pirometalurgia e hidrometalurgia (Mhovilovic D., 2001)

	<b>Pirometalurgia</b>	<b>Hidrometalurgia</b>
<b>Emisión de gases y polvos</b>	Existe la constante emisión de gases y polvos, por lo que requiere de recuperadores de estos mismos y un posterior tratamiento.	No existe la emisión de gases y polvos, por lo cual no se requiere tratamiento de estos.
<b>Manejo de materiales</b>	Se requiere transferir constantemente entre hornos y pailas, esto se vuelve engorroso y ambientalmente difícil el control de emisión de gases.	El intercambio de materiales se realiza en forma acuosa, por lo que solo requiere canaletas o tuberías para su control.
<b>Consumo de energía</b>	Dado que se requieren temperaturas elevadas se demanda grandes cantidades de energía, además de que existen pérdidas de calor en el proceso con lo que el consumo de energía es constante.	El consumo es mínimo ya que las temperaturas de reacción no superan los 100°C. Puede existir un consumo importante de energía eléctrica en la recuperación electrolítica.
<b>Tratamiento de minerales complejos y de baja ley</b>	Las bajas leyes perjudican al proceso pirometalúrgico pues exigen concentrados con leyes altas para obtener procesos eficientes y generar menos escoria.	La disolución selectiva de metales es aprovechable para bajas leyes y minerales complejos, haciendo viable a los yacimientos con estas características.
<b>Residuos</b>	Se generan escorias las cuales deben ser almacenadas con rigurosas medidas ambientales.	En general, se presentan menores dificultades con los residuos, ya que las soluciones líquidas son de carácter neutralizable o económicamente aprovechables.
<b>Costos</b>	Se tienen costos elevados y no son rentables para escalas pequeñas. La inversión en instalaciones auxiliares es alta.	Se requiere una menor inversión en instalaciones y el proceso es aplicable en cualquier escala económica.

## 2.2 Antecedentes de los tratamientos hidrometalúrgicos del plomo

Actualmente, a nivel industrial, la aplicación de la hidrometalurgia para el tratamiento de plomo es inexistente y se rige exclusivamente por la vía pirometalúrgica. Si bien el tratamiento pirometalúrgico del plomo se caracteriza por su eficiencia, también por un alto consumo de energía ya que se requieren altas temperaturas durante todas las etapas del proceso, se generan emisiones de gases y polvos que requieren de tratamientos para su neutralización y representan costos. A lo anterior se suma una creciente política ambiental y regularización en la industria minero-metalúrgica durante las últimas décadas, esto hace necesario el estudio de aplicación de la hidrometalurgia como alternativa para el tratamiento de plomo.

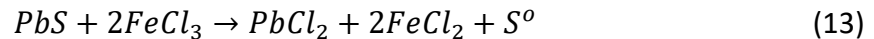
El estudio de la lixiviación del plomo se ha realizado durante las últimas 3 décadas, sin embargo, no se ha aplicado a nivel industrial, algunos de los reactivos lixiviantes que han sido objetos de estudio para su aplicación en el plomo son:

- Cloruro férrico
- Sulfato férrico
- Ácido clorhídrico
- Ácido nítrico
- Hidróxido de sodio
- Ácido cítrico
- Ácido tartárico
- Ácido acético

### 2.2.1 Lixiviación de Pb con cloruro férrico

Es posible lixiviar plomo a partir de un concentrado de plomo (PbS) con el uso de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) para la obtención de cloruro de plomo y azufre. La solubilidad del cloruro de plomo es baja, es necesario trabajar a una temperatura de 100 °C por aproximadamente 15 minutos para poder obtener un porcentaje de extracción alto, para que el 99% del Pb se solubilice **(11)**.

La reacción que ocurre es:



La solución cargada de la lixiviación se deja enfriar para propiciar la cristalización de PbCl<sub>2</sub>, posteriormente se recurre a la electrolisis con sal fundida para la obtención de plomo con una pureza mayor al 99.94%.

Es posible recuperar los subproductos de los residuos de la lixiviación a partir de métodos convencionales, aunque parte de ellos (Ag, Cu y Zn) se disuelven ligeramente en la solución lixivante, se pueden cementar, pero no de forma eficiente.

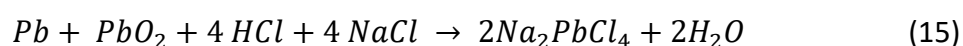
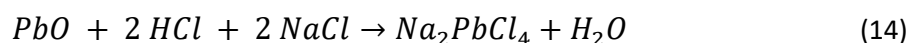
Su aplicación en la industria no fue posible ya que requiere de un proceso de electrolisis, implicando altos consumos de energía. El estudio de la lixiviación con cloruro férrico fue



incentivado por el extinto buró federal de minas de los Estados Unidos de América (USBM por sus siglas en inglés) como una alternativa al proceso pirometalúrgico para reducir las emisiones de SO<sub>2</sub> **(12)**.

### 2.2.2 Lixiviación de Pb con ácido clorhídrico

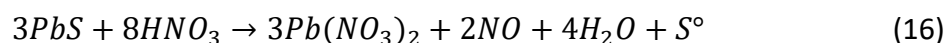
La lixiviación con ácido clorhídrico se realiza disolviendo el plomo de un concentrado previamente tostado en un reactor en el que se agrega el ácido diluido en salmuera (solución de agua con NaCl), la eficiencia de disolución de plomo es alta, alcanzando 99.7% **(13)**. Las reacciones que se producen son las siguientes:



Gracias a este proceso se obtiene una disolución con algunas impurezas, la disolución debe someterse a una purificación por medio de filtrado y adicionando reactivos (con el fin de eliminar las impurezas en forma de cloruro). Para obtener plomo metálico es necesario recurrir a un proceso de electrólisis.

### 2.2.3 Lixiviación de Pb con ácido nítrico

La lixiviación de plomo a partir de sulfuro de plomo (PbS) en soluciones de HNO<sub>3</sub> ha sido objeto de estudio por Peters y Vizsolvi **(14)** obteniendo disoluciones de 91% del plomo en 10 horas con una concentración 120 g/L de ácido nítrico. La reacción que se produce es:



Del proceso se obtiene una solución con impurezas (hierro, cobre y zinc), dichas impurezas se pueden eliminar en un proceso de purificación adicionando PbO para neutralizar e hidrolizar el hierro, cobre y zinc. Para la obtención de plomo metálico a partir de la solución cargada es necesario recurrir a la electrólisis, sin embargo, la electrorefinación del plomo desde soluciones de nitrato no es directa y se presentan dos complicaciones: el plomo se puede depositar como PbO<sub>2</sub> en el cátodo y el ácido nítrico reduce al cátodo provocando que re-disuelva el plomo que se haya depositado en ellos **(15)**.

### 2.2.3 Lixiviación de Pb con hidróxido de sodio

La lixiviación de sulfuros de plomo en soluciones de NaOH ha sido objeto de estudios con el objetivo de potencializar su uso en la industria, Márquez, Ornelas y Contreras **(16)** determinaron que es posible disolver de 5.1 a 5.9 g/ de Pb a partir de un concentrado de sulfuro de plomo previamente tostado utilizando NaOH con una concentración 2.5M y temperatura ambiente de 25 °C. Zhao **(17)** determinó que es posible obtener disoluciones

de 2.96 a 3.05 g/L de Pb a partir de matrices de smithsonita utilizando una solución 5M de NaOH a una temperatura superior a 90 °C.

Recientemente se ha estudiado la lixiviación de Pb con NaOH a partir de concentrados sulfúricos mixtos de Pb-Zn, Villar **(18)**, en dicho estudio se analizaron la influencia de los parámetros de concentración de NaOH, agitación, granulometría, temperatura y dilución de pulpa. La reacción que describe al proceso es:



La mayor disolución de Pb que se obtuvo fue alrededor de 98% con una solución lixivante de NaOH 4M, una velocidad de agitación de 800 rpm, granulometría de mineral – 100# y temperatura ambiente de 21 °C.

## 2.3 Lixiviación con ácido acético como alternativa para el tratamiento de concentrados de Pb.

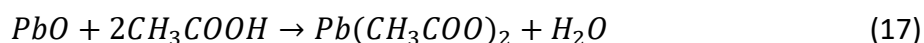
Una alternativa para el tratamiento del plomo es la lixiviación con ácidos orgánicos, específicamente el ácido acético, este ha ganado interés para su aplicación en la industria debido a que se generan menos residuos, se pueden reducir costos de operación y se simplifica el tratamiento a comparación de las múltiples etapas que se requieren por la vía pirometalúrgica.

El ácido acético, también llamado ácido etanoico, es un ácido orgánico de dos átomos de carbono (CH<sub>3</sub>-COOH), es moderadamente ácido (pH=4.8). Se aplica en la industria química para formar acetatos de ésteres, tales como el acetato de vinilo o acetato de celulosa.

El primer antecedente que se tiene del uso del ácido acético aplicado al plomo es su uso como disolvente de diferentes óxidos de plomo, específicamente para determinar el plomo que se puede disolver en artículos de cerámica y porcelana. Antiguamente se usaban pigmentos a base de óxidos de plomo en dichos artículos lo cual representaba una fuente de intoxicación para el ser humano. La Norma Oficial Mexicana *NOM-009-SSA1-1993 "Salud ambiental. Cerámica vidriada. Métodos de prueba para la determinación de plomo y cadmio solubles"* establece el método de ensaye para disolver plomo y cadmio de artículos de cerámica con el uso de ácido acético al 4% como disolvente, posteriormente es cuantificada la cantidad de plomo disuelto por espectrometría de absorción atómica (AA) o por plasma inductivamente acoplado (ICP). A nivel internacional la *ISO-6436/1-1981 "Artículos de cerámica en contacto con alimentos; Liberación de plomo y cadmio"* establece la misma prueba para disolver el plomo de cerámicos destinados como recipientes alimenticios.

Márquez y Ruiz **(19)** estudiaron la lixiviación de óxidos de plomo a partir de los desechos (copelas y crisoles) derivados del proceso de ensaye al fuego para el análisis de oro y plata con el fin de desclasificar como peligrosos a estos desechos según la Norma Oficial Mexicana *NOM-053-SEMARNAT-1993*. Fueron analizados los residuos, determinando una ley de plomo del 39.6%, siendo que la mayor parte (90%) se encuentra en la copela como litargirio (óxido de plomo). Al comparar 2 posibles disolventes de plomo, acetato de amonio y ácido acético, determinaron que el mejor disolvente es el ácido acético, ya que la acción del acetato de amonio era mínima (1.69% de plomo disuelto). La máxima extracción de plomo con ácido acético fue de 86% en copelas y 81% en crisoles con una concentración del 10%, 48 horas de tratamiento, velocidad de agitación 30 rpm, granulometría a -14#, 25% de sólidos, pH 1.4 y temperatura ambiente.

La afinidad del ácido acético hacia el plomo en forma de óxido está dada por las reacciones:

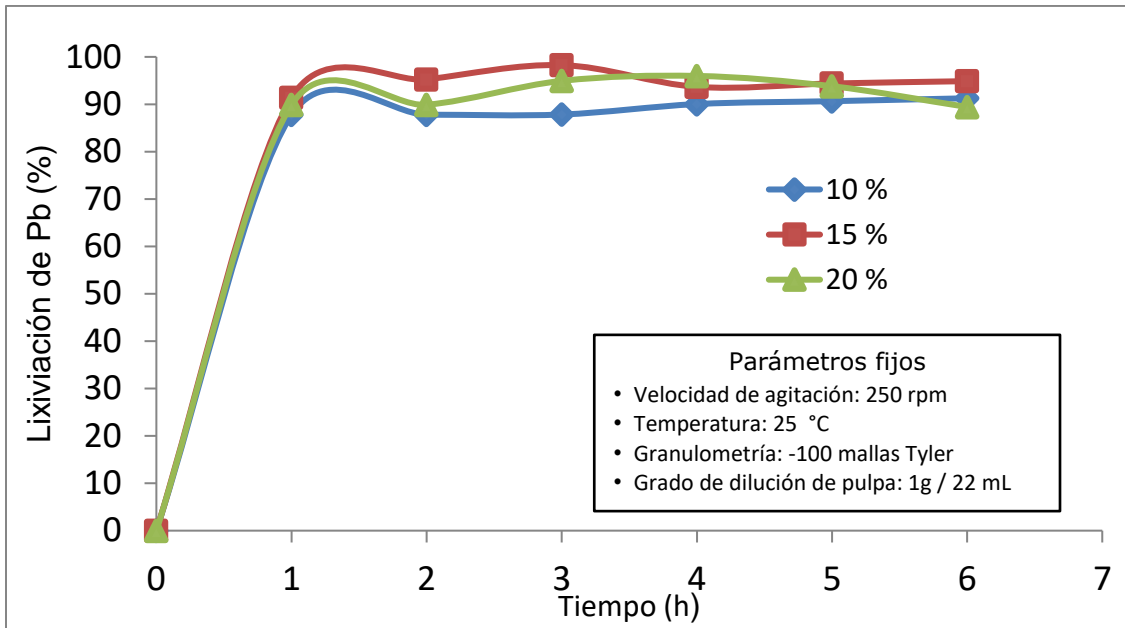


Dichas reacciones son conocidas por el proceso de fabricación de acetato de plomo para uso industrial; consiste en mezclar ácido acético con litargirio en grandes pailas, calentar y posteriormente dejar enfriar y cristalizar la sal conocida como acetato de plomo neutro **(20)**.

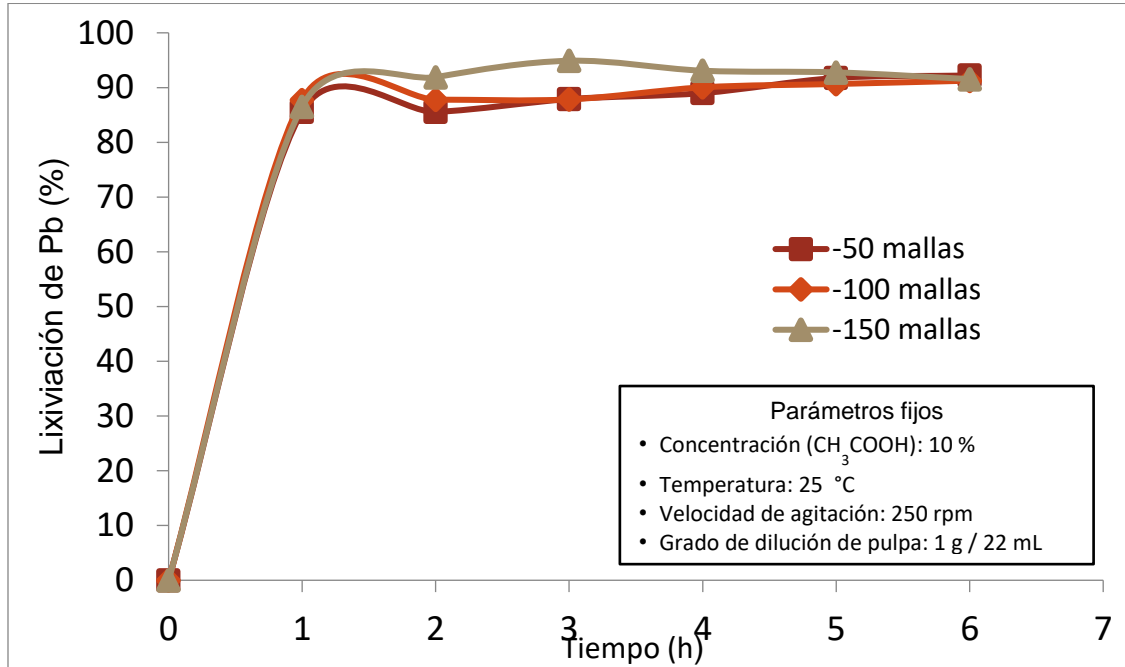
Partiendo de lo anterior García Villa **(2)** estudió la propuesta de utilizar ácido acético como agente lixivante de plomo a partir de concentrados sulfúricos (galena) previamente tostados, con el fin de generar una alternativa a la ruta del proceso pirometalúrgico. Esta propuesta presenta ventajas ecológicas y económicas. En dicho estudio se analizaron seis variables fundamentales en el proceso de lixiviación:

- Concentración de agente lixivante
- Velocidad de agitación
- Temperatura
- Granulometría
- Dilución de pulpa
- Tiempo

Las variables que tuvieron mayor influencia fueron la concentración de ácido acético y la granulometría del material. Al variar la concentración de ácido en 10, 15 y 20 % después de una hora el cambio es mínimo, el porcentaje de lixiviación es constante, sin embargo, el mejor resultado se logró con la concentración del 15%. Al variar la granulometría del óxido de plomo en -50, -100 y 150 # Tyler se observó una mayor recuperación con el tamaño más fino, aunque la liberación del plomo es existente desde la malla -50 (*Ver Gráfica 4 y 5*).



Gráfica 3. Efecto de la concentración de ácido acético en la intensidad de lixiviación de PbO (García Villa M., 2016)



Gráfica 4. Efecto de la granulometría en la lixiviación de PbO (García Villa M., 2016)

En dicho estudio se observó que en 9 de las 11 pruebas se obtuvieron más del 80% de disolución de Pb transcurrida una hora de agitación (Ver Tabla 5) las excepciones se presentan cuando la relación de dilución es baja.

Tabla 5. Resultados de las pruebas de lixiviación de Pb. Valores mínimo y máximo remarcados en rojo (García Villa M., 2016)

	Prueba estándar	Granulometría		Temperatura		Dilución de pulpa		Vel. De agitación		Conc. CH <sub>3</sub> 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%

Los mejores resultados de lixiviación (98% de Pb disuelto) se obtuvieron con los siguientes parámetros:

- Concentración de ácido acético de 15%.
- Dilución de pulpa 1g de calcina en 22 mL de ácido acético.
- Temperatura 25 °C.
- Velocidad de agitación 250 rpm.
- Granulometría -100 malla Tyler.
- Tiempo 3 horas.

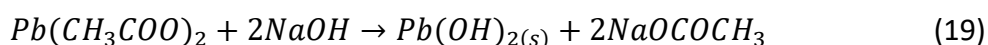
El autor concluyó:

- 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.
- Este tipo de lixiviación puede ser útil para minerales de plomo que no se concentran por flotación (óxidos naturales).
- Para lograr una óptima lixiviación es necesaria una tostación eficiente.
- El ácido acético resultaría ser un buen lixivante por ser: orgánico, manejable, económico, selectivo y regenerable.
- La superficie del mineral controla la disolución, por lo que se recomienda liberarlo.
- El método que se aborda en esta investigación es una alternativa limpia, sencilla y económica para tratar los concentrados de plomo.

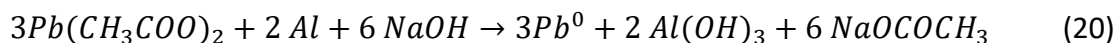
Al igual, recomendó: *“Para recuperar el plomo de la solución ácida, se deben estudiar diferentes operaciones, como la cristalización (seguida por el calentamiento del acetato de plomo buscando la reducción del plomo), precipitación química, cementación o reducción electrolítica. La propuesta podría incluir la regeneración del ácido acético.”*

Rojas Trejo **(21)** estudió la precipitación y cementación del plomo a partir de la solución cargada de la lixiviación con ácido acético de Pb. La precipitación se estudió en medio alcalino con la adición de NaOH, al adicionarlo el pH sube de 2 hasta aproximadamente 10, logrando que el compuesto soluble (acetato de plomo) se transforme en un sólido insoluble (en forma de hidróxido metálico).

La reacción que describe al proceso de precipitación del plomo es:



La precipitación de Pb es relativamente sencilla, permite regenerar el reactivo de lixiviación como acetato de sodio, sin embargo, el Pb precipita como hidróxido por lo tanto requiere ser calcinado y reducido para su obtención en forma elemental. La cementación se estudió en un medio alcalino pH 10, usando aluminio como metal cementante. El plomo al ser metal menos activo que el aluminio, según la serie electromotriz, es desplazado y reducido hasta ser precipitado. La reacción que describe el proceso de cementación del plomo es:



El mejor resultado que se obtuvo en la precipitación fue de 88% de Pb bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de Pb: 18.5 g/L
- Masa de NaOH: 2.9 g
- Velocidad de agitación: 0 RPM
- Temperatura: 25 °C

El mejor resultado que se obtuvo en la cementación con Al fue de 94% de Pb bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de Pb: 4.62 g/L
- Concentración de NaOH: 4M
- Masa de Al: 1 g
- Longitud y diámetro del cilindro de Al: 6 mm
- Temperatura: 25 °C

Al comparar las pruebas realizadas de cementación y precipitación (Ver Tabla 6 y 7) se observan mejores resultados en las pruebas de cementación.

Tabla 6. Recuperaciones de precipitación de  $Pb(OH)_2$  desde una solución de acetato en medio alcalino (Rojas Trejo B., 2018)

Tiempo (min)	Prueba estándar	Concentración NaOH (2.3g)*		Velocidad de agitación (ORPM)*		Concentración de Pb (0.37g/20mL)*	
		2.6g	2.9g	150 RPM	300 RPM	0.185g/20mL	0.0925g/20mL
30	32%	47%	44%	70%	51%	40%	67%
60	42%	47%	54%	65%	65%	41%	82%
90	43%	48%	83%	83%	63%	57%	81%
120	44%	48%	88%	70%	60%	65%	81%

Tabla 7. Recuperaciones de pruebas de cementación con Al para la obtención de Pb metálico desde solución de acetato de plomo en medio alcalino (\*parámetros de la prueba estándar) (Rojas Trejo B., 2018)

Tiempo (min)	Prueba estándar	Concentración NaOH (4M)*		Vel. de agitación (ORPM)*		Longitud del Aluminio (6mm)*		Masa de Aluminio (1g)*		Concentración de Pb (0.37g/20mL)*	
		3M	5M	150 RPM	300 RPM	3mm	12mm	0.5g	1.5g	0.185g/20mL	0.0925g/20mL
30	32%	59%	78%	49%	40%	46%	35%	57%	27%	69%	50%
60	57%	62%	62%	86%	51%	84%	39%	62%	32%	76%	75%
90	65%	68%	59%	80%	69%	73%	34%	65%	36%	63%	61%
120	76%	59%	78%	73%	42%	51%	39%	65%	34%	92%	94%

El autor concluyó:

- Es factible obtener plomo de una solución de acetato por precipitación o cementación, siempre y cuando esté en un medio alcalino.
- La precipitación y cementación alcalinas de plomo permiten regenerar el residuo para la lixiviación (acetato de plomo).
- La recuperación de plomo por precipitación desde la solución de acetato permite su obtención en forma de hidróxido [Pb(OH)<sub>2</sub>]. Sin embargo, debe pasar por un proceso de calcinación y reducción para obtenerlo en forma elemental.
- En la precipitación, las variables que aumentan la recuperación de plomo son una mayor masa de NaOH y velocidad de agitación a 150 RPM.
- La cementación con aluminio desde solución de acetato permite la recuperación de plomo metálico directamente, sin embargo, se necesita de una mayor cantidad de NaOH para la alcalinización.
- La superficie de contacto del Al controla la disolución del plomo, al ser mayor proporciona una mejor cementación de Pb.
- Económicamente, la cementación de plomo resulta ser el método más conveniente para recuperar Pb de la solución de acetato.
- El porcentaje de cementación puede decrecer debido a que la alcalinidad va aumentando ocasionando la redisolución del cemento de plomo.

Así mismo el autor propuso un diagrama de flujo del proceso de obtención del plomo a partir de la lixiviación del concentrado con ácido acético y su recuperación como plomo metálico (*Ver Diagrama 6*).

En el presente trabajo se estudiaría el tratamiento de los residuos sólidos producto de la lixiviación con ácido acético, puntualmente se profundizará en la recuperación de los subproductos asociados en un concentrado de Pb.



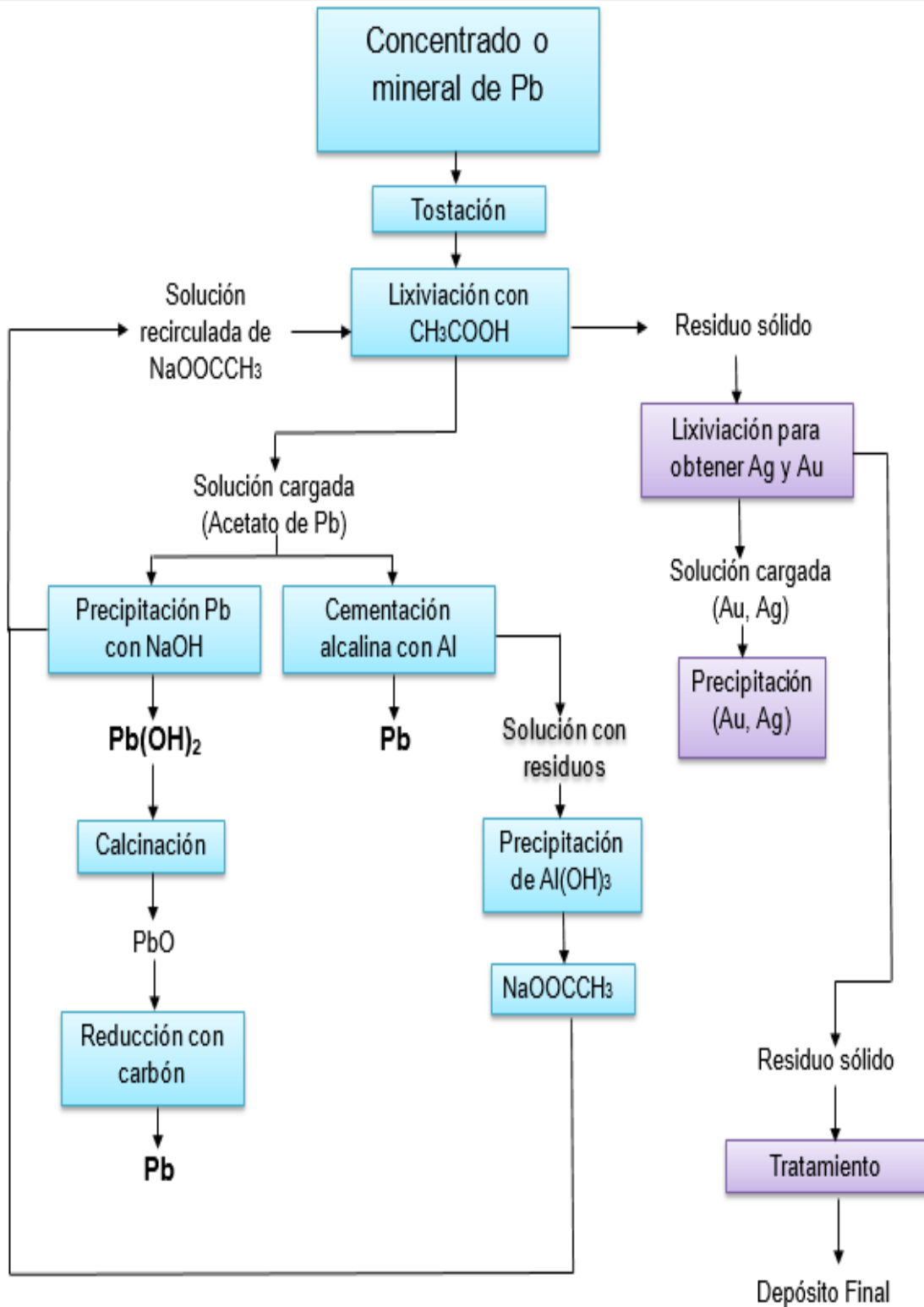


Diagrama 6. Proceso propuesto para la obtención de plomo a partir de una solución de acetato (García Villa M., 2016)

## Capítulo 3.- Características de los residuos de la lixiviación ácida del concentrado de PbO

---

El concentrado de Pb utilizado para las pruebas fue sometido a un análisis para la reconstrucción mineralógica, considerando análisis químico, minerográfico, petrográfico y por difracción de rayos X **(16)**. Las especies con mayor presencia son galena (57.2%) y calcopirita (12.8%). En la *Tabla 8* se puede observar la reconstrucción completa del concentrado para un total de 84.5%, esto es debido a que se pudieron omitir especies que no se detectaron con las técnicas empleadas.

**Tabla 8. Reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo (Márquez M., 2015)**

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

En la *Tabla 9* se presenta el porcentaje por elemento, mostrando que casi el 50 % es plomo, aparecen únicamente los elementos con presencia mayor a 0.02 %

**Tabla 9. Porcentaje de cada elemento (elementos mayores) presente en el concentrado (Márquez M., 2015)**

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

En la *Tabla 10* se presenta un análisis más completo por elemento en el concentrado realizado con un equipo de doble haz. Se observa una ley de 0.24% de Ag y una ley de Au no detectable por el equipo.

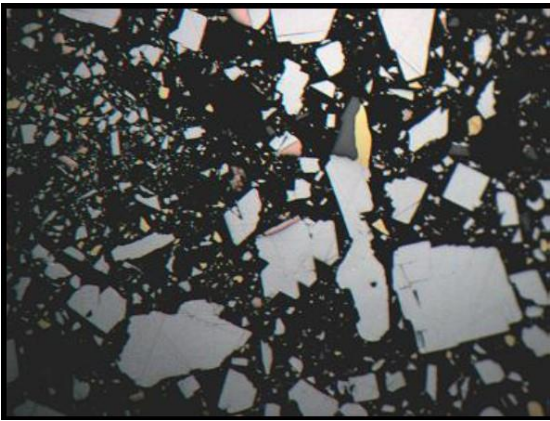
**Tabla 10. Porcentaje de elementos menores presentes en el concentrado (Márquez M., 2015)**

	Ag (%)	Al (%)	As (%)	Au	Bi	Sn	Sr (%)	Te	Ti (%)	Tl	V	Na	K
Mineral de Cabezas	0.014	0.249	0.737	<lim	121.7 mg/kg	<lim	0.006	<lim	0.028	<lim	53.5 mg/kg	134 mg/kg	67.4 mg/kg
Concentrado de Plomo	0.240	0.053	0.518	<lim	21980 mg/kg	16.7 mg/kg	0.001	12.5 mg/kg	0.004	0.002	<lim	377 mg/kg	303 mg/kg

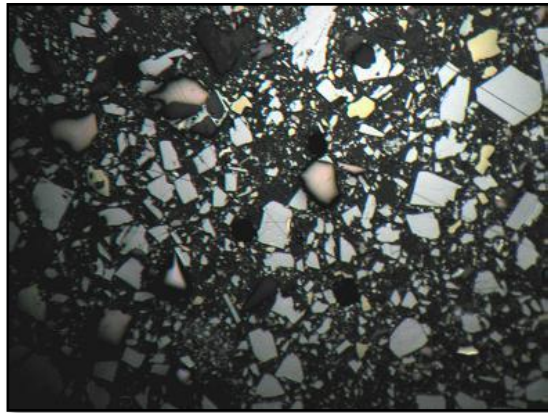
En la *Tabla 11* se indica el porcentaje de liberación de galena, por fracción granulométrica, obtenido con base en el análisis por microscopía estereoscópica. Se puede observar un incremento en el porcentaje de liberación a medida que se reduce el tamaño de la partícula: a 127  $\mu\text{m}$  se libera 76.9 % y a 68  $\mu\text{m}$  100 %. El porcentaje de partículas libres de galena (en las diferentes fracciones) es variable, lo cual se puede observar en las *Fotografías 1 y 2*.

**Tabla 11. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica (Márquez M., 2015)**

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



Fotografía 1. Superficie pulida de la muestra, se observan abundantes partículas de galena gris oscura con asociaciones de pirrotita rosa y escasas partículas de calcopirita amarilla.



Fotografía 2. Superficie pulida de la muestra, se observan partículas libres de galena y asociadas a pirrotita y múltiples de esfalerita-calcopirita. Las partículas más pequeñas corresponden a galena, calcopirita y pirrotita.

El concentrado fue sometido a una tostación total a 900 °C con el fin de oxidar el sulfuro de plomo, el resto de sulfuros se oxida a temperaturas menores (*Ver Tabla 12*) por lo que se espera una conversión total de sulfuros a óxidos.

Tabla 12. Reacciones de oxidación de los principales sulfuros contenidos en el concentrado

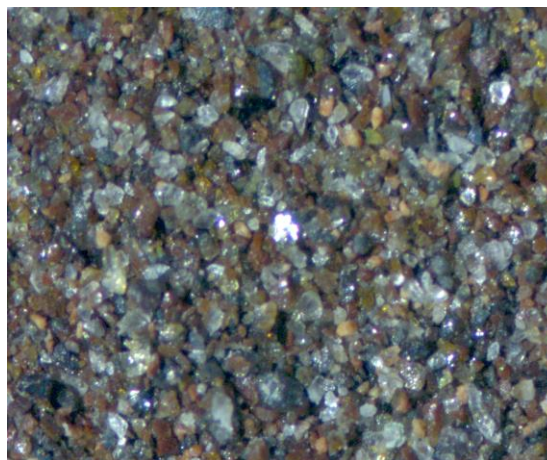
Mineral	Formula	Formula de oxidación	Temperatura de ocurrencia
Galena	PbS	$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$	900 °C
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	$2CuFeS_2 + 6.5O_2 \rightarrow 2CuO + Fe_2S_2 + 4SO_2$	650 °C
Pirrotita	Fe <sub>0,8-1</sub> S	$2FeS + 3.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$	650 °C

Posteriormente fue sometido a la lixiviación con ácido acético, disolviendo el 90% de Pb, de esta manera se obtiene un residuo sólido que mantiene la mayor parte de sus propiedades debido a que el ácido acético solo tiene afinidad por el plomo, no ataca a los metales preciosos ni al resto de los contenidos.

Al ser analizado en el microscopio óptico es posible observar la liberación de la plata con mayor claridad debido al aumento de la ley de la misma por la pérdida de Pb.

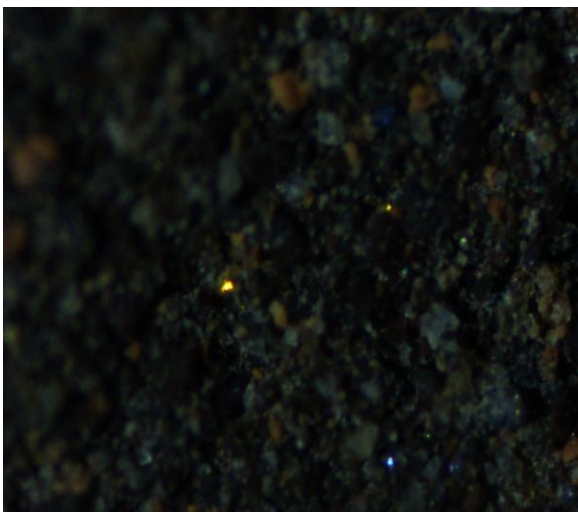


Fotografía 4. Superficie del residuo de la lixiviación ácida de Pb, las partículas plateadas corresponden a plata, los óxidos se distinguen por su color marrón y oscuro.



Fotografía 3. Superficie del residuo de la lixiviación de Pb, se observan con mayor detalle los óxidos de color marrón y en menor abundancia partículas de plata.

Al ser atacado con ácido sulfúrico la pérdida de los óxidos de Cu y Fe es notable en el residuo, este se torna blanco debido a la formación de sulfatos de Pb remanente.



Fotografía 6. Superficie del residuo de la lixiviación ácida de Pb, se observan de forma no abundante partículas de oro.



Fotografía 5. Superficie del residuo posterior a la lixiviación con ácido sulfúrico, la presencia de óxidos disminuye radicalmente.

## Capítulo 4.- Separación de Au, Ag y Cu en base a las características del residuo de la lixiviación ácida

---

## 4.1 Lixiviación de Cu con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Casi el 90% del cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales de sulfuro, estos no se tratan fácilmente con los métodos hidrometalúrgicos (no se lixivian con facilidad) de manera que la mayor parte de la extracción es mediante técnicas pirometalúrgicas. Las técnicas hidrometalúrgicas para la extracción de cobre se aplican principalmente a los minerales de cobre oxidados, a los desechos de óxido y sulfuros de baja ley. La hidrometalurgia también se aplica en la lixiviación por agitación de sulfuros tostados (22).

Usualmente el agente lixivante para minerales de cobre es una solución acuosa de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) aunque el amoníaco y ácido clorhídrico pueden ser usados para tratar minerales de sulfuro Ni-Cu o matas. Las ventajas principales del ácido sulfúrico son su bajo costo, su acción rápida sobre minerales oxidados y puede ser regenerado en la electrolisis.

El comportamiento de los minerales oxidados de cobre y sulfuros bajo lixiviación con ácido sulfúrico se puede observar en la *Tabla 13*.

**Tabla 13. Cinética de la lixiviación de cobre para diferentes especies (Mihovilovic D., 2001)**

<b>Cinética Relativa</b>	<b>Tiempo de lixiviación</b>	<b>Especies minerales en esta categoría</b>
<b>Muy rápida (a temperatura ambiente)</b>	Segundos a minutos Disolución es completa	Carbonatos (malaquita, azurita), sulfatos (chalcantita, brochantita y antlerita) y cloruros (atacamita)
<b>Rápida (requiere mayor acidez)</b>	Horas Disolución es completa	Óxidos cúpricos (tenorita) y silicatos (crisocola y dioplasa)
<b>Moderada (requieren oxidantes)</b>	Días a semanas Disolución puede no ser completa	Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita, delafosita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso.
<b>Lenta (requieren oxidante)</b>	Semanas a meses Disolución puede ser incompleta	Sulfuros simples (calcosina, digenita y covelina)
<b>Muy lenta (requieren oxidante)</b>	Años Disolución es incompleta	Sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita y tetraedrita)



### 4.1.1 Proceso convencional de lixiviación de Cu

Históricamente el tratamiento de minerales de Cu por lixiviación se ha realizado por cuatro métodos, los cuales se enumeran a continuación, siendo el segundo y cuarto los métodos que predominan en la industria.

1. Lixiviación in-situ
2. Lixiviación en terreros y pilas
3. Lixiviación en tanque por inundación
4. Lixiviación por agitación

#### 4.1.1.1 Lixiviación en terreros y pilas

La lixiviación en terreros y pilas es esencialmente la misma técnica, la mena o mineral se tritura (mecánicamente o por el uso de explosivos) para exponer los minerales de cobre y el lixivante (soluciones de ácido sulfúrico que pueden contener bacterias) escurre por gravedad entre la mena. Ambas técnicas son aplicadas a menas de baja ley, son de bajo costo de operación, pero de recuperación baja y requieren de tiempos prolongados para extraer la mayor cantidad posible de cobre **(22)**.

La lixiviación en terreros se aplica a lastres, desmontes, desechos o sobrecarga de minas de tajo abierto. La roca se amontona en grandes depósitos sobre superficies poco permeables, permitiendo la percolación de la solución lixivante. Debido a que la mayor parte del cobre que se lixivia en los terreros proviene de minerales parcialmente sulfurados es necesario ventilar (proveer oxígeno), este es suministrado entre las aplicaciones periódicas de lixivante.

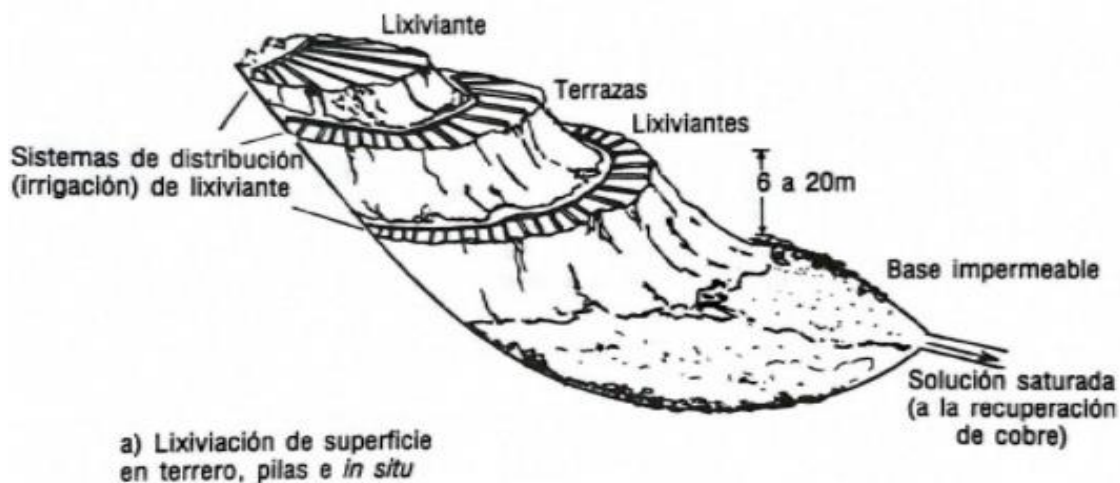


Figura 12. Esquema de un sistema de lixiviación de cobre en superficie tipo terrero (Biswas A. K., 1993)

La lixiviación en pilas consiste en preparar montones de sección trapezoidal y de una altura calculada para mantener la estabilidad y tiempo de percolación. El mineral es sometido a una preparación mecánica (trituración) para obtener una granulometría que permita buena permeabilidad.



Figura 13. Vista aérea de un sistema de lixiviación de cobre en superficie tipo pila (Aguilar J., 2018)

En ambos casos la solución rica P.L.S (pregnant leach solution) es recuperada por canales después de percolar todo el terrero o pila, esta se encuentra impura y muy diluida. Normalmente contienen de 1 a 5 kg/m<sup>3</sup> de Cu por lo que debe ser purificada y concentrada, esto se realiza por medio de la extracción con solventes con el fin de obtener una solución acuosa con una alta concentración (30 a 50 kg/m<sup>3</sup>) de Cu que sirve como electrolito para la separación por electrólisis.

#### 4.1.1.2 Lixiviación por agitación

La lixiviación por agitación es una técnica consistente en la lixiviación rápida de partículas finas (-75 $\mu$ m) por agitación mecánica y es exclusiva de minerales con alta ley o para concentrados de óxido de cobre o productos calcinados por tostación. Usualmente se realiza con soluciones muy concentradas de ácido (50 a 100 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>) y solo requiere de un par de horas debido a la alta solubilidad de los óxidos y al efectivo contacto del mineral con la solución **(23)**.

Para obtener disoluciones de cobre mayores al 95% solamente se requiere controlar:

- Molienda fina del material.
- Concentración moderadamente alta del ácido lixivante.
- Agitación adecuada.

La operación se realiza en múltiples tanques que al interior integran un sistema de agitación mecánica por medio de impulsores, la solución cargada (30 a 50 kg/m<sup>3</sup> de Cu) es clarificada y filtrada, posteriormente es enviada para su uso como electrolito del proceso de separación por electrólisis.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la lixiviación por agitación para óxidos de cobre, malaquita y crisocola son respectivamente:

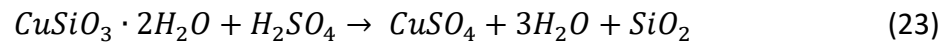
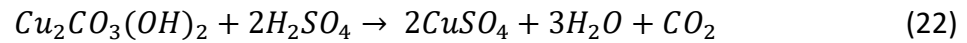
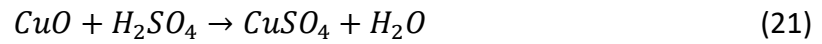


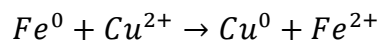
Figura 14. Tanques de lixiviación dinámica (Aguilar J., 2018)

## 4.2 Cementación de Cu con Fe

La cementación de cobre con chatarra de hierro es una operación simple y efectiva (95% de precipitación del metal), consiste en precipitar al cobre adicionando hierro debido a una reacción de oxido-reducción. El hierro al ser un metal más activo reduce los cationes metálicos de cobre y pasan a forma elemental desde la solución cargada.

Es un proceso adecuado para soluciones con baja concentración de cobre, los consumos de hierro son bajos (de 1.5 a 2.5 kg) por cada 1 kg de cobre cementado, el bajo costo de la chatarra de hierro lo hace viable.

La cementación del cobre en solución está descrita por la reacción:



Fe<sup>0</sup>= Metal, chatarra de acero

Fe<sup>2+</sup>= Fierro en solución como sulfato de hierro

Cu<sup>2+</sup>=cobre en solución como sulfato

Cu<sup>0</sup>= Cobre metálico precipitado

El cobre producto de la cementación es impuro y debe ser enviado a una instalación pirometalúrgica para su fundición y refinación, un análisis típico de este cobre es: 85 a 90% de Cu, 0.2 a 2% de Fe, 0.5 % de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La rapidez de precipitación del cobre depende de la concentración de cobre en la solución, área de hierro expuesta, temperatura y la agitación, en general es un proceso no mayor a 2 horas.

El proceso a nivel industrial se puede realizar a través de canales, conos o equipos rotatorios, básicamente el principio es el mismo; la solución cargada fluye a través de la chatarra de hierro haciendo que precipite el cobre. El proceso por conos y equipos rotatorios dan la ventaja de proporcionar agitación y facilitan el desprendimiento del cobre de la superficie del hierro **(22)**.



Figura 15. Cementación de cobre en canaletas (Ballester M. 2018)

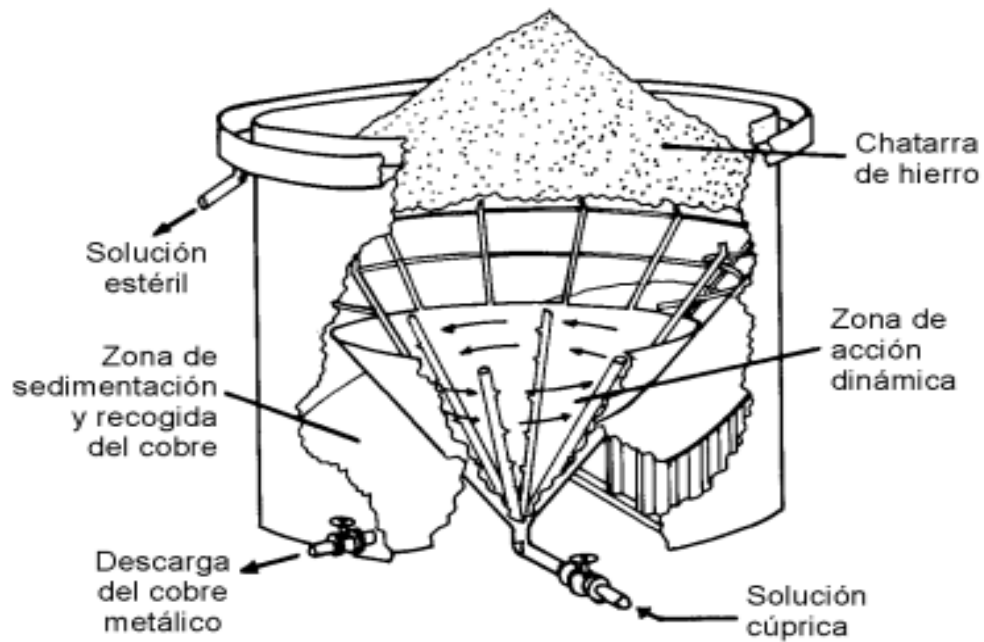
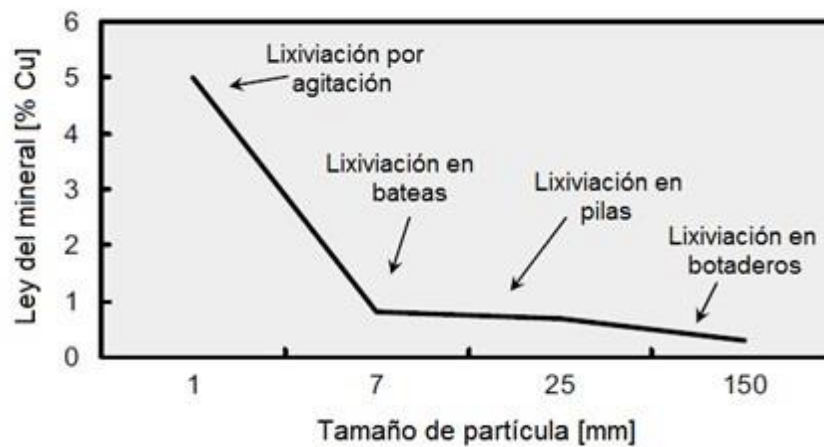


Figura 16. Esquema de un cono rotatorio para la cementación de cobre (Biswas A. K., 1993)

### 4.3 Lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de los residuos de la lixiviación ácida de Pb

Como se describió anteriormente, es posible lixiviar con ácido sulfúrico óxidos y concentrados tostados de cobre, a nivel industrial se reserva para altas leyes debido a que se requiere triturar y moler el mineral con el fin de obtener el tamaño adecuado para esta lixiviación lo cual eleva costos.

La *Gráfica 5* muestra la comparativa entre ley y tamaño de partícula, para seleccionar un método de lixiviación, es importante mencionar que para el caso de concentrados de Cu tostados la ley que hace pagable el proceso debe ser superior al 20% (24).



Gráfica 5. Selección del método de lixiviación al comparar tamaño de partícula vs ley mineral (Hinojosa O., 2016)

Los residuos de la lixiviación ácida con ácido acético para obtener plomo se ven beneficiados del tratamiento previo de tostación, por lo cual se oxidan todas las especies minerales en el concentrado. Esto hace ideal al material para lixiviarlo por agitación con ácido sulfúrico, ya que la cinética de reacción sería rápida y además el residuo conserva su granulometría a malla -100 Tyler. Si bien su ley es baja, es importante reiterar que se trata de un subproducto que al ser separado deja de actuar desfavorablemente en la obtención de oro y plata.

Las reacciones 21 22 y 23 describen el comportamiento de los óxidos de cobre al ser lixiviados con ácido sulfúrico.

## 4.4 Cementación de Cu con Fe de una solución rica producto de la lixiviación de los residuos

Debido a la baja ley de Cu se espera obtener una solución diluida de  $\text{CuSO}_4$  y al ser un subproducto se debe considerar un proceso económico, de poca inversión en instalaciones y fácil de realizar, el proceso de cementación de Cu cumple con estas cualidades. Como se estudió anteriormente, el cobre que se obtiene es impuro, hasta 10% de impurezas, por lo que se debe enviar a un proceso pirometalúrgico como alimento de horno convertidor para posterior seguir la ruta estándar de la electrorefinación.

La implementación de procesos de cementación requiere una inversión menor a la requerida para las plantas tradicionales de SX-EW (extracción por solvente y electro-obtención). No obstante, el uso de SX-EW es en la actualidad una operación muy utilizada, fundamentalmente porque no requiere de un proceso de fundición de cementos.

En la ruta pirometalúrgica del tratamiento del plomo, el cobre se obtiene como una costra solidificada del tipo mata, que es vendida de esta forma. Se propone obtener el cobre por la lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y posteriormente cementarlo con Fe para obtener un cobre impuro, el cual puede comercializado a fundidoras de cobre.

## 4.5 Concentración gravimétrica de Au y Ag

La aplicación de la concentración gravimétrica a menas auríferas y argentíferas se limita a aquellas donde se encuentra libre y en alto contenido (placeres). Sin embargo, su aplicación ha aumentado al tratamiento de menas de sulfuros con bajas leyes las cuales, debido a un tamaño grueso de partícula, es posible separar gravimétricamente Au, obteniendo concentrados enriquecidos.

El fundamento de la concentración gravimétrica es la diferencia de densidades entre los minerales a separar. En general, mientras mayor es la diferencia de densidad entre dos minerales, más efectiva es su separación; por ello el oro con elevada densidad, es fácilmente separable del cuarzo de baja densidad. Si parte de la ganga está aún ligada a las partículas de oro, disminuye su densidad específica, y por lo tanto pierde eficiencia la concentración (24).

### 4.5.1 Mesa Wilfley

Los concentradores de mesa vibratoria (oscilatoria), tales como la mesa Wilfley, utilizan como "fuerza separadora" un movimiento de sacudimiento y fenómeno de la película deslizante: el flujo de un fluido sobre una superficie plana, en este caso, el agua sobre la tabla de la mesa. Cuando ocurre este fenómeno, se establece un perfil de velocidades dentro del líquido. Las capas de agua más cercanas a la superficie se mueven menos, mientras que las más próximas a la interfase aire-agua se mueven a la máxima velocidad posible (25).

Al aplicar una acción de sacudimiento diferencial a la mesa a lo largo de su eje horizontal provoca que se abra el lecho para permitir que se hundan las partículas densas y debido a su asimetría proporciona el transporte de partículas a lo largo de la mesa.

Finalmente, la separación se produce gracias a la diferencia de velocidad que experimenta cada partícula de acuerdo con su tamaño y densidad cuando fluye sobre la capa del líquido que actúa como medio de separación.

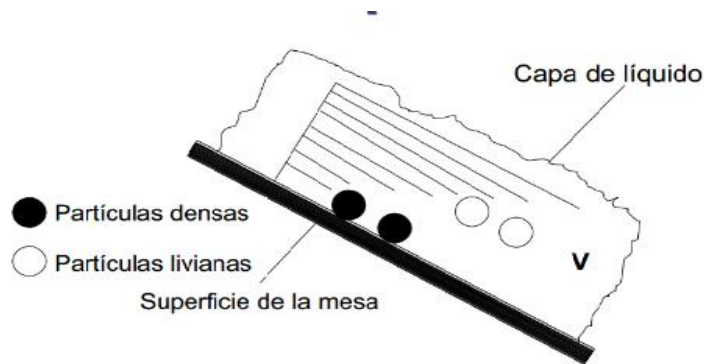


Figura 17. Esquema del comportamiento idealizado de las partículas según su tamaño en la mesa Wilfley (Velásquez S., 2018)

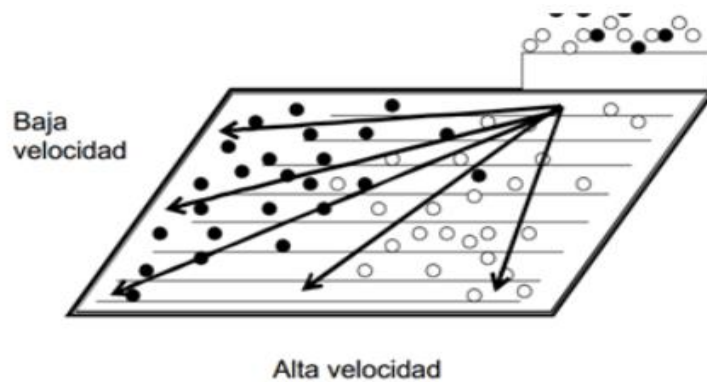


Figura 18. Esquema del comportamiento de la velocidad de las partículas según su tamaño; las partículas más densas viajan a una menor velocidad que las de menor densidad (Velásquez S. 2018)



## 4.6 Lixiviación de Au y Ag con NaCN

La creciente demanda de metales preciosos y un precio al alza con variaciones contenidas hacen necesario explotar y beneficiar yacimientos con baja ley, esto ha implicado el desarrollo de técnicas que permitan extraer al oro y plata de forma selectiva.

La lixiviación con cianuro de sodio (NaCN) ha sido desarrollada en el último siglo, siendo el método dominante para el tratamiento de menas auríferas. Su uso tiene implicaciones económicas importantes: consumo de reactivo, trituración y molienda, afectación en la recuperación según la eficiencia del proceso **(10)**.

### 4.6.1 Proceso convencional de lixiviación de Au y Ag

Al igual que el cobre, para la lixiviación de Au y Ag se han desarrollado cuatro métodos, enumerados a continuación, siendo el segundo y cuarto los métodos que predominan en la industria.

1. Lixiviación in-situ
2. Lixiviación en terreros y pilas
3. Lixiviación en tanque por inundación
4. Lixiviación por agitación

#### 4.6.1.1 Lixiviación en terreros y pilas

El principio es el mismo que el cobre, una solución lixivante percola por el mineral que permanece estático. Se preparan los terrenos (patios de lixiviación) con capas de material impermeable, arcillas generalmente, posteriormente es colocada una geomembrana asegurando que no existan filtraciones de solución lixivante al suelo. Se crean montones o pilas de sección rectangular y altura calculada para proceder al riego de la solución. La solución cargada es recolectada y enviada a la planta de recuperación. Este método es ideal para menas de muy baja ley, que no pagan procesos de molienda, es un método lento (60 días) y de menor eficiencia.

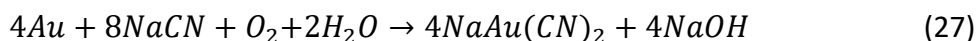
#### 4.6.1.2 Lixiviación por agitación

Este método se limita a menas o concentrados de alta ley que pueden pagar la molienda del mineral, el consumo de energía por la agitación y el consumo de reactivos. La lixiviación se realiza en tanques con medios de agitación mecánica, el mineral es alimentado en forma de pulpa y se adiciona la solución lixivante, el proceso se lleva rápidamente (24 h) y se obtienen recuperaciones superiores al 95%.

La disolución del oro y la plata por lixiviación se rige por los principios de la corrosión; se basa en la formación de dos medias celdas de reacción, una catódica y otra anódica; la

reducción del oxígeno en la superficie metálica en la zona catódica va acompañada por la oxidación del oro y plata en la zona anódica.

Las reacciones que describe al proceso son:




Es importante mencionar que la cianuración requiere de condiciones básicas, a pH < 10 el cianuro se hidroliza y se forma el gas ácido cianhídrico (HCN) el cual es altamente tóxico.

## 4.7 Cementación de Au y Ag con Al

El proceso de cementación de oro y plata es ampliamente aplicado en la industria extractiva, usualmente se usa la técnica Merrill Crowe, consiste en el uso de polvo de zinc como metal cementante. Una alternativa es el uso de aluminio como cementante, tal como se aprecia en la *Tabla 14*, el aluminio es un metal muy activo, facilitando la reducción de aquellos que son más nobles, como son el oro y plata.

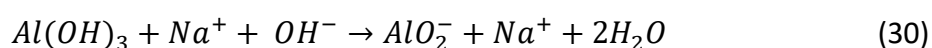
Tabla 14. Serie electromotriz de los metales más importantes (Rojas Trejo B., 2018)

Serie electromotriz de metales a 25 °C, 1 atm de presión	
elemento	E <sup>0</sup> V
Li	-3.05
K	-2.39
Na	-2.71
Ca	-2.76
Mg	-2.37
Al	-1.66
Mn	-1.18
Zn	-0.76
Cr	-0.74
Fe	-0.44
Cd	-0.40
Ni	-0.25
Sn	-0.14
Pb	-0.13
H	0
Cu	+0.34
I	+0.53
Hg	+0.78
Ag	+0.79
Pt	+1.36
Br	+1.08
Au	+1.43



Pérez e Higuera (26) estudiaron el comportamiento termodinámico de especies cianuradas de Au y Ag producto del proceso de abrillantamiento de joyas de oro y plata al ser sometidas a cementación con Al; variando la concentración de cianuro, la concentración de Al y efecto del pH durante el proceso. Al analizar el comportamiento del aluminio se puede detectar la pasivación del proceso de cementación debido a la formación de hidróxidos de aluminio insolubles  $(Al(OH)_3)$ .

Las reacciones de formación de especies de aluminio durante el proceso son:



Al variar la concentración de Al en  $10^{-5}M$ ,  $10^{-4}M$ ,  $10^{-3}M$ ,  $10^{-1}M$  y en un rango de trabajo de pH 10-12 observaron que a mayores concentraciones de cementante aumenta la estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio, en cambio, a menores concentraciones de aluminio la estabilidad termodinámica del aluminato soluble  $AlO_2^{-}$  es mayor, lo anterior resulta favorable para el proceso ya que al disolverse permite que la precipitación de oro y plata sobre la superficie del aluminio.

En la *Figura 19* se observa el comportamiento descrito, para un rango de pH 10-12 se garantiza la presencia del aluminato soluble hasta concentraciones de aluminio menores a  $10^{-3} M$ , al aumentar la concentración de aluminio a valores mayores de  $10^{-1} M$  la estabilidad del hidróxido de aluminio se extiende a un pH aproximado a 11, afectando negativamente a la cementación.

En su estudio determinaron que:

- La concentración de CN no afecta al proceso
- El aumento de concentraciones de aluminio requiere un aumento de pH (>12).
- Favorecer la formación de aluminato favorece a la cementación de oro y plata.

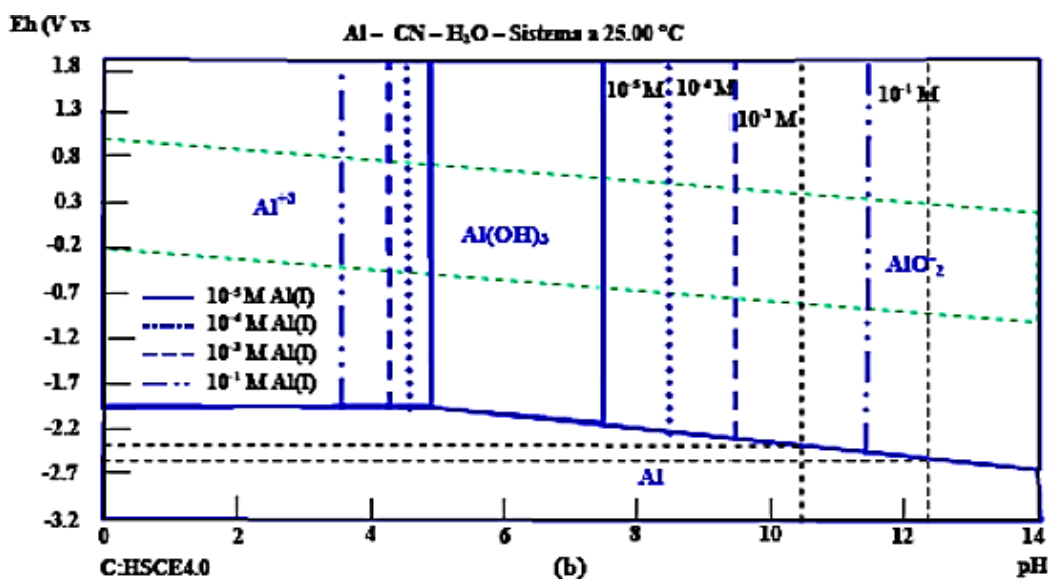
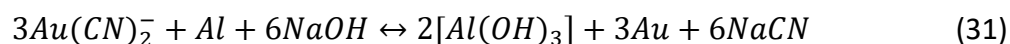


Figura 19. Diagramas de Pourbaix para la especie Al en una solución cianurada acuosa a concentraciones de: Al(I) variable y NaCN = 0.24 M (Pérez J. C., 2008)

Canales (27) estudió la cementación con polvo de aluminio de una solución cianurada aurífera, variando la concentración de NaCN, masa de Al, superficie del cementante y pH de trabajo.

La reacción global del proceso es:



La reacción de reducción es:



En dicho estudio se realizó una lixiviación de material aurífero obteniendo una solución rica de Au de 0.1996 g/L, se realizaron 12 pruebas modificando 3 valores diferentes de cada variable. En su estudio pudo comprobar que las variables superficie de Al y concentración de NaCN no afectan al proceso de cementación.

En contraste, las variables que demostraron tener mayor influencia sobre la precipitación de Au fueron la masa de Al y el pH de trabajo, al variar en 5-30-100 mg y 10.5-11.5-12.5 respectivamente. En ambas variables, los mayores valores representaron un aumento significativo en la precipitación.

La máxima precipitación de Au obtenida fue 86.5% con las condiciones más favorables: masa Al de 30 mg, superficie de Al de -50 +100 #, 0.6% de NaCN en solución y pH 12.5.

## 4.8 Concentración gravimétrica de los residuos

Considerando la liberación de las partículas de Ag y Au debido a la tostación y molienda se analizará la concentración gravimétrica con el fin de aumentar la ley, Los equipos de concentración gravitacional más usados en el tratamiento de menas auríferas-argentíferas son los siguientes **(24)**:

Tabla 15. Selección de equipo de concentración gravimétrica según la granulometría del material (Hinojosa O., 2016)

Equipos	Granulometría de separación
Canaletas	+100# (0.15 mm)
Jigs	3# -20# (7 – 0.85 mm)
Mesas	20# -200# (0.85 – 0.075 mm)
Espirales	6# -200# (2 – 0.075 mm)
Conos	6# -200# (2 – 0.075 mm)
Concentradores centrífugos	65# -12 $\mu$ m (0.212 – 0.012 mm)

Por granulometría y disponibilidad de equipos se determinó usar la mesa Wilfley para realizar las pruebas gravimétricas. El concentrado gravimétrico tiene que ser tratado adicionalmente, como regla, ya sea por fusión directa o cianuración intensiva.

## 4.9 Lixiviación con NaCN de los residuos de la lixiviación ácida de Pb

Los residuos sólidos de la lixiviación de un concentrado de Pb se caracterizan por contener los valores de los metales preciosos Au y Ag, debido a que no reaccionan con ácidos orgánicos como el ácido acético **(9)**. La plata representa el mayor contenido de ambos metales, siendo el oro mínimo. Los residuos presentan las siguientes características:

- Mineral concentrado por flotación
- Mena sulfúrica
- Tostación total
- Molienda a malla -100#
- Liberación mineral de ambas especies

La *Tabla 16* muestra los procesos de tratamiento de menas de plata según sus características, se observa que, por las características del residuo, la lixiviación con NaCN es el tratamiento ideal, no obstante, la elevada ley del residuo aun siendo subproducto de un concentrado.

## 4.10 Cementación de Au y Ag con Al de una solución rica producto de la lixiviación de los residuos

Es posible cementar Au y Ag a partir de complejos cianurados de ambos metales con el uso de Al como cementante como se describió anteriormente. Es necesario adicionar NaOH con el fin de aumentar el pH a un valor superior de 12. El comportamiento del oro y la plata son iguales durante la cementación, el material cementado y su eficiencia serán sujeto de estudio en el presente trabajo.

Tabla 16. Tratamiento de plata según su asociación mineral (Mihovilovic D., 2001)

Tipo de asociación plata	Proceso de tratamiento
<b>Sulfuros complejos</b>	Flotación-fusión de concentrados metálicos. Flotación-fusión de concentrados metálicos-cianuración de residuos. Flotación-tostación de concentrados-cianuración.
<b>Plata Nativa y combinaciones de Haluros</b>	Concentración gravimétrica-cianuración. Cianuración (cloruro y sulfuros).
<b>Minerales semi-óxidos.</b>	Flotación-cianuración de residuos.
<b>Asociaciones con óxidos</b>	Cianuración (óxidos de Fe) Reducción-cianuración (óxidos de Mn). Segregación (óxidos de Mn).

## Capítulo 5.- Desarrollo Experimental

---

## 5.1 Tostación de Concentrado de Pb

Para llevar a cabo el estudio fue necesario generar el suficiente residuo sólido producto de la lixiviación ácida de plomo. Se sometió a tostación un concentrado de sulfuro de plomo, caracterizado en el *Capítulo 3*. La tostación se realizó en una pequeña mufla entreabierta con el fin de administrar flujo de aire, el mineral fue colocado dentro de cilindros de material refractario. *Con* el fin de lograr una correcta oxidación del material y facilitar la reacción de lixiviación se consideraron los parámetros determinados por García Villa **(2)** para la tostación del mismo material (*Ver Tabla 17*), quien tostó 10 g de concentrado en crisoles de porcelana y administrando aire.

Tabla 17. Condiciones ideales de tostación

Parámetro	Variable
Temperatura	900 °C
Tiempo	13 h



Fotografía 8. Mufla eléctrica utilizada durante la experimentación



Fotografía 7. Tostación del concentrado de plomo, se aprecia los recipientes cilíndricos de material refractario utilizados



Se tomaron 2 muestras del material tostado con el fin de ser sometidas a pruebas preliminares de lixiviación y determinar la tostación del material. En una primera prueba se utilizaron 5 gramos de material, se utilizó 110 mL de una solución al 15% de ácido acético y se agitó a alta velocidad durante 3 horas. Se disolvió solamente el 33% del plomo. En una segunda prueba se utilizaron 5 gramos de material, se utilizó una solución al 18% de ácido acético y se agitó a alta velocidad durante 3 horas, se disolvió el 38% del plomo.

Con base en pruebas preliminares se determinó que el material no tenía la suficiente tostación, esto se debió a la cantidad de material y la falta de flujo de aire, por lo que se sometió a una tostación adicional de 8 horas a 900 °C para una óptima conversión de sulfuros a óxidos, sumando un total de 21 horas de tostación, se utilizaron crisoles cóncavos con fin de distribuir mejor la muestra y mejorar el contacto con el aire.



**Fotografía 11. Crisol de barro con muestra del concentrado de Pb**



**Fotografía 10. Concentrado de Pb posterior a la tostación**



**Fotografía 9. Proceso de tostación a 900°C suministrando aire**

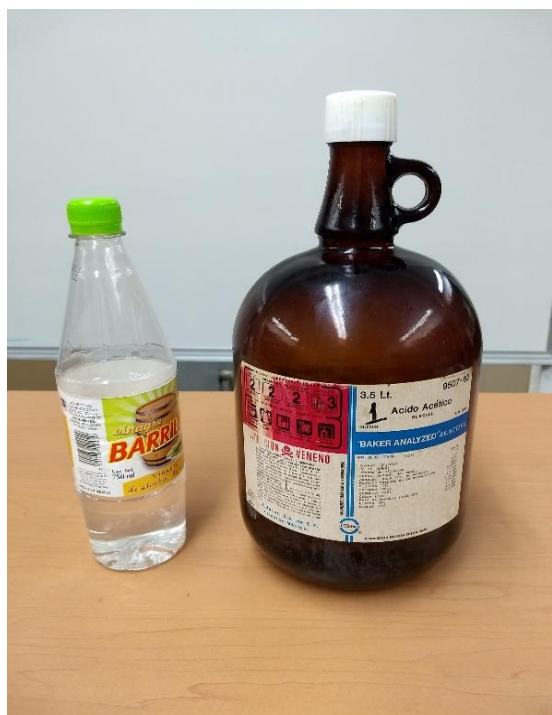
## 5.2 Lixiviación con ácido acético del concentrado Pb

### 5.2.1 Materiales requeridos

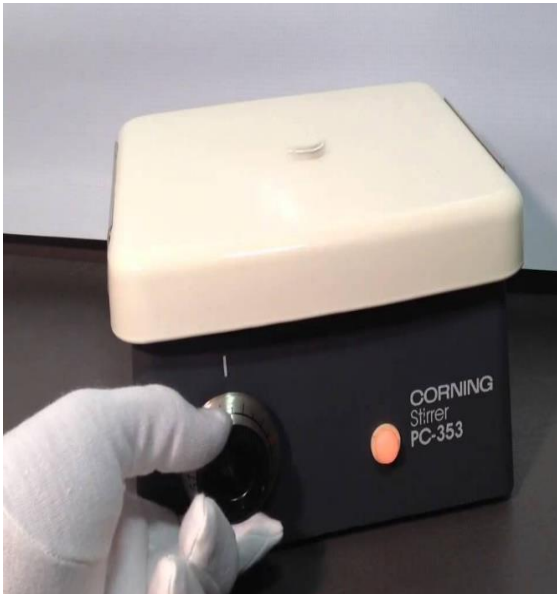
- Concentrado de Pb tostado. *Fotografía 12*
- Vinagre de caña al 5% de ácido acético. *Fotografía 13*
- Ácido acético al 99.97% de pureza. *Fotografía 13*
- Agitador magnético marca Corning PC-353. *Fotografía 14*
- Mesa de rodillos. *Fotografía 15*
- Balanza analítica marca AND HR200. *Fotografía 16*
- Bomba de vacío. *Fotografía 17*
- Recipientes de plástico. *Fotografía 15*
- Vasos de precipitado. *Fotografía 18*
- Matraz Erlenmeyer. *Fotografía 18*
- Matraz Kitasato. *Fotografía 18*
- Probetas graduadas 10, 50 y 1000 mL. *Fotografía 18*
- Embudos de plástico
- Papel filtro
- Equipo de Seguridad: guantes, lentes y respirador. *Fotografía 19*



Fotografía 13. Concentrado tostado de plomo



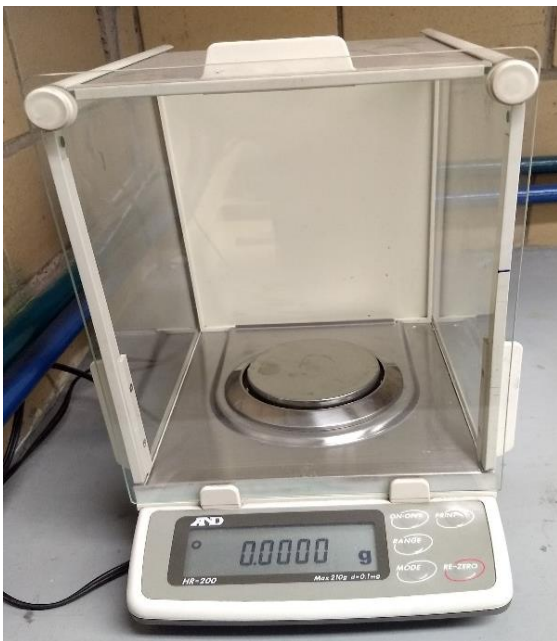
Fotografía 12. Ácido acético en forma de reactivo y de vinagre



Fotografía 15. Agitador magnético Corning PC-353



Fotografía 14. Mesa de rodillos y recipiente de plástico



Fotografía 17. Balanza analítica AND HR200



Fotografía 16. Bomba de filtrado al vacío de 1HP



Fotografía 19. Material de vidrio: Probeta, vaso de precipitado y matraz Erlenmeyer



Fotografía 18. Material de seguridad: Guantes, gafas y cubre boca.

### 5.2.2 Descripción de las variables

Se utilizaron como base las variables dadas por el estudio discutido en el *Capítulo 2*, ya que se utilizó el mismo concentrado. Sin embargo, al variar el tiempo de tostación se optó por variar la concentración de ácido y la dilución de la pulpa a fin de obtener las condiciones que propicien la mejor lixiviación.

Se planteó realizar pruebas preliminares con muestras representativas del concentrado tostado, las variables concentración de ácido y dilución de pulpa fueron modificadas según los resultados que arrojaban las pruebas hasta definir las variables óptimas para lixiviar el total del material (*Ver Tabla 18*).

Tabla 18. Condiciones de las pruebas preliminares de lixiviación con ácido acético

Variable	Prueba Estándar	Prueba 2	Prueba 3
Concentración de ácido acético	15%	15%	18%
Dilución de pulpa en solución	1g-22mL	1g-28mL	1g-22mL
Granulometría	-100#	-100#	-100#
Agitación	250 rpm	250 rpm	250 rpm
Tiempo	2 h	2 h	2 h
Temperatura	18 °C Ambiente	18 °C Ambiente	18 °C Ambiente

### 5.2.3 Procedimiento general de las pruebas preliminares de lixiviación

- 1- Se tomaron 3 muestras de 5g de concentrado tostado, las cuales fueron reducidas de tamaño en un mortero de porcelana (con el fin de no contaminar la muestra) hasta la malla -100# ( -149  $\mu\text{m}$ ).
- 2- En un vaso de precipitado se adicionó la solución a la concentración de ácido acético según la prueba a realizar, posteriormente se adicionó una muestra del concentrado tostado.
- 3- El recipiente se colocaba en el aparato de agitación magnética y se introducía un spinbar, se tapó el recipiente y se agitó a la velocidad correspondiente a la prueba.
- 4- Al transcurrir el tiempo de agitación el recipiente fue retirado del agitador magnético y se procedía a dejar sedimentar los sólidos por 5 horas para facilitar la filtración.
- 5- El contenido del recipiente fue filtrado, separando el sólido residual de la solución cargada o rica.
- 6- El sólido residual se secó lentamente a 30 °C dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó y por diferencia de peso se determinó la cantidad de plomo lixiviado.

### 5.2.4 Procedimiento general de la prueba de lixiviación

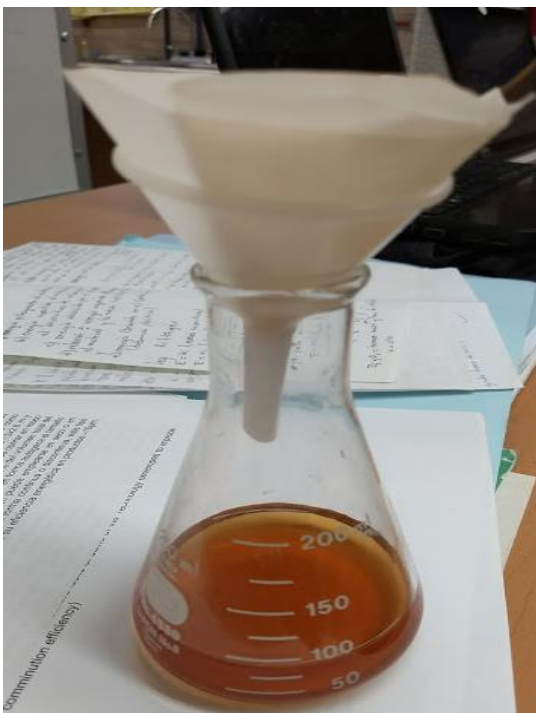
- 1- Con las variables definidas se procedió a colocar el total de la muestra del concentrado tostado molido a -100#, 465 g, dentro de un recipiente de plástico.
- 2- Se adicionó la cantidad necesaria de solución con la concentración deseada de ácido acético.
- 3- El recipiente fue colocado en la mesa de rodillos y cerrado para evitar salpicaduras al exterior, posteriormente fue puesto a rodar.
- 4- Transcurrido el tiempo de agitación el recipiente fue retirado de la mesa de rodillos y se procedía a dejar sedimentar los sólidos por 5 horas para facilitar la filtración.
- 5- El contenido del recipiente fue filtrado con el uso de una bomba de vacío, separando el sólido residual de la solución cargada o rica.
- 6- El sólido residual se secó lentamente a 30 °C dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó y por diferencia de masa se determinó la cantidad de plomo lixiviado.



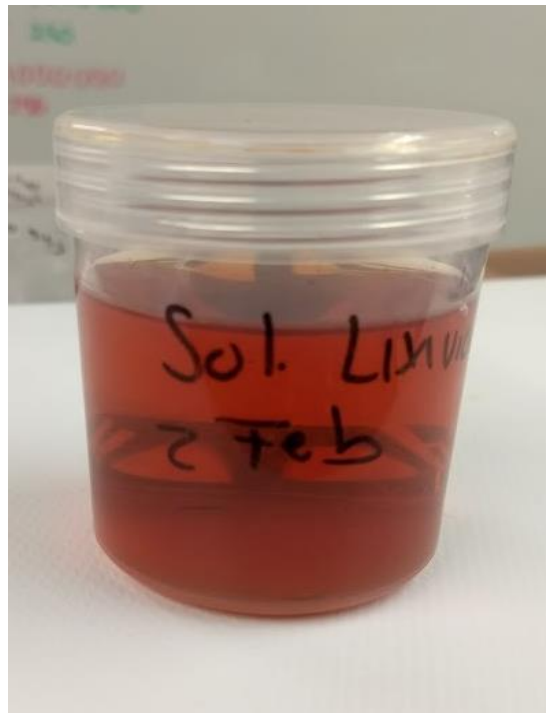
Fotografía 21. Pesado de la muestra de concentrado tostado



Fotografía 20. Lixiviación de la muestra en ácido acético (prueba preliminar)



Fotografía 22. Filtración de la solución cargada de acetato de plomo



Fotografía 23. Solución cargada de plomo (prueba preliminar)



Fotografía 26. Pesado del residuo sólido de la lixiviación ácida (prueba preliminar)



Fotografía 27. Puesta en marcha de la prueba final de lixiviación



Fotografía 25. Filtrado al vacío de la solución de lixiviación



Fotografía 24. Solución cargada de plomo (prueba final)



Fotografía 28. Pesado del residuo sólido de la lixiviación ácida de Pb (prueba final)

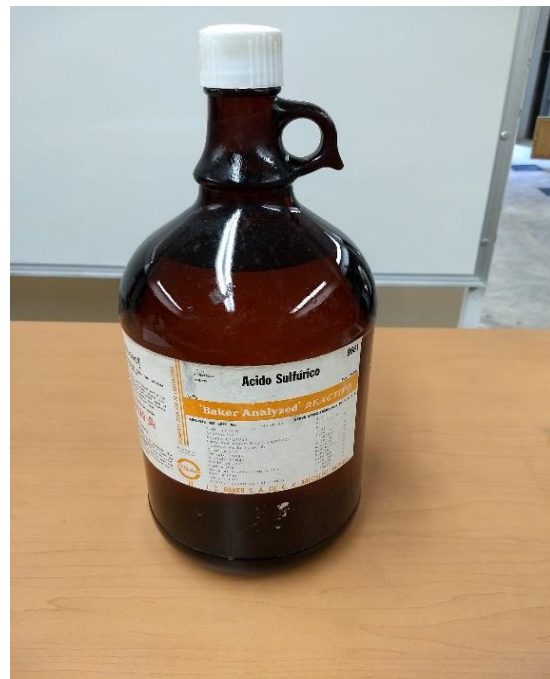
## 5.3 Lixiviación con ácido sulfúrico de los residuos sólidos

### 5.3.1 Materiales requeridos

- Residuo sólido. *Fotografía 29*
- Agua desionizada
- Ácido sulfúrico al 99.97% de pureza. *Fotografía 30*
- Agitador magnético marca Corning PC-353. *Fotografía 14*
- Mesa de rodillos. *Fotografía 15*
- Balanza analítica marca AND HR200. *Fotografía 16*
- Bomba de vacío. *Fotografía 17*
- Recipiente de vidrio
- Vasos de precipitado. *Fotografía 18*
- Matraz Erlenmeyer. *Fotografía 18*
- Matraz Kitasato. *Fotografía 18*
- Probetas graduadas 10, 50 y 1000 mL. *Fotografía 18*
- Embudos de plástico
- Papel filtro
- Equipo de Seguridad: guantes, lentes y respirador. *Fotografía 19*



Fotografía 30. Residuo sólido de la lixiviación de Pb



Fotografía 29. Ácido sulfúrico al 99.97%



### 5.3.2 Descripción de las variables

Una vez obtenido el residuo sólido de la lixiviación ácida de Pb se procedió a la lixiviación con ácido sulfúrico, con el fin de obtener el cobre del residuo, partiendo de la ley del mineral se determinó el contenido en la muestra de estudio. Por estequiometría se determinó el consumo de ácido sulfúrico durante la reacción. También se consideró el ácido que se consumiera debido al hierro, al ser atacado por este mismo ácido, siguiendo el mismo procedimiento del cobre (Ver Tabla 19 y 20).

Tabla 19. Contenido de Cu en el material de cabeza

Muestra	Ley Cu	Contenido Cu
500 g	4.4 %	22.0 g

Tabla 20. Contenido de Fe en el material de cabeza

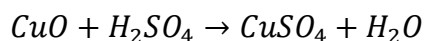
Muestra	Ley Fe	Contenido Cu
500 g	7.0 %	35.0 g

$$1 \text{ mol Cu} = 63.54 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = 98.079 \text{ g}$$

$$22.0 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol CuO}}{63.54 \text{ g Cu}} = 0.3462 \text{ mol CuO}$$

Según la reacción de lixiviación del óxido de cobre se requiere 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por cada mol de CuO.



Finalmente

$$0.3462 \text{ mol CuO} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol CuO}} = 0.3462 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$0.3462 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98.079 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 33.955 \text{ g}$$

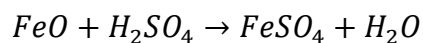
Consumo de ácido sulfúrico para el hierro

$$1 \text{ mol Fe} = 55.845 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 = 98.079 \text{ g}$$

$$35.0 \text{ g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol FeO}}{55.845 \text{ g Fe}} = 0.6267 \text{ mol FeO}$$

Según la reacción de lixiviación del óxido de cobre se requiere 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por cada mol de FeO.



Finalmente

$$0.6267 \text{ mol FeO} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol FeO}} = 0.6267 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$0.6267 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98.079 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 61.466 \text{ g}$$

La lixiviación del residuo requeriría al menos 95.421 g de ácido sulfúrico. El comportamiento del cobre durante la oxidación se estudió a partir de una prueba preliminar (Ver Tabla 21) con una muestra del concentrado tostado (10 g), con el fin de definir los parámetros a utilizar.

Tabla 21. Condiciones de la prueba preliminar de lixiviación de cobre

Variable	Prueba preliminar
Concentración ácido sulfúrico	10%
Dilución de pulpa en solución	1g-15mL
Granulometría	-100 malla Tyler
Agitación	250 rpm
Tiempo	2 h
Temperatura	18 °C Ambiente

A partir de los resultados obtenidos se definieron los valores de la prueba de lixiviación con ácido sulfúrico (Ver Tabla 22), proponiendo una solución con una concentración de ácido superior al mínimo requerido.

Tabla 22. Condiciones de la prueba final de lixiviación de cobre

Variable	Prueba de Lixiviación Cu
Concentración ácido acético	10%
Dilución de pulpa en solución	1g-10mL
Granulometría	-100 malla Tyler
Agitación	250 rpm
Tiempo	2 h
Temperatura	18 °C Ambiente

### 5.3.3 Procedimiento general de la prueba preliminar de lixiviación

- 1- Se tomó una muestra de 10 g de concentrado tostado, la cual fue reducida de tamaño en un mortero de porcelana (con el fin de no contaminar la muestra) hasta la malla -100# ( -149  $\mu\text{m}$ ).
- 2- En un vaso de precipitado se adicionó la solución a la concentración de ácido sulfúrico a utilizar, posteriormente se agregó la muestra de concentrado tostado.
- 3- El recipiente se colocó en el aparato de agitación magnética y se introdujo un spinbar, se tapó el recipiente y se agitó a la velocidad correspondiente a la prueba.
- 4- Al transcurrir el tiempo de agitación el recipiente fue retirado del agitador magnético y se procedía a dejar sedimentar los sólidos por 1 hora para facilitar la filtración.
- 5- El contenido del recipiente fue filtrado, separando el sólido residual de la solución cargada o rica.
- 6- El sólido residual se secó lentamente a 30 °C dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó y por diferencia de peso se determinó la cantidad de cobre y hierro lixiviado.

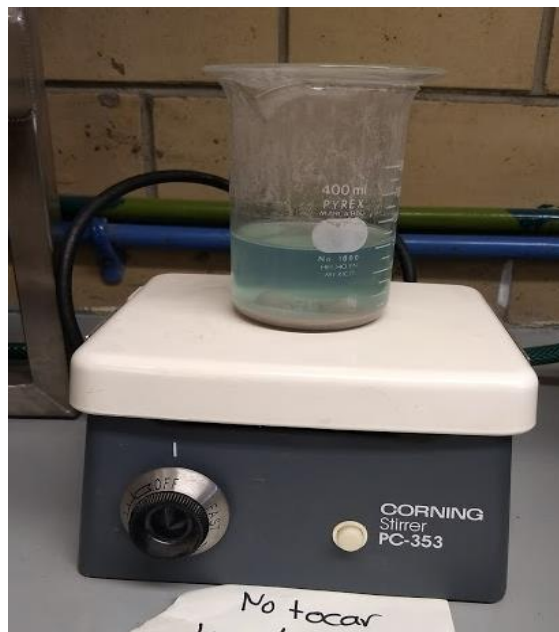
### 5.3.4 Procedimiento general de la prueba de lixiviación

- 1- Con las variables definidas se procedió a colocar el total de la muestra de residuo sólido a malla -100#, 239 g, dentro de un recipiente de vidrio.
- 2- Se adicionó la cantidad necesaria de solución con la concentración deseada de ácido sulfúrico.
- 3- El recipiente fue colocado en la mesa de rodillos, tapado parcialmente para evitar salpicaduras al exterior, posteriormente fue puesto a rodar.
- 4- Transcurrido el tiempo de agitación el recipiente fue retirado de la mesa de rodillos y se procedía a dejar sedimentar los sólidos por 1 hora para facilitar la filtración.
- 5- El contenido del recipiente fue filtrado con el uso de una bomba de vacío, separando el sólido residual de la solución cargada o rica.

- 6- El sólido residual se secó lentamente a 30 °C dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó y por diferencia de masa se determinó la cantidad de cobre y hierro lixiviado.



Fotografía 33. Pesado de la muestra a utilizar (prueba preliminar)



Fotografía 34. Lixiviación de la muestra con ácido sulfúrico (prueba preliminar)



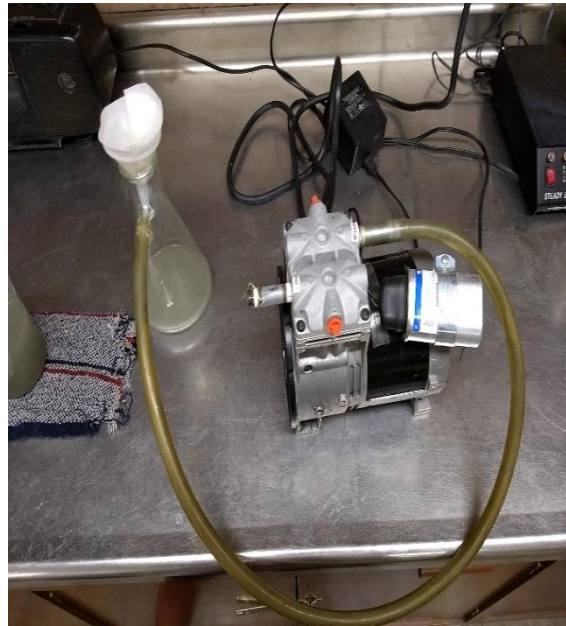
Fotografía 32. Pesado del residuo de la lixiviación con ácido sulfúrico



Fotografía 31. Preparación de la solución lixivante (prueba final)



Fotografía 38. Puesta en marcha de la prueba final de lixiviación con ácido sulfúrico



Fotografía 37. Filtración al vacío de la solución lixivante de cobre



Fotografía 36. Solución cargada de cobre (prueba final)



Fotografía 35. Pesado del residuo sólido de la lixiviación de cobre con ácido sulfúrico

## 5.4 Cementación de Cu desde una solución rica CuSO<sub>4</sub>

### 5.4.1 Materiales requeridos

- Solución cargada CuSO<sub>4</sub>. *Fotografía 37*
- Clavos de hierro
- Agitador magnético marca Corning PC-353. *Fotografía 14*
- Vaso de precipitado. *Fotografía 18*
- Matraz Erlenmeyer. *Fotografía 18*
- Matraz Kitasato. *Fotografía 18*
- Bomba de vacío. *Fotografía 17*
- Embudos de plástico.
- Papel filtro.
- Equipo de Seguridad: guantes, lentes y respirador. *Fotografía 19*

### 5.4.2 Descripción de las variables

Una vez obtenida la solución rica en sulfato de cobre se procedió a la cementación de cobre elemental, siendo un proceso conocido se optó por utilizar variables promedio de procesos industriales para una primera prueba estándar; se utilizó una relación de hierro 1.5-1 con respecto a la concentración de cobre, agitación de 50 rpm (facilitar el desprendimiento de cobre del hierro).

Según la ley del material y la cantidad de solución utilizada se determinó una concentración de cobre de 8.8 g/L, esto sería corroborado al comparar la masa cementada con la masa esperada. Debido al hierro presente se decidió estudiar su efecto respecto al tiempo de cementación por lo que se realizaron 3 pruebas bajo las mismas condiciones (*Ver Tabla 23*), retirando cada una en el transcurso de 2, 4 y 6 horas.

Tabla 23. Condiciones de la prueba de cementación de cobre

<b>Concentración Cu</b>	<b>8.8 g/L</b>
<b>Velocidad de agitación</b>	50 rpm
<b>Masa Hierro</b>	1.5 g por cada 1 g de Cu
<b>Temperatura</b>	18 °C Ambiente
<b>Presión</b>	1 atm.

### 5.4.3 Procedimiento general de las pruebas de cementación

- 1- Se tomaron 3 muestras de 300 mL de la solución rica  $\text{CuSO}_4$ , cada una fue depositada en vasos de precipitado.
- 2- En cada vaso se agregaron 4 g de clavos de hierro.
- 3- El recipiente se colocó en el aparato de agitación magnética a la velocidad deseada, el cobre que cementaba era desprendido de la superficie del hierro promoviendo la cementación.
- 4- Al transcurrir el tiempo de agitación el recipiente fue retirado del agitador magnético y se procedía a dejar sedimentar los sólidos por 30 minutos para facilitar la filtración.
- 5- El contenido del recipiente fue filtrado con una bomba de vacío, separando el cemento de la solución.
- 6- El cemento se secó lentamente a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó con la ayuda de una balanza analítica.



Fotografía 39. Cementación de cobre con hierro



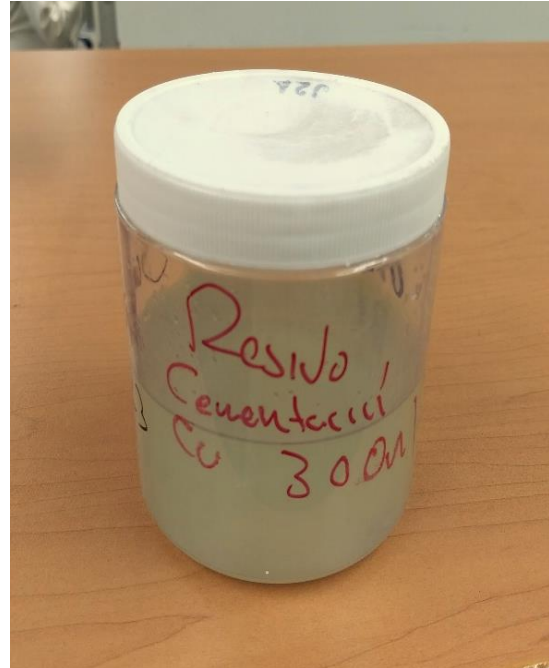
Fotografía 41. Filtración al vacío del cemento de cobre



Fotografía 40. Superficie de un clavo de hierro con cobre cementado en ella



Fotografía 43. Pesado del cobre cementado



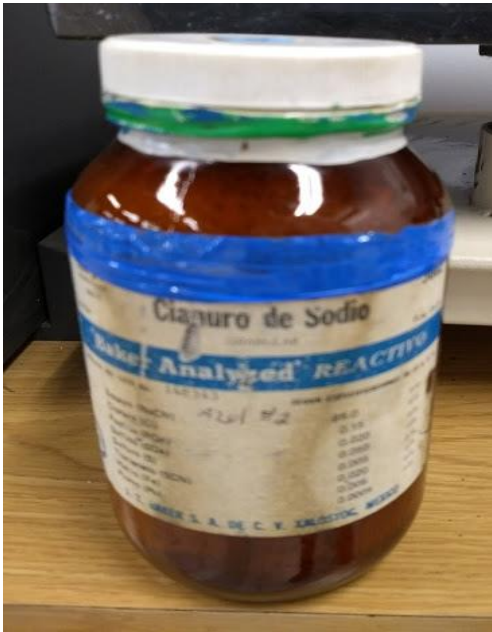
Fotografía 42. Solución residuo de la cementación de cobre

## 5.5 Lixiviación con NaCN de los residuos sólidos

### 5.5.1 Materiales requeridos

- Residuo sólido. *Fotografía 38*
- Cianuro de Sodio (NaCN).  
*Fotografía 44*
- Óxido de Calcio
- Aparato para agitación marca Lab Companion Model SK-300 Open-Air Shaker. *Fotografía 45*
- Mesa gravimétrica Wilfley.  
*Fotografía 46*
- Balanza analítica marca AND HR200. *Fotografía 16*
- Tacómetro. *Fotografía 47*
- Inclinómetro. *Fotografía 47*
- Cronómetro. *Fotografía 47*
- Recipientes de plástico
- Vasos de precipitado. *Fotografía 18*
- Matraz Erlenmeyer. *Fotografía 18*
- Probetas graduadas 10, 50 y 1000 mL. *Fotografía 18*
- Embudos de plástico
- Papel filtro
- Equipo de Seguridad: guantes, lentes y respirador. *Fotografía 19*





Fotografía 44. Cianuro de Sodio en forma granular



Fotografía 45. Aparato de agitación Lab Companion Model SK-300 Open-Air Shaker



Fotografía 47. Mesa de concentración gravimétrica Willey



Fotografía 46. Tacómetro, inclinómetro y cronómetro

### 5.5.2 Descripción de las variables

Una vez separado el cobre y gran parte de hierro del residuo de la lixiviación de Pb, se continuó con la recuperación de Au y Ag. De acuerdo con el análisis químico y de difracción de rayos X el concentrado tiene una ley de 2.4 kg/ton de Ag y una ley de Au no detectable por la sensibilidad de aparato. Partiendo de este dato se determinó la ley del residuo (Ver *Tabla 24 y 25*).

**Tabla 24. Contenido de plata en el material de cabeza**

<b>Muestra</b>	<b>Ley Concentrado</b>	<b>Contenido Ag</b>
500 g	2.4 kg/ton	1.2 g

**Tabla 25. Ley de plata en el residuo sólido**

<b>Residuo</b>	<b>Contenido Ag</b>	<b>Ley Residuo</b>
198 g	1.2 g	6.06 kg/ton

Para llevar a cabo la lixiviación se decidió realizar la comparación del residuo en bruto y el residuo sometido a una concentración gravimétrica. Para la concentración gravimétrica las variables a estudiar fueron: rpm por minuto del motor e inclinación de la mesa, siendo constante el flujo de agua y la velocidad de alimentación (Ver *Tabla 26*).

**Tabla 26. Condiciones de las pruebas de concentración gravimétrica**

<b>Variable</b>	<b>Prueba Estándar</b>	<b>Prueba 2</b>	<b>Prueba 3</b>	<b>Prueba 4</b>
<b>Muestra (g)</b>	45	45	45	45
<b>Malla</b>	-100 #	-100 #	-100 #	-100 #
<b>Velocidad de alimentación (m/s)</b>	0.0365	0.0365	0.0365	0.0365
<b>RPM motor</b>	300	350	400	350
<b>Inclinación (°)</b>	5	5	5	7

La lixiviación se realizó en condiciones iguales para todas las pruebas, en 200 mL de solución al 0.6% (1.2 g) de NaCN en agitación por 48 h. (Ver *Tabla 27*) estas condiciones se establecieron a partir de los resultados obtenidos con la prueba de residuo en bruto como prueba piloto. En el caso de las pruebas gravimétricas todas las fracciones (densos, medios y ligeros) se lixiviaron por separado. Teóricamente una sola solución alcanzaría para lixiviar la plata contenida en la muestra total, sin embargo, se decidió utilizarla en cada prueba para cubrir el consumo de posibles cianidas.

**Tabla 27. Condiciones para las pruebas de lixiviación con NaCN**

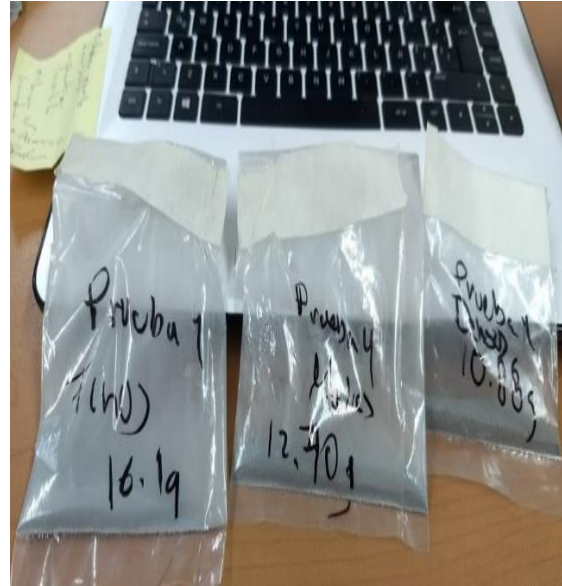
<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
<b>Solución</b>	200 mL
<b>NaCN</b>	0.6%
<b>Agitación</b>	280 rpm
<b>Tiempo</b>	48 h
<b>Temperatura</b>	18 °C

### 5.5.3 Procedimiento general de las pruebas de lixiviación

1. Se pesaron las muestras correspondientes para cada prueba.
2. La mesa Wilfley fue ajustada según las variables de la prueba.
3. Cada muestra fue alimentada según la prueba, el material fue depositado dentro del alimentador vibratorio.
4. Cada fracción (denso, medio y ligero) fue recuperado en su cajón correspondiente.
5. Las fases fueron decantadas y posteriormente secadas lentamente en un horno a 30 °C.
6. Se prepararon los matraces para cada prueba, adicionando 1.2g de NaCN.
7. Se agregó agua desionizada con pH 11 (controlada con cal) hasta alcanzar 200 mL de solución.
8. Se adicionaron las muestras, para el caso de la prueba en bruto y gravimétrico estándar se adicionó por completo, para el resto se usó la mitad de la masa de cada fase.
9. Se colocaron los matraces en la mesa de agitación y esta se ajustó en rpm y tiempo de prueba.
10. Pasado el tiempo de prueba se filtró el contenido para separar los sólidos residuales y la solución rica.
11. Las soluciones de cada prueba y fracción fueron envasadas y etiquetadas.



Fotografía 49. Puesta en marcha de las pruebas de concentración gravimétrica



Fotografía 48. Fracciones obtenidas de la concentración gravimétrica



Fotografía 51. Matracas con las soluciones al 0.6% de NaCN



Fotografía 50. Medición del pH 11 de las soluciones de lixiviación



Fotografía 53. Puesta en marcha de la lixiviación dinámica de oro y plata con NaCN



Fotografía 52. Soluciones cargadas de oro y plata

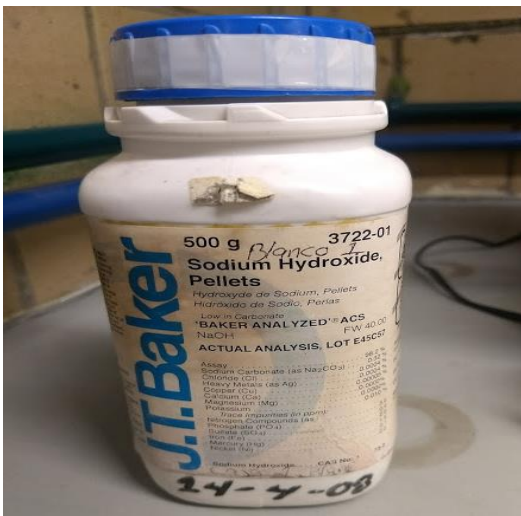
## 5.6 Cementación de Au y Ag

### 5.6.1 Materiales requeridos

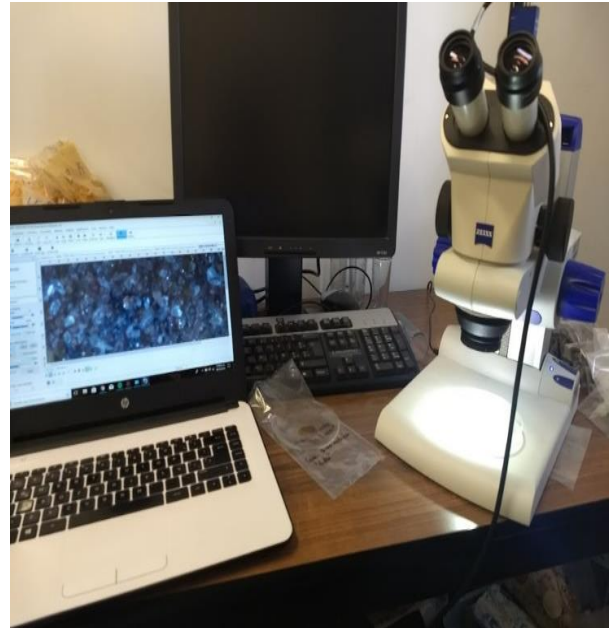
- Solución cianurada rica. *Fotografía 53*
- Granalla de aluminio. *Fotografía 54*
- Hidróxido de Sodio (NaOH). *Fotografía 55*
- Microscopio Zess steREO Discovery V8. *Fotografía 56*
- Vaso de precipitado. *Fotografía 18*
- Matraz Erlenmeyer. *Fotografía 18*
- Embudos de plástico
- Papel filtro
- Equipo de Seguridad: guantes, lentes y respirador. *Fotografía 19*



Fotografía 54. Granalla de aluminio



Fotografía 56. Hidróxido de sodio



Fotografía 55. Microscopio Zess steREO Discovery V8 conectado a equipo de computo

## 5.6.2 Descripción de las variables

La solución rica obtenida por la lixiviación con NaCN de las diferentes fracciones y pruebas fue sometida a la cementación con Al con el fin de obtener plata y oro metálicos. Se establecieron las variables a partir de las condiciones mayormente favorables discutidas en el capítulo 2, para evitar la formación de hidróxido de aluminio  $[Al(OH)_3]$  se elevó el pH a 14, de esta forma no se formaría una capa pasivadora del proceso.

Tomando los resultados obtenidos en la prueba piloto (residuo en bruto) se decidió homogeneizar las variables para el resto de las pruebas (Ver *Tabla 28*).

Tabla 28. Condiciones de las pruebas de cementación de oro y plata

Variable	
Masa Al	1 g
pH	14
Tiempo	5 h

### 5.6.3 Procedimiento general de las pruebas de cementación

1. Las soluciones cianuradas fueron colocadas en matraces debidamente identificados.
2. El pH de las soluciones fue regulado a 14 con la adición de NaOH.
3. Se depositó 1g de granalla de aluminio en cada solución y posteriormente se dejó cementar por 5 horas.
4. Una vez transcurrido el tiempo de prueba se realizó la filtración del cemento de la solución.
5. El cemento se secó lentamente a 30 °C dentro de un horno, evitando la volatilización de material, posteriormente se pesó con la ayuda de una balanza analítica.
6. El material cementado fue observado a microscopio y pesado.



Fotografía 58. Medición de pH 14 del proceso de cementación



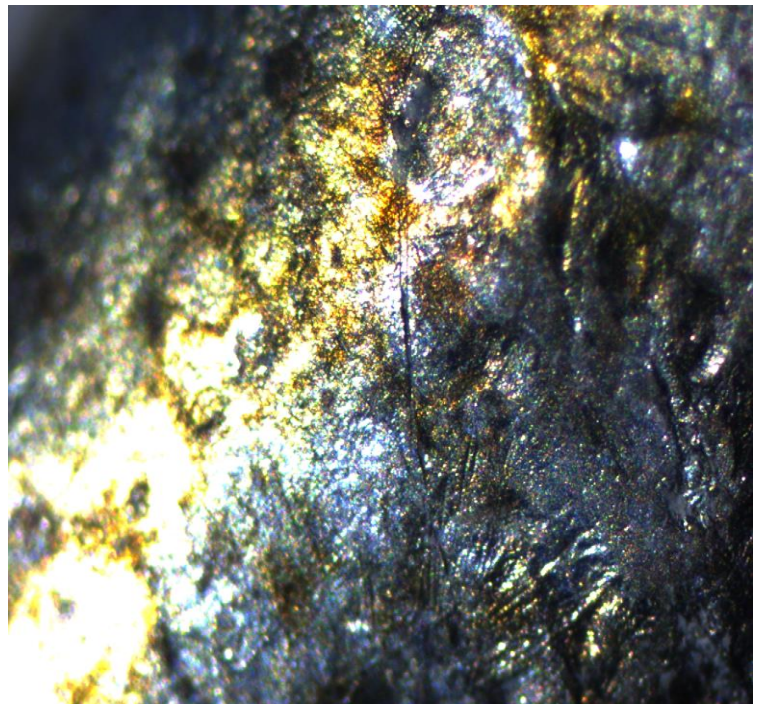
Fotografía 57. Precipitación del cemento de oro y plata



Fotografía 59. Pesado de la plata cementada



Fotografía 61. Cemento de plata y oro al ser filtrados



Fotografía 60. Superficie del cemento de plata obtenido, se puede observar poca abundancia de oro.



## Capítulo 6.- Representación gráfica y discusión de resultados.

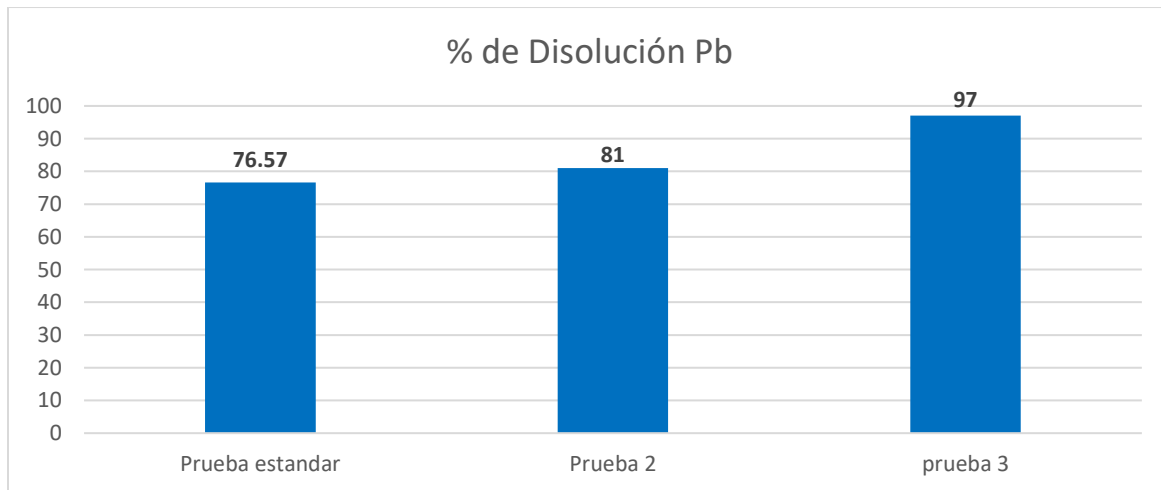
---

## 6.1 Análisis de los resultados de la lixiviación de Pb con ácido acético.

Los parámetros estándar se definieron partiendo de los mejores resultados de los estudios previos, ya que se trata del mismo concentrado, sin embargo, a fin de compensar la diferencia del proceso de tostado se realizaron pruebas preliminares, variando la dilución de la pulpa y concentración de ácido acético, con el fin de obtener las variables que permitieran la mejor disolución de plomo. Los resultados obtenidos se presentan la *Tabla 29* y en la *Gráfica 6*.

Tabla 29. Resultados de la lixiviación de plomo (pruebas preliminares)

Variables	Prueba estándar	Prueba 2	Prueba 3
Muestra	5 g	5 g	5 g
Concentración ácido acético	15%	15%	18%
Dilución de pulpa	1g-22mL	1g-28mL	1g-22mL
Granulometría	-100#	-100#	-100#
Agitación	250 rpm	250 rpm	250 rpm
Tiempo	2 h	2 h	2 h
Pb Disuelto	76.57%	81%	97%

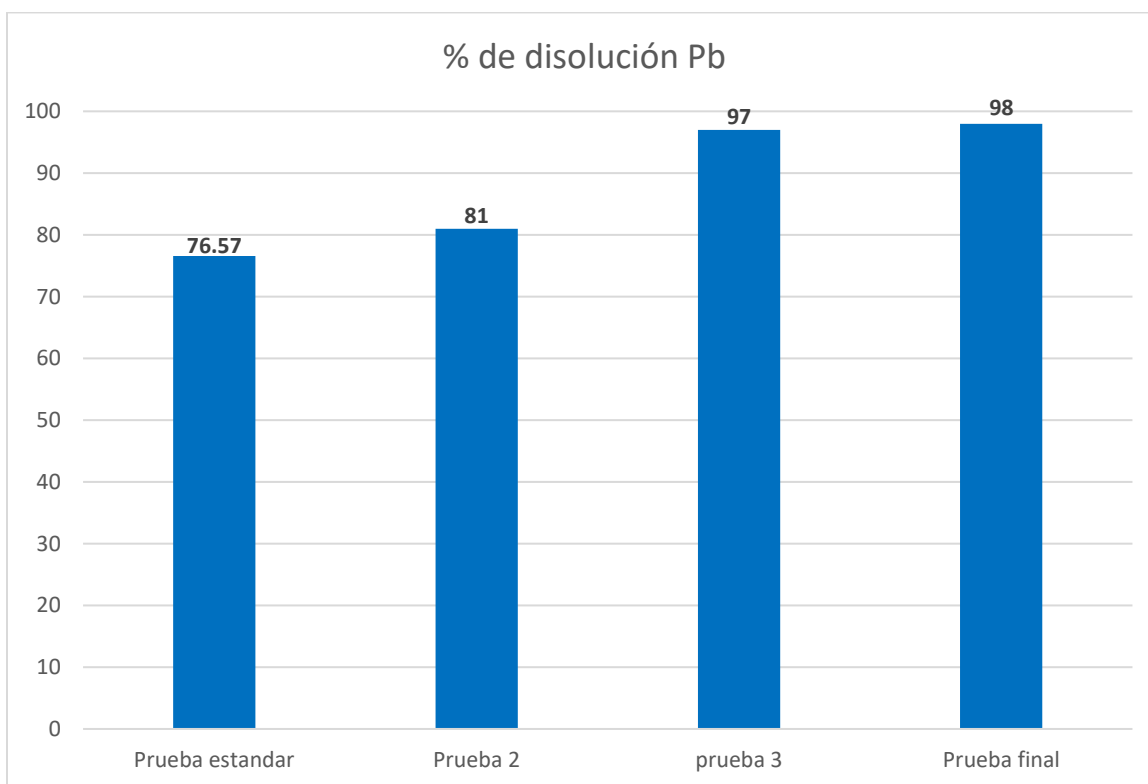


Gráfica 6. Disolución de plomo pruebas preliminares de lixiviación

De las pruebas anteriores se observó que los parámetros de la **prueba 3** son los mejores al obtener un 97% de disolución de plomo por lo que se establecieron como parámetros definitivos para lixiviar el material tostado y poder generar los residuos a utilizar en la experimentación. Lo resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 30* y *Gráfica 7*.

Tabla 30. Resultados de la prueba final de lixiviación de plomo

Variables	Prueba final
Muestra	500 g
Concentración ácido acético	18%
Dilución de pulpa	1g-22mL
Granulometría	-100#
Agitación	250 rpm
Tiempo	2 h
Pb Disuelto	98%



Gráfica 7. Comparativa de la disolución de plomo entre pruebas preliminares y prueba final de lixiviación de plomo

## 6.2 Análisis de los resultados de la lixiviación de los residuos con ácido sulfúrico

A partir de una prueba preliminar con concentrado tostado se observó el comportamiento del mismo ante el ataque con ácido sulfúrico, los resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 31*.

**Tabla 31. Resultado de la prueba preliminar de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico**

Variable	Prueba preliminar
Muestra	10 g
Concentración ácido acético	10 %
Dilución de pulpa en solución	1 g-15 mL
Granulometría	-100#
Agitación	250 rpm
Tiempo	2 h
Temperatura	18 °C, Ambiente
Masa disuelta	1.30 g

La masa esperada de cobre y hierro total a disolver en la muestra es 0.484g y 0.77g respectivamente, un total de 1.254g por lo que se pudo observar una buena disolución de ambos metales posiblemente por una buena oxidación de los sulfuros durante la tostación. Con los resultados anteriores y el cálculo de  $H_2SO_4$  mínimo requerido se llevó a cabo la prueba de lixiviación de los residuos, los resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 32*.

**Tabla 32. Resultados de la prueba final de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico**

Variable	Prueba de Lixiviación Cu
Masa residuo	239 g
Concentración ácido sulfúrico	10%
Dilución de pulpa en solución	1 g-10 mL
Granulometría	-100 malla Tyler
Agitación	250 rpm
Tiempo	2 h
Temperatura	18 °C, Ambiente
Masa disuelta	40.4g

La masa de cobre y hierro esperada según el contenido de muestra inicial (500 g) es 22 g y 35 g respectivamente, en conjunto 57 g. La masa disuelta obtenida en la prueba fue menor, la teoría es que se disolvió por completo el cobre y en menor parte el hierro.

Para corroborar lo anterior se realizaron pruebas de cementación de Cu.

### 6.3 Análisis de resultados de la cementación de Cu desde una solución rica $\text{CuSO}_4$

Producto de la lixiviación con ácido sulfúrico se obtuvo una solución rica en Cu y Fe, teóricamente la solución tiene una concentración de 9.16 g/L de Cu al disolver el 100% de este en el residuo, posteriormente debido al uso de agua desionizada para limpiar el residuo en el recipiente esta solución se diluyó a 8.8 g/L. Los resultados de las pruebas de cementación de cobre se presentan en la *Tabla 33*.

**Tabla 33. Resultados de las pruebas de cementación de cobre**

Variable	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Muestra	300 mL	300 mL	300 mL
Hierro	4g	4g	4g
Concentración Cu	8.8 g/L	8.8 g/L	8.8 g/L
Contenido Cu	2.64 g	2.64 g	2.64 g
Temperatura	18 °C ambiente	18 °C ambiente	18 °C ambiente
Agitación	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Tiempo	2 h	4 h	6 h
Masa cemento	1.9823g	2.6057g	2.6102g
% Cu cementado	75%	98.7%	98.87%

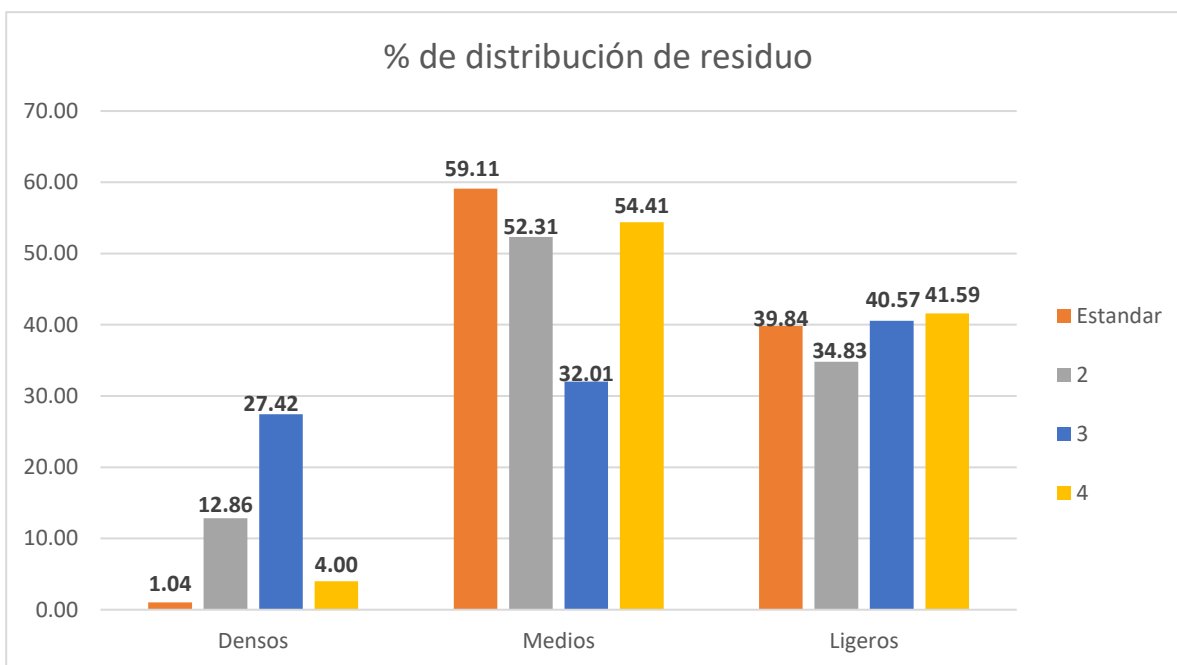
## 6.4 Análisis de los resultados de la lixiviación de los residuos sólidos con NaCN

Una vez obtenido el residuo libre de cobre se procedió a recuperar el oro y a la plata, para ellos también se realizó una comparativa entre el residuo bruto y residuo sometido a una concentración gravimétrica.

Los resultados obtenidos en las pruebas de concentración gravimétrica se pueden observar en la *Tabla 34*.

**Tabla 34. Resultados de las pruebas de concentración gravimétrica; distribución de fracciones**

Prueba	Alimentación	Malla	Velocidad de alimentación	RPM motor	Inclinación	Densos	Medios	Ligeros
Estándar	45g	-100#	0.0365 m/s	300	5°	0.4g	22.7g	15.3g
2	45g	-100#	0.0365 m/s	350	5°	5.62g	22.86g	15.22g
3	45g	-100#	0.0365 m/s	400	5°	10.88g	12.7g	16.1g
4	45g	-100#	0.0365 m/s	350	7°	1.8g	24.48g	18.71g



**Gráfica 8. Comparativa de la distribución porcentual de las fracciones obtenidas en las pruebas gravimétricas**

Al visualizar las distribuciones en las fracciones obtenidas (densos, medios y ligeros) se puede observar que la mayor parte del residuo se ubicó en los medios y ligeros, aunque en la **prueba 3** hubo un aumento considerable en densos (*Ver Gráfica 8*).

Para llevar a cabo la prueba de lixiviación se calculó la plata esperada por cada prueba de concentración, a fin de comparar con la plata que se recuperaría en cada fracción. En el caso de las pruebas gravimétricas se usó la mitad de masa de cada fase, a excepción de la prueba estándar, a fin de preservar muestras a futuro.

Posteriormente las muestras se sometieron a lixiviación y se cementaron bajo las mismas condiciones (descritas en el *Capítulo 5*), los resultados se pueden observar en la *Tabla 35*.

De los resultados obtenidos se observó que con la combinación de lixiviación y cementación se pueden obtener buenos resultados en el material sin concentrar gravimétricamente, 93.95% de recuperación.

Para el caso de las pruebas gravimétricas se pudo observar una recuperación superior al 80% a nivel global, sin embargo, con respecto a fracciones, la mayor recuperación se logra en medios. De estas pruebas se determinó que la de mejores resultados es la número 3 al recuperarse 82.33% de la plata en las fracciones densos más medios, cabe descartar que el aumento de ley es favorable con respecto a su recuperación (*Ver Tabla 36 y Gráfica 37*).

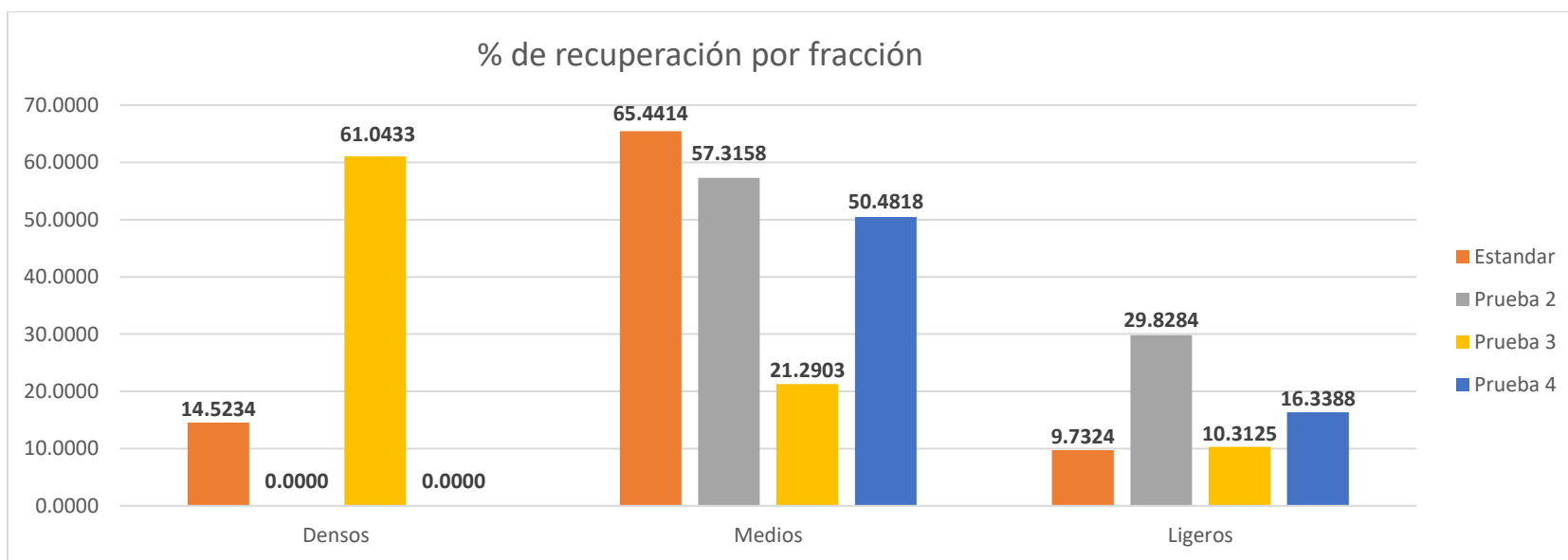
Tabla 35. Resultados de la recuperación de plata de las pruebas con y sin concentración gravimétrica

Prueba	Muestra (g)	Muestra Lix. (g)	Ag esperada (g)	Ag cementada (g)	% recuperación
<b>Residuo bruto</b>					
<b>Total</b>	5	5	0.0303	0.0285	93.9510
<b>Estándar</b>					
<b>Densos</b>	0.4	0.4		0.0338	14.5234
<b>Medios</b>	22.7	22.7		0.1523	65.4414
<b>Ligeros</b>	15.3	15.3		0.0227	9.7324
<b>Total</b>	38.4	38.4	0.2327	0.2088	89.6973
<b>Prueba 2</b>					
<b>Densos</b>	5.62	2.81		0.0000	0.0000
<b>Medios</b>	22.86	11.43		0.0759	57.3158
<b>Ligeros</b>	15.22	7.61		0.0395	29.8284
<b>Total</b>	43.7	21.85	0.1324	0.1154	87.1442
<b>Prueba 3</b>					
<b>Densos</b>	10.88	5.44		0.0734	61.0433
<b>Medios</b>	12.7	6.35		0.0256	21.2903
<b>Ligeros</b>	16.1	8.05		0.0124	10.3125
<b>Total</b>	39.68	19.84	0.1202	0.1114	92.6462
<b>Prueba 4</b>					
<b>Densos</b>	1.8	0.9		0.0000	0.0000
<b>Medios</b>	24.49	12.245		0.0689	50.4818
<b>Ligeros</b>	18.75	9.375		0.0223	16.3388
<b>Total</b>	45.04	22.52	0.1365	0.0912	66.8206



Tabla 36. Comparativa de la recuperación y aumento de ley entre las pruebas gravimétricas

Prueba/Fracción	Estándar		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4	
	5°, 300 rpm		5°, 350 rpm		5°, 400 rpm		7°, 350 rpm	
	% recuperación	Ley (kg/ton)	% recuperación	Ley (kg/ton)	% recuperación	Ley (kg/ton)	% recuperación	Ley (kg/ton)
<b>Densos</b>	14.5234	84.5000	0.0000	0.0000	<b>61.0433</b>	<b>13.4926</b>	0.0000	0.0000
<b>Medios</b>	<b>65.4414</b>	6.7093	<b>57.3158</b>	6.6404	21.2903	4.0315	<b>50.4818</b>	5.6268
<b>Ligeros</b>	9.7324	1.4804	29.8284	5.1905	10.3125	1.5404	16.3388	2.3787
<b>Total</b>	<b>89.6973</b>		<b>87.1442</b>		<b>92.6462</b>		<b>66.8206</b>	



Gráfica 9. Comparativa de la recuperación de plata porcentualmente de las diferentes fracciones obtenidas en las pruebas gravimétricas

Finalmente, considerando los resultados de la lixiviación con ácido acético, para generar los residuos sólidos, más la lixiviación con ácido sulfúrico para separar Cu y Fe de los residuos, la concentración gravimétrica y la lixiviación con cianuro de sodio se propone un diagrama de flujo completo de un posible proceso hidrometalúrgico donde se incluye el tratamiento de los residuos para recuperar los metales (subproductos) económicos que existen en forma general en la mayor parte de los concentrados de plomo (*Ver Diagrama 7*). Faltando algunos más específicos (cómo bismuto, vanadio, potasio, etc.) y un tratamiento para general un residuo más inerte al separar antimonio y arsénico.

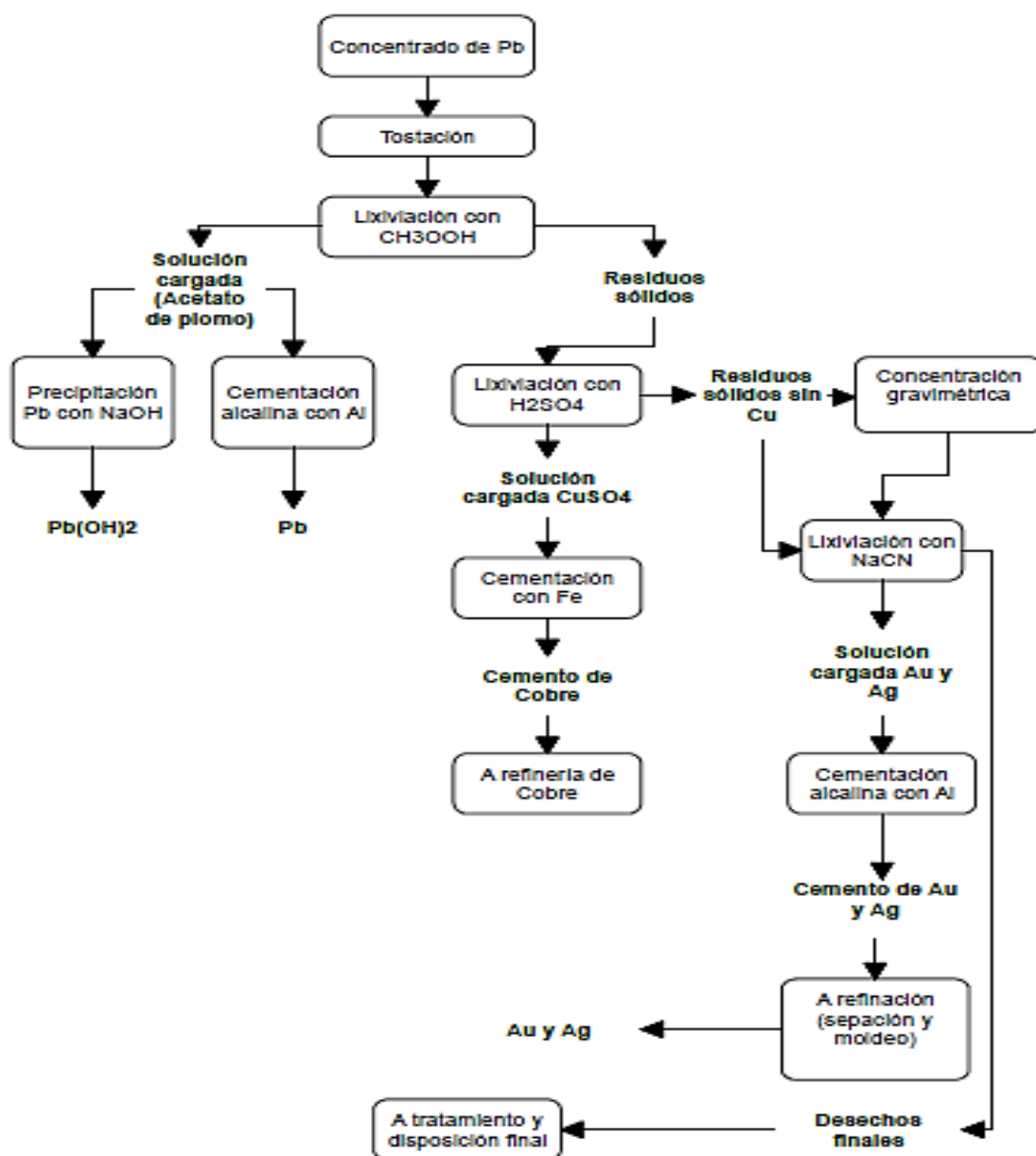


Diagrama 7. Proceso propuesto para el tratamiento de los residuos de la lixiviación ácida de Pb

## Conclusiones

1. La correcta tostación del concentrado es determinante para el óptimo procesamiento del mismo por vía hidrometalúrgica.
2. La liberación mineral es esencial para todos los procesos de lixiviación por lo que se recomienda usar granulometrías menores a -100#.
3. Los residuos de la lixiviación ácida de Pb presentan un aumento de ley al disolverse el 98% del plomo contenido.
4. Debido a la afinidad del ácido acético hacia el plomo, el residuo sólido de la lixiviación conserva la mayoría de las propiedades del material tostado; oxidación, granulometría y liberación mineral.
5. Es posible lixiviar cobre con ácido sulfúrico desde los residuos sólidos de forma eficiente debido a la oxidación del sulfuro de cobre.
6. Es posible obtener cobre metálico en la cementación a partir del uso de Fe como cementante y comercializar el mismo en la industria del refinado de cobre.
7. Los mejores parámetros con los que se llevó a cabo la recuperación de cobre (98%) fueron:
  - **Lixiviación**
    - Concentración  $H_2SO_4$  de 10%
    - Dilución de pulpa 1g de residuo en 10 mL de solución
    - Velocidad de agitación de 250 rpm
    - Granulometría -100# Tyler
    - Temperatura 18 °C ambiente
  - **Cementación**
    - Concentración Cu 8.8 g/L
    - Masa Fe: 4g
    - Velocidad de agitación de 50 rpm
    - Temperatura 18 °C ambiente.
8. Es posible lixiviar oro y plata con cianuro de sodio desde los residuos sólidos de forma eficiente, debido a la previa separación de cianicidas (Cu y Fe) y de la liberación del mineral.
9. Es posible obtener oro y plata como cemento a partir del uso de Al como cementante en condiciones alcalinas

10. Los mejores parámetros con los que se llevó a cabo la recuperación de oro y plata (93.05%) fueron:
- **Lixiviación**
    - Concentración NaCN 0.6%
    - Velocidad de agitación 280 rpm
    - Granulometría -100# Tyler
    - Temperatura 18 °C ambiente
  - **Cementación**
    - Masa Al: 1g
    - pH 14
    - Sin velocidad de agitación
    - Temperatura 18 °C ambiente
11. Es posible concentrar gravimétricamente los residuos en la mesa Wilfley aumentando la ley, sin embargo, se compromete la recuperación.
12. Los parámetros con los que se aumentó la ley del residuo (13.49 kg/ton) y se obtuvo una recuperación del 61.03% en la fracción “densos” fueron:
- Granulometría de alimentación -100# Tyler
  - Velocidad de alimentación: 0.0365 m/s
  - Velocidad de motor 400 rpm
  - Inclinación de mesa 5°
13. Si se considera la fracción “medios” de la misma prueba la recuperación aumenta al 82.33%.

## Recomendaciones

1. Para futuros trabajos se pueden evaluar el efecto de granulometrías menores sobre la lixiviación de cobre, oro y plata con el fin de reducir tiempos de proceso.
2. Es necesario realizar estudios fisicoquímicos y termodinámicos 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. Es importante considerar la concentración gravimétrica de oro y plata de los residuos con concentradores centrífugos y comparar con los resultados con la concentración en mesas de sacudidas.
4. Debido a la inexistencia de la aplicación de lixiviación ácida de plomo a nivel industrial es necesario realizar más pruebas a nivel laboratorio con diferentes concentrados y analizar el comportamiento de los residuos.
5. Si se desea retomar el estudio, es importante realizarlo considerando los parámetros que dieron los mejores resultados de cada prueba.
6. Del proceso se obtienen colas que según el concentrado pueden contener valores terciarios de interés económico, los cuales pueden ser recuperados y posteriormente definir el tratamiento para su disposición final como desecho.

## Referencias

---

1. **Sancho Martínez, J. P.** *Metalurgia Extractiva Volumen II: Proceso de obtención*, España : Sintesis, 2000, pp. 383-388, 395-400.
2. **García Villa, M.** *Lixiviación de concentrado de plomo tostado en medio de ácido orgánico*, México : Universidad Nacional Autónoma de México, 2016, pp. 9-12, 21-25, 35-40, 42-45.
3. **Gutiérrez Zárate, R.** *Estudio termodinámico de lixiviación de un concentrado de Galena a elevada presión y temperatura con ácido nítrico*, México : Instituto Politécnico Nacional , 2007, pp. 8-11.
4. **Vignes, Alain.** *Extractive Metallurgy 3: Processing Operations and Routes*, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 6-11,120-121, 314-316, 322.
5. **Vignes, Alain.** *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 114, 315-317.
6. **Roberto Manuel, E.** *Recuperación gravimétrica de Au en el proceso de flotación de sulfuros masivos*, México : Instituto Politécnico Nacional , 2015, pp. 9-12.
7. **Habashi, Fathi.** *Handbook of extractive metallurgy II*, USA : Wiley-VCH, 1997, pp. 585-587, 590-595, 603-613.
8. **Habashi, Fathi.** *Textbook of Pyrometallurgy*, Canadá : Metallurgie Extractive Quebec, 2002, pp. 447-449, 493-503.
9. **Gallardo Vargas, J.** *Metalurgia del Oro y Plata*, Perú : San Marcos, 1990, pp. 10, 33-35, 37-41, 47-50.
10. **Mihovilovic Domic, E. M.** *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*, Chile : s.n., 2001, pp. 3, 6-9, 233-235.
11. **Dutrizac, E. y Chen, T.T.** *The Effect of the Elemental Sulphur Reaction Product on the Leaching of Galena in Ferric Chloride Media*, USA : Metallurgical Transactions B, 1990, pp. 935-945.
12. **U.S. Bureau of Mines.** *Ferric chloride-brine leaching of galena concentrate*, pp. USA : U.S. Dept. of the Int. Library, 1976, pp. 11-16.
13. **Balaz, P.** *Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena*. s.l. : Hydrometallurgy, Elsevier, 1996, pp 359-368.
14. **Peters, E. y Vizsolyi, A.** *A new hydrometallurgy process for lead recovery*. New York, USA : 100th AIME Annu. Meet, 1971, pp. 23-27.
15. **Paz Estrella, J. M.** *Lixiviación a presión de un concentrado de plomo con ácido nítrico a 130 °C*. México : Instituto Politécnico Nacional, 2015, pp. 9-22.

16. **Márquez Martínez , M., Ornelas Tabares , J. y Contreras Ordaz, G.** *Lixiviación alcalina de Pb y Zn a partir de minerales oxidados.* México : Universidad Nacional Autónoma de México, 1999, pp. 268-270.
17. **Zhao, Y. y Stanforth, R.** *Production of Zn Powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores.* s.l. : Hydrometallurgy, Vol. 56, 2000, pp. 237-249.
18. **Villar Andrade , R.** *Lixiviación alcalina con hidróxido de sodio de un sulfuro de Pb-Zn parcialmente oxidado y recuperación de los valores metálicos por cementación con aluminio.* México : Universidad Nacional Autónoma de México, 2009, pp. 15-37.
19. **Márquez Terrazas, J. A. y Ruiz Méndez, J. C.** *Estudio de lixiviación de óxidos de plomo empleando ácido acético a partir de desechos de un laboratorio de ensayo al fuego.* México : Memorias Convención Internacional de Minería (AIMMGM), 1993, pp. 4-10.
20. **Thénard Jacques, L.** *Tratado completo de química teórica y práctica, 4.* s.l. : imprenta de Busseuil y Compañía, 1830, pp. 65-70.
21. **Rojas Trejo, B. T.** *Precipitación y cementación de plomo desde una solución de acetato de plomo.* México : Universidad Nacional Autónoma de México, 2018, pp. 60-73.
22. **Biswas, A. K. y Davenport, W. G.** *El cobre: Metalurgia extractiva .* México : LIMUSA, 1993, pp. 279-281, 283-293, 297-304.
23. **Schlesinger, Mark , y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper 5th Edition.* USA : Elsevier, 2011, pp 182-197.
24. **Hinojosa Carrasco, Octavio.** *Concentración gravimétrica de menas auríferas.* Bolivia : Revista Metalúrgica UTO, 2016, pp. 3-8.
25. **Huezo Casillas, J. J.** *Prácticas de laboratorio de la asignatura Concentración de minerales .* México : UNAM, Facultad de Ingeniería , 1996, pp. 13-16.
26. **Pérez Domínguez, J. C. y Higuera Cobos, O. F.** *ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE.* Colombia : Universidad Tecnológica de Pereira, 2008, pp. 158-160.
27. **Canales Juárez, R. A.** *Determinación de los parámetros de la cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio metálico.* México : Universidad Nacional Autónoma de México, 2013, pp. 51-57, 70-75.

## Mesografía

---

1. Foro 911 Metallurgist, “Flotación de minerales de minerales de Plomo-Zinc”. [en línea],2017. Disponible en la web:  
<https://www.911metallurgist.com/metalurgia/flotacion-minerales-plomo-zinc/>
2. Lagos de la Fuente J., “Metalurgia del Plomo”. [en línea], 2017. Disponible en la web: <http://slideplayer.es/user/12362349/>
3. LMS Consulting, “Seminario de Análisis de Oro por Vía Seca”. [en línea], 2018. Disponible en la web: <https://es.slideshare.net/lmsconsulting/seminario-de-analisis-de-oro-por-va-seca-lms>
4. Ballester M., “Control cinético en reacciones de cementación”. [en línea], 2018. Disponible en la web:  
<http://webs.ucm.es/info/metal/transpare/Ballester/metext17%20Marisa.pdf>
5. Aguilar Schafer J., “Metalurgia extractiva del cobre”. [en línea], 2018. Disponible en la web: <http://recursosbiblio.url.edu.gt/Libros/2013/cmII/4.pdf>
6. Velázquez S. “Mesa Wilfley”. [en línea], 2018. Disponible en la web:  
[https://prezi.com/o\\_qu9li\\_6418/mesa-wilfley/](https://prezi.com/o_qu9li_6418/mesa-wilfley/)