



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“PRECIPITACIÓN Y
CEMENTACIÓN DE PLOMO
DESDE UNA SOLUCIÓN DE
ACETATO DE PLOMO”**

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERA DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

BELÉN THAMARA ROJAS TREJO

DIRECTOR DE TESIS

M. EN C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Tabla de contenido

Tabla de contenido	II
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS.....	V
ÍNDICE DE DIAGRAMAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
RESUMEN 1	
ABSTRACT 2	
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	5
OBJETIVOS 6	
CAPÍTULO 1. EXTRACCIÓN INDUSTRIAL ACTUAL DE PLOMO EN CONCENTRADOS.....	7
1.1 Propiedades del plomo.....	8
1.2 Flotación de sulfuros de plomo.	9
1.3 Obtención de plomo vía pirometalúrgica.	10
1.3.1 Tostación- sinterización	11
1.3.2 Fundición	13
1.3.3 Refinación a fuego.....	13
CAPÍTULO 2. PROCESO POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO DE MINERALES Y CONCENTRADOS DE PLOMO	17
2.1 Técnicas hidrometalúrgicas para la lixiviación de plomo.....	19
2.1.1 Lixiviación de Pb con ácido clorhídrico y disolución de NaCl..	19
2.1.2 Lixiviación de PbS con cloruro férrico (FeCl ₃).....	20
2.1.3 Lixiviación de PbS con ácido nítrico (HNO ₃).....	22
2.1.4 Lixiviación de PbS con hidróxido de sodio (NaOH)	25
2.2 Lixiviación de minerales y concentrados de plomo con ácido acético (CH ₃ COOH).....	28
CAPÍTULO 3. PRECIPITACIÓN ALCALINA CON NaOH DESDE SOLUCIÓN DE ACETATO DE PLOMO	32





CAPÍTULO 4. CEMENTACIÓN CON ALUMINIO DE PLOMO DESDE UNA SOLUCIÓN DE ACETATO DE PLOMO	37
4.1 Cementación.	38
4.2 Cementación de plomo desde soluciones alcalinas.	40
4.3 Cementación de plomo metálico con aluminio desde una solución de acetato en medio alcalino.	41
CAPÍTULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA PRECIPITACIÓN ALCALINA Y DE LA CEMENTACIÓN CON ALUMINIO PARA LA OBTENCIÓN DE PLOMO	43
5.1 Caracterización del mineral de PbS.	44
5.2 Características de la solución de acetato de plomo.	47
5.3 Precipitación de $Pb(OH)_2$ desde solución de acetato de plomo $[Pb(CH_3COO)_2]$ en medio alcalino.	48
5.3.1 Materiales requeridos para pruebas de precipitación.	48
5.3.2 Descripción de las variables	50
5.3.3 Condiciones de la prueba estándar	50
5.3.4 Procedimiento general para precipitación de $Pb(OH)_2$	51
5.4 Cementación de Pb elemental a partir de una solución de acetato de plomo $[Pb(CH_3COO)_2]$ en medio alcalino.....	52
5.4.1 Materiales requeridos para pruebas de cementación	52
5.4.2 Descripción de las variables	53
5.4.3 Condiciones de la prueba estándar	54
5.4.4 Procedimiento general para cementación con Al de Pb elemental.....	55
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
6.1 Análisis de resultados para la extracción de Pb como $Pb(OH)_2$ a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino.	59
6.1.1 Prueba estándar	59
6.1.2 Variación en la adición de NaOH.....	60
6.1.3 Variación en la velocidad de agitación.....	61
6.1.4 Variación en la concentración de plomo	62
6.2 Análisis de resultados para la cementación de Pb con Al a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino.....	63





6.2.1 Prueba estándar	63
6.2.2 Variación en la concentración de NaOH	64
6.2.3 Variación en la velocidad de agitación.....	65
6.2.4 Variación en la longitud del aluminio.....	66
6.2.5 Variación de la masa de aluminio	67
6.2.6 Variación en la concentración de Pb	68
6.2.8 Tablas de recuperaciones generales	69
6.3 Diagrama de flujo propuesto para un posible proceso de recuperación de Pb.....	70
CONCLUSIONES.....	71
RECOMENDACIONES	72
REFERENCIAS.....	73





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curva de solubilidad de metales	34
Figura 2. Variabilidad de la solubilidad de hidróxido anfótero genérico MOH con el pH.....	35
Figura 3. Solubilidad del hidróxido anfótero en función del PH	36
Figura 4. Serie electromotriz de metales	39
Figura 5. Etapas del proceso de cementación	40
Figura 6. Fotografía de la muestra del concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 600 μm	45
Figura 7. Fotografía de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 250 μm	46
Figura 8. Fotografía de la muestra de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 50 μm	46
Figura 9. Recipiente con solución de acetato de plomo	47
Figura 10. Solución de acetato de plomo y reactivo de NaOH	48
Figura 11. Agitador Orbital Lab Companion Model SK-300.....	49
Figura 12. Balanza analítica AND modelo HR200.....	49
Figura 13. Micropipeta automática	49
Figura 14. Matraz Erlenmeyer	49
Figura 15. Vaso de precipitados.....	49
Figura 16. Papel filtro para embudo	50
Figura 17. Recipientes de plástico de 60 ml con embudo y papel filtro para la separación del precipitado.....	52
Figura 18. Prueba 3 Variación en la longitud del aluminio. a) 1 g de Al con longitud de 3 mm b) 1 g de Al con longitud de 6 mm c) 1 g de Al con longitud de 12 mm	54
Figura 19. Prueba 4 Variación en la masa de aluminio, con superficie de contacto constante. a) 0.5 g de Al con longitud de 2 mm b) 1 g de Al con longitud de 6 mm c) 1.5 g de Al con longitud de 18 mm	55
Figura 20. Cementación de Pb con Aluminio en medio alcalino desde una solución de acetato de plomo	55
Figura 21. Cemento de plomo en papel filtro.....	56
Figura 22. Plomo metálico recuperado.....	57





ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Proceso pirometalúrgico convencional del plomo	11
Diagrama 2. Esquema para la obtención de plomo refinado y sus impurezas.	16
Diagrama 3. Producción de metales desde minerales o concentrados por vía hidrometalúrgica.....	18
Diagrama 4. Esquema para la obtención de Pb por lixiviación de PbS con FeCl ₃	21
Diagrama 5. Proceso para la obtención de Pb a partir de la lixiviación de PbS con HNO ₃	23
Diagrama 6. Diagrama principal en hidrometalurgia para el procesamiento de concentrados de PbS con soluciones de nitrato.....	24
Diagrama 7. Proceso para la obtención de plomo y zinc a partir de la lixiviación con NaOH	27
Diagrama 8. Proceso propuesto para la recuperación de plomo y residuos a partir de la lixiviación de concentrados de plomo con CH ₃ COOH	31
Diagrama 9. Proceso propuesto para la obtención de plomo a partir de una solución de acetato	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del plomo.....	8
Tabla 2. Reconstrucción mineralógica del mineral de plomo	44
Tabla 3. Porcentaje de cada elemento presente en el concentrado de plomo	44
Tabla 4. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica.	45
Tabla 5. Parámetros y variables para precipitación de Pb(OH) ₂ a partir de una disolución de acetato	50
Tabla 6. Condiciones de precipitación de Pb(OH) ₂ para prueba estándar a partir de una solución de acetato de plomo	51
Tabla 7. Parámetros estudiados para la cementación de plomo a partir de una disolución de acetato	53
Tabla 8. Condiciones para prueba estándar de la cementación de Pb con Al, a partir de una disolución de acetato de plomo	54
Tabla 9. Recuperaciones de precipitación de Pb(OH) ₂ a partir de una solución de acetato en medio alcalino (*magnitudes de la prueba estándar)	69
Tabla 10. Recuperaciones de pruebas de cementación con Al para la obtención de Pb metálico a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino (*magnitudes de la prueba estándar).....	69





RESUMEN

La hidrometalurgia puede ser utilizada para la obtención de plomo a partir de soluciones que lo contienen, a través de la precipitación química y cementación mediante una reacción de reducción, en donde un metal en disolución se reduce a la superficie de un sustrato de metal menos noble que se disuelve anódicamente. Esto puede sustituir el proceso piro-metalúrgico que actualmente se utiliza como el principal para tratar los concentrados de plomo.

En el trabajo de tesis de García Villa (2016), se determinaron los parámetros para lixiviar con soluciones de ácido acético un concentrado de sulfuro de plomo sinterizado. Retomando este estudio se decidió desarrollar un plan de trabajo experimental a nivel laboratorio para determinar los parámetros para llevar a cabo de dos maneras la recuperación de plomo a partir de soluciones de lixiviación con ácido acético (solución de acetato de plomo).

En la primera forma, se determinaron las condiciones para lograr la precipitación de $Pb(OH)_2$ con NaOH a partir de la solución de acetato de plomo, logrando alcanzar recuperaciones cerca del 90%. En la segunda se determinaron los parámetros para obtener directamente el plomo metálico mediante la cementación con Al, en un medio alcalinizado con NaOH; se obtuvieron recuperaciones cercanas al 95%.

Con los resultados se demuestra que, alcalinizando la solución, es posible precipitar $Pb(OH)_2$ y cementar Pb con Al. Tanto la precipitación química como la cementación con Al son eficientes y sensibles a la alcalinidad.

Palabras clave: Cementación, precipitación, medio alcalino, plomo, aluminio, solución, acetato.





ABSTRACT

Through chemical precipitation and cementing, hydrometallurgy can be used to obtain lead from solutions that contain it. A reduction reaction can be utilized, where a metal in solution is reduced to the surface of a less noble metal substrate that dissolves it anodically. All the above to replace the currently metallurgical process for lead concentrates elaboration.

In the thesis work of García Villa, (2016) parameters were determined to leach a sintered lead sulphide concentrate with solutions of acetic acid. The following work was developed based on preliminary tests. An experimental work plan at the laboratory level was performed, with the purpose of determine parameters and conditions to carry out the recovery of lead from previous leaching of a sintered sulphide concentrate with acetic acid (lead acetate solution).

Two ways were established. In the first one, conditions were determined to achieve the precipitation of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ with NaOH from the lead acetate solution, achieving recoveries close to 90%. In the second one, the parameters and variables were determined to obtain the metallic lead directly by cementing with Al, in a medium alkalized with NaOH; recoveries close to 95% also were obtained.

With the results, it is demonstrated that by alkalizing the solution, it is possible to precipitate $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and cementing Pb with Al. Both, chemical precipitation and cementation with Al, are efficient and sensitive to alkalinity.

Keywords: Cementation, precipitation, medium alkaline, lead, aluminum, solution, acetate.





INTRODUCCIÓN

El plomo se produce habitualmente por técnicas piro-metalúrgicas a partir de los concentrados obtenidos por la flotación de sulfuros. Los concentrados de plomo son enviados a fundición en donde son reducidos a plomo metálico impuro, conocido como bullión, el cual es posteriormente refinado para lograr la separación de metales como cobre, bismuto, cadmio, plata y oro.¹

Estos procesos tradicionales son eficientes, sin embargo son muy contaminantes debido a los residuos (emanaciones gaseosas, principalmente especies de As, así como escorias) que se producen durante la reducción carbotérmica y la refinación.

En la actualidad, el aumento de regulaciones ambientales ha impulsado el estudio de técnicas alternativas, recurriendo al uso de procesos hidrometalúrgicos capaces de tratar concentrados minerales, con procedimientos que minimicen o impidan dichas emisiones contaminantes. Entre los procesos se encuentra la lixiviación de concentrados de sulfuro de plomo y la obtención del metal como producto final por cementación que muestran altas expectativas a nivel industrial. La lixiviación de sulfuros produce como subproducto, azufre elemental que puede almacenarse, transportarse y convertirse en ácido sulfúrico cuando se necesite. En cambio, el anhídrido sulfuroso (SO_2) producido en las fundiciones de concentrados debe convertirse en ácido sulfúrico para su eliminación; esto provoca problemas cuando no hay la necesidad de ácido en el mismo sitio o cerca de la fundición. Además, la recuperación total de dióxido de azufre es costosa, especialmente a partir de los gases diluidos de los hornos.²

El presente trabajo se centra en la investigación para la precipitación química de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y la cementación de Pb metálico mediante la reacción de reducción con Al, en medio alcalino, a partir de la lixiviación con ácido acético y desde un concentrado tostado de plomo. Al proponer como proceso sustentable la lixiviación con ácido acético, se genera una solución orgánica de acetato de





plomo, la cual es proveniente de un proceso relativamente sencillo, limpio y económico.

Con base en pruebas preliminares, se estructuró un plan de trabajo experimental a nivel laboratorio para encontrar las variables clave y determinar las mejores tendencias de recuperación.

El proceso de cementación podría manejar bajos costos operativos de proceso, bajos costos de planta y requiere de instalaciones sencillas. La mayor parte de los procesos de cementación industriales utilizan polvo de metal dentro de reactores. Sus principales requisitos consisten en un bajo consumo de energía, un fácil control y una remoción frecuente de las especies metálicas en forma de metal.

El hidróxido de plomo es utilizado típicamente para revestimientos. Sin embargo, la descomposición cuidadosa de $Pb(OH)_2$ arroja PbO , también llamado Litargirio. Dicho compuesto presenta interesantes propiedades semiconductoras y fotoconductoras que son la razón de su gran aplicación en la industria de aparatos de imagen, electrofotografía, electroradiografía y tecnología láser. También es utilizado en baterías electroquímicas, pinturas, lentes acromáticas, estabilizadores de plástico; así como en la industria química y cerámica.

El plomo metálico es una materia prima de gran importancia en la industria de la transformación. Actualmente se utiliza para fabricar baterías (acumuladores automotrices), chalecos de protección, pinturas (para proporcionar color, brillo y resistencia a la corrosión), balas, cristalería, cubiertas para cable, vitrales y tubos para órganos musicales.

La minería es muy importante en el desarrollo de la economía. La producción minera nacional del plomo ascendió a 263 mil 772 toneladas en 2014, lo que representa un incremento de 5.3% con respecto al año anterior, ubicando al país en la quinta posición como productor mundial de este metal, con un precio promedio en el mercado de 0.8 USD/lb. (Servicio Geológico Mexicano, 2016)





JUSTIFICACIÓN

Se busca desarrollar una forma hidrometalúrgica para extraer plomo de minerales en medios no agresivos, ya que actualmente la extracción de plomo es exclusivamente por vía pirometalúrgica. Las escorias y emisiones de gases provenientes de las fundiciones son un problema insistente para el ambiente, además, la recuperación del anhídrido sulfuro y su eliminación es costosa. Esto exige un cambio de tecnología con residuos menos contaminantes.

Por lo anterior, se pretende recuperar plomo a partir de una vía alterna basado en la lixiviación con un ácido orgánico. Se empleará la cementación para la obtención de plomo elemental, así como del compuesto de $Pb(OH)_2$ originado de la precipitación, a partir de pruebas experimentales a nivel laboratorio.





OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar experimentalmente los procesos de precipitación y cementación alcalina con aluminio para la recuperación de plomo desde una solución de ácido acético.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones óptimas de precipitación y cementación de plomo en medio alcalino a partir de disoluciones de acetato de plomo.
- Determinar la viabilidad técnico-económica de la precipitación química y cementación de plomo a partir de disoluciones de acetato de plomo.
- Determinar los parámetros influyentes en la recuperación de plomo para la precipitación y la cementación.
- Determinar las recuperaciones máximas obtenidas por esta vía alternativa hidrometalúrgica.
- Producir residuos de condición apropiada para su posterior recuperación.



**CAPÍTULO 1. EXTRACCIÓN INDUSTRIAL
ACTUAL DE PLOMO EN
CONCENTRADOS**





1.1 Propiedades del plomo.

El plomo es un elemento químico de la tabla periódica cuyo símbolo es Pb (del latín Plumbum) con un peso atómico de 207.2 uma. Es un metal gris azulado, blando y pesado, que posee una gran resistencia a la corrosión atmosférica y al ataque de los ácidos, esto hace que sea muy útil. Forma aleaciones con muchos metales, y en general se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones. La intoxicación por plomo se denomina saturnismo o plumbosis.

En la tabla siguiente se muestran sus principales propiedades físicas:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>
<i>Densidad</i>	11.336 (20 °C)	$g \cdot cm^{-3}$
<i>Punto de fusión</i>	327	°C
<i>Punto de ebullición</i>	1740	°C
<i>Calor latente de fusión</i>	23.4	$J \cdot g^{-1}$
<i>Calor latente de volatilización</i>	862	$J \cdot g^{-1}$
<i>Presión de vapor</i>	0.133 (980 °C)	KPa
	1.33 (1160 °C)	
	26.7 (1500 °C)	
	53.3 (1600 °C)	
<i>Calor específico medio</i>	0.131 (0-100 °C)	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
	0.136 (0-300 °C)	
<i>Conductividad térmica</i>	0.355 (0 °C)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
	0.316 (300°C)	
	0.155 [p. de f. (liq.)]	
<i>Tensión superficial liquido</i>	444 (p. de f)	$MN \cdot m^{-1}$
	431 (500 °C)	
	410 (800 °C)	
<i>Viscosidad dinámica</i>	2.75 (p. de f)	$MPa \cdot s$
	2.34 (400 °C)	
	431 (500 °C)	
<i>Susceptibilidad magnética (20 °C)</i>	$-1.5 \cdot 10^{-9}$	$H \cdot m^{-1} \cdot kg^{-1}$
<i>Coefficiente de expansión lineal</i>	$29.1 \cdot 10^{-6}$ (20 °C)	K^{-1}
	$31.3 \cdot 10^{-6}$ (20-300 °C)	
<i>Dureza Brinell (20 °C)</i>	2.5-3.0	
<i>Módulo de Young</i>	16.5	GPa^{-1}
<i>Estirado (barra 5 [cm])</i>	50	%
<i>Velocidad del sonido</i>	1225	$m \cdot s^{-1}$
<i>Resistencia a la tracción</i>	14 (20 °C)	MPa
	5(150 °C)	

Tabla 1. Propiedades físicas del plomo (Sancho José, *et al*, "Metalurgia Extractiva, Procesos de obtención", 2000)





1.2 Flotación de sulfuros de plomo.

La separación y recuperación por flotación de concentrados de plomo de minerales que lo contienen, como la galena (PbS), está bien establecida y normalmente se logra con bastante eficacia. Los minerales de plomo vienen asociados con minerales de zinc como la esfalerita (ZnS) por lo que se emplea un proceso de flotación secuencial en dos etapas.

El sistema establecido de procesamiento por flotación de plomo-zinc consiste en agregar sulfato de zinc (ZnSO_4) al molino para controlar la activación de los iones metálicos (depresión de esfalerita). El colector de flotación de plomo y el espumante están acondicionados antes de la flotación del plomo que se lleva a cabo normalmente a un pH de 6 a 7, el cual puede incrementarse en el circuito de limpieza para asegurar el rechazo del sulfuro de hierro. Algunas veces el cianuro, si puede utilizarse, se agrega para ayudar en la depresión de sulfuros de hierro. Porque la plata está típicamente y mineralógicamente asociada con la galena, la mayoría de los valores de plata se incorporan en el concentrado de galena.

La esfalerita que es rechazada dentro de los residuos de flotación del plomo es luego flotada en una segunda etapa después de la activación con sulfato de cobre.

Las recuperaciones óptimas de plomo se logran generalmente utilizando una combinación de xantato y ditiofosfato. Si la superficie de la galena está ligeramente oxidada, la inclusión de mercaptobenzotiazol (MBT) a menudo se usa como colector para maximizar las recuperaciones de galena. El residuo de flotación es concentrado de zinc. Si la plata está asociada con la galena, la plata se incorpora al concentrado de plomo.





Una vez obtenido el concentrado de plomo, éste será enviado a fundición y posteriormente, a una refinación para la eliminación de impurezas.

1.3 Obtención de plomo vía pirometalúrgica.

Para la metalurgia del plomo se parte básicamente de su principal mineral que es la galena (PbS), aunque también existen otras posibles menas de plomo con minerales como la cerusita o la anglesita.

Existen dos métodos para la obtención de plomo: ³

1. Método de precipitación.

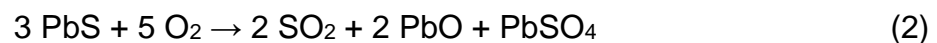
Se emplea este método cuando el mineral contiene mucha sílice y consiste en fundir la galena en presencia del hierro, en horno de cuba, con la cual el plomo queda en libertad.



Es una reacción química de desplazamiento simple, donde el hierro desplaza al plomo.

2. Método de reacción

Se emplea cuando el mineral contiene poca sílice y consiste en tostarlo primero de un modo incompleto, en hornos de reverbero, con lo que pasa a óxido y parte a sulfato como se aprecia en la siguiente ecuación:





Como esta reacción es incompleta, no todo el PbS ha reaccionado, por lo que el sobrante reacciona con los productos de la ecuación (2) de la siguiente manera:



De forma simplificada, el proceso pirometalúrgico consta prácticamente de las etapas que a continuación se describen:⁴

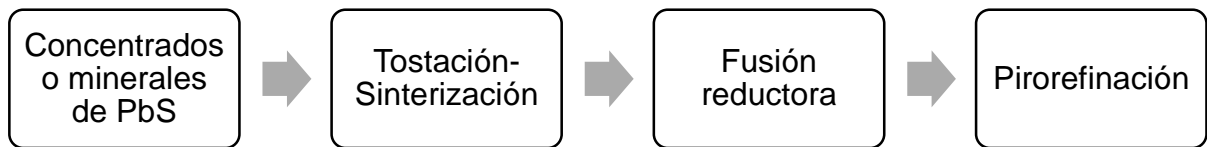


Diagrama 1. Proceso pirometalúrgico convencional del plomo (García Villa, 2016)

La tostación es el primer proceso que se emplea para remover algunas impurezas volátiles en la corriente de gas; mediante la fusión se funden los compuestos metálicos y se forman nuevos compuestos en el estado líquido, los cuáles se separan en capas de valores metálicos pesados y escoria ligera con mineral de ganga. Los valores metálicos, a los que se les ha separado la mayor parte de las impurezas, se purifican después por procesos de refinación.⁵

1.3.1 Tostación- sinterización

La tostación de sulfuros es un proceso de reacción gas-sólido en un horno, en el cual entran en contacto el aire, en gran cantidad y en ocasiones enriquecido con oxígeno, con los concentrados de mineral de sulfuro con el objetivo de oxidar los sulfuros a óxidos que serán reducidos a metal.

En la tostación el azufre se transforma en dióxido de azufre, pero en presencia de SiO_2 y de Fe_2O_3 produce SO_3 , el cual forma sulfato que se descompone a elevadas temperaturas. Los concentrados de sulfuro de plomo, son tostados con el fin de lograr una desulfurización y una aglomeración.⁶





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



La sinterización se puede definir como la aglomeración de partículas finas y sueltas en una masa compacta y porosa mediante fusión incipiente originada por el calor producido por combustión dentro de la misma mena.⁴ El Objetivo de la sinterización de los concentrados de plomo es remover el sulfuro tanto como sea posible y los metales que puedan acompañar a la galena (Fe, Zn, Cu) mientras que los aglomerados se adecúan para su reducción en el alto horno. El SO₂ contenido en los gases del sinter puede ser recuperado para producción de ácido sulfúrico.

La tostación-sinterización se pueden realizar por: ⁴

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

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

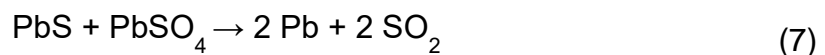
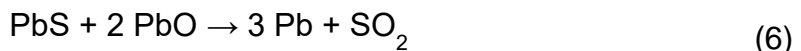
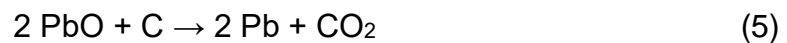




1.3.2 Fundición

La siguiente etapa es la fusión- reducción, la cual se realiza en el horno de cuba. La chatarra de hierro que es añadida en el horno busca descomponer el sulfuro, óxido o silicato de plomo, para liberarlo como plomo elemental.

El proceso se basa en la reducción del óxido de plomo por carbono (coque), que actúa como reductor y agente térmico, entre el sulfuro de plomo y óxido de plomo, para dar lugar, mediante una descomposición doble, a la formación de plomo y anhídrido sulfuroso a una temperatura de 1440°C. ³



1.3.3 Refinación a fuego ⁵

La refinación a fuego es la operación final en donde se purifica el producto metálico crudo obtenido de la fundición, o bien, de una fusión seguida de un proceso de conversión, para producir un mejor grado de tipo comercial aceptable de metal parcialmente puro. Las impurezas que han de separarse en la refinación a fuego siguen presentes en cantidades pequeñas, cerca de fracciones del 1%. Éstas se eliminan por oxidación selectiva, agregando aire o agentes oxidantes al metal líquido crudo, en forma de escorias de óxidos o de gases volátiles, ya que se oxidan antes que el metal.

La primera etapa del proceso consiste en la *formación de un dross* o segregación de impurezas (cobre, arsénico y estaño), en un horno de cuba. Consiste en mantener el plomo fundido a una temperatura baja con el objetivo de





que las impurezas que se encuentran disueltas en el plomo a temperatura elevada (930 °C), se separen.

El bullión de plomo formado en la primera etapa se enfría a 350 °C, valor que se encuentra apenas por arriba del punto de fusión del plomo (327.5 °C). Las impurezas flotan sobre la superficie del plomo líquido donde son extraídas mediante un rastrilleo. ⁵

El producto que se ha extraído de esta operación se carga en un pequeño horno de tipo reverbero en donde se agregan carbonato de sodio y coque pulverizado como fundentes, además de azufre elemental, para formar la mata (Cu₂S) (ecuación 8) y el espáis (Fe-As-Sb) que son separados en dos capas. El plomo líquido se acumula en el fondo del horno y se extrae periódicamente por medio de piqueras. El espáis y la mata también se extraen por intervalos de tiempo y son llevados a la fundición de cobre. La escoria es retornada al horno de cuba, que opera con una temperatura de 1300 °C.



La segunda etapa de refinación consiste en el ablandamiento que se desarrolla en un horno de tipo reverbero a una temperatura cercana a los 800°C. Tiene como fin remover el 1.5 % de As, Sb y Sn remanentes en el plomo. Éstas pueden ser retiradas por medio de un procedimiento de oxidación selectiva, ya que se oxidan con más facilidad que el plomo.

Anteriormente, se empleaba el proceso de ablandamiento intermitente, por las compañías St. Joe Minerals Corporation en la fundición Herculaneum y la AMAX – Homestake en la fundición Buick, conocido como el proceso Harris. Está basado en el hecho de que los compuestos de mayor grado de oxidación de estaño, arsénico y antimonio pasan calentados, con una sal alcalina, a compuestos alcalinos que están prácticamente exentos del plomo. La ventaja de este método está en la producción de productos intermedios libres de plomo, de





manera que las pérdidas del metal noble son muy pequeñas. Además, se recuperan las sales utilizadas en el proceso con un 95% pureza.

Posterior a las dos etapas de refinación, el plomo deberá procesarse para la remoción de los metales nobles y el bismuto, alcanzando una pureza del 99.97%.

La desargentización o proceso Parkes, consiste en separar los metales preciosos presentes a una temperatura aproximada de 1400°C, en forma de una costra saturada, mediante la adición de zinc metálico puro. El método está basado en el hecho de que, después de añadir zinc al plomo líquido, se separa al enfriar una aleación sólida de plata, zinc y plomo, que contiene todos los metales nobles. De esta aleación puede expulsarse el zinc por destilación. La aleación restante se denomina plomo rico (plata y plomo), donde el plomo es retirado por oxidación.

El desbimutizado es el proceso final de la vía pirometalúrgica, también conocido como proceso Kroll- Betterton. Consiste en separar el bismuto del plomo desargentizado y sin zinc a una temperatura 416 °C mediante la adición de calcio y magnesio. Las aleaciones bismuto-calcio y bismuto-magnesio que se forman, resultan insolubles en el baño de plomo saturado, por lo que se produce un segundo dross, que será retirado de la superficie del plomo líquido. El contenido final del plomo desbimutizado contendrá menos del 0.05% de bismuto.

El diagrama 2 muestra en forma detallada el proceso para la obtención de plomo refinado y sus impurezas a partir de la vía pirometalúrgica.



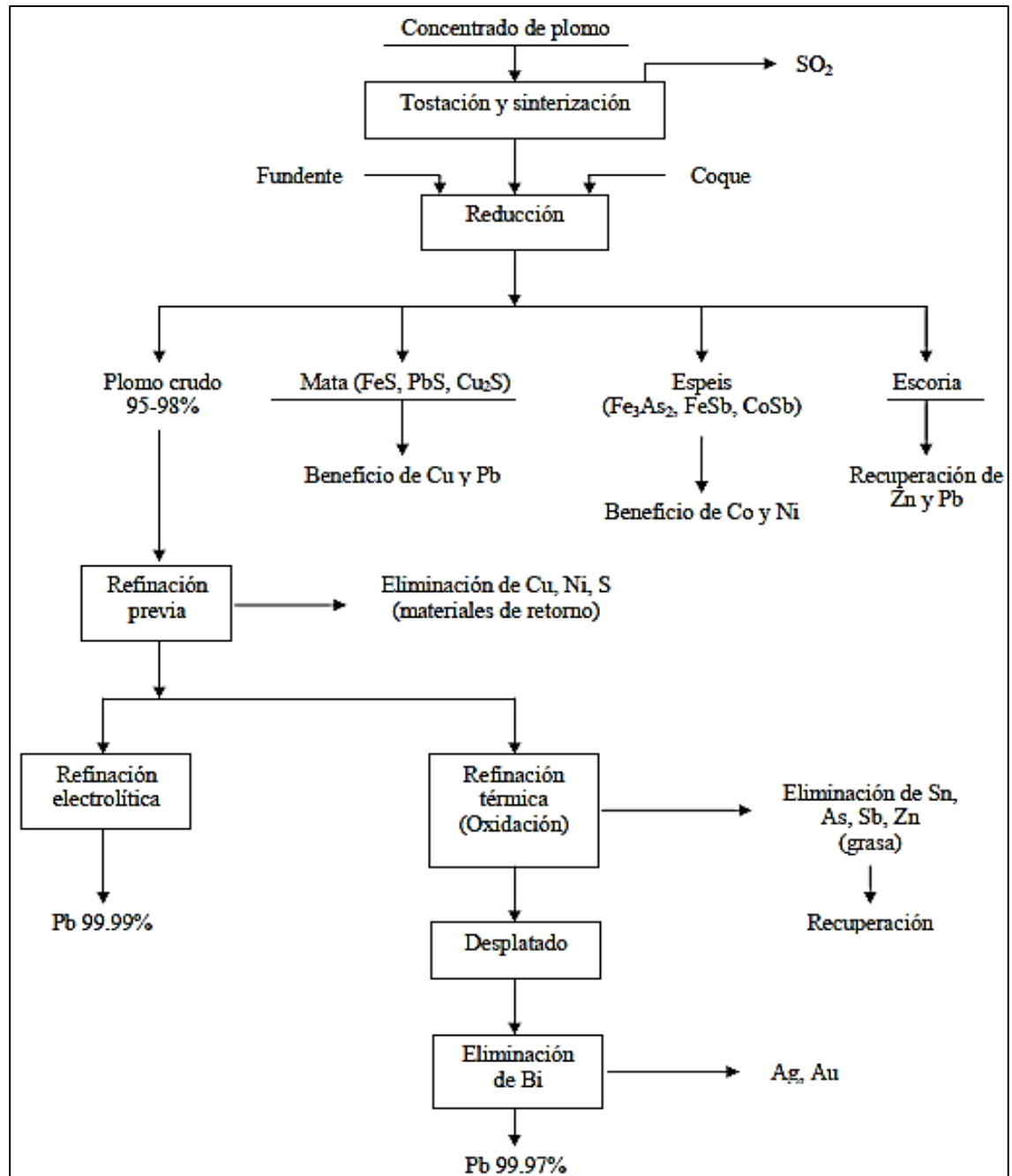


Diagrama 2. Esquema para la obtención de plomo refinado y sus impurezas. (Roberto Zarate, 2007)





CAPÍTULO 2. PROCESO POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO DE MINERALES Y CONCENTRADOS DE PLOMO





La lixiviación consiste en la disolución del elemento de interés del mineral, por acción de un agente lixivante externo o suministrado directamente por el mineral en condiciones apropiadas. Los procesos de lixiviación presentan diferentes sistemas de operación los cuales se seleccionan de acuerdo a factores técnicos y económicos (reservas de mineral, comportamiento metalúrgico, caracterización mineralógica y geológica, ley del elemento de interés, capacidad de procesamiento, etc.).⁷

El proceso hidrometalúrgico se puede simplificar en el diagrama 3.

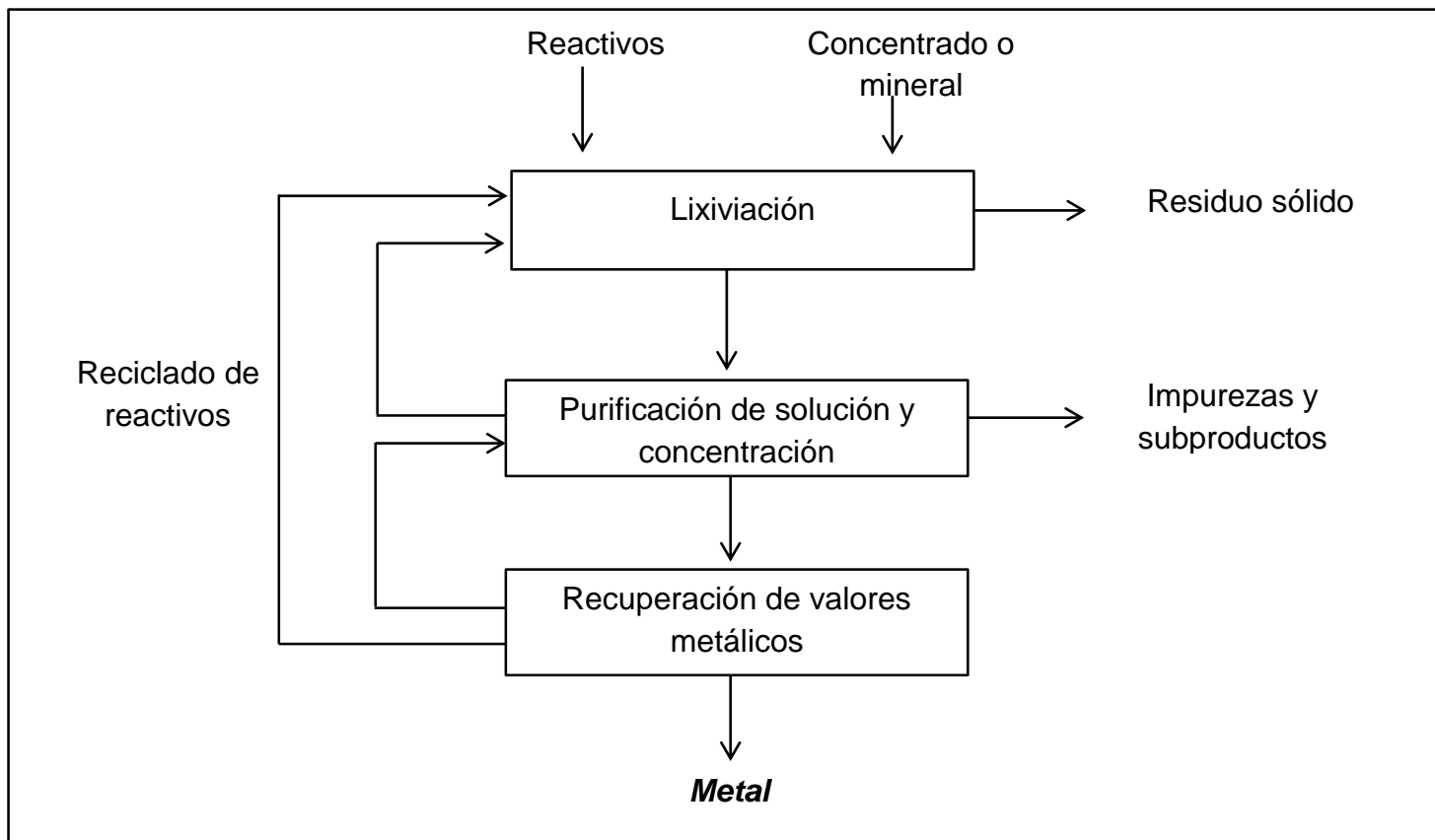


Diagrama 3. Producción de metales desde minerales o concentrados por vía hidrometalúrgica. (Dutrizac, J. E. and Chen, T.T, 1990)

Para la obtención de plomo por vía hidrometalúrgica, se siguen 4 etapas detalladas a continuación:⁸

- Pre-tratamiento: son los pasos de conversión necesarios para convertir al elemento de interés susceptible a la disolución; no es siempre necesario.





- Disolución: disolución de concentrados o complejos formados en el paso de pre-tratamiento en solución.
- Tratamiento de la solución: remoción de impurezas y concentración de plomo en solución.
- Recuperación: producción de plomo.

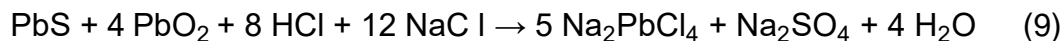
La lixiviación de galena se ha realizado con diferentes reactivos, tales como ácido clorhídrico (Awakura, 1980; Nuñez, 1988) con cloruro férrico (Haver y Wong, 1976; Morin, 1985; Dutrizac, 1986; Kim, 1986; Fuerstenau, 1986; Warren, 1987; Balaz 1996), con sulfato férrico (Dutrizac y Chen, 1995), con flurosilicato férrico (Pinaev y Novinskii, 1981; Chen y Dresinger, 1994) y soluciones con nitratos (Fuerstenau, 1987; Pashkov, 2002; Halikia, 2002). Sin embargo, estos métodos no se aplican industrialmente.⁹

2.1 Técnicas hidrometalúrgicas para la lixiviación de plomo.

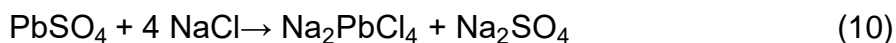
2.1.1 Lixiviación de Pb con ácido clorhídrico y disolución de NaCl

La lixiviación se lleva a cabo por disolución del mineral o concentrado de plomo en ácido clorhídrico diluido en salmuera (solución de agua con sal, NaCl). El objetivo de la lixiviación consiste en disolver todo el plomo posible. La eficiencia en la disolución de plomo es muy alta, alcanzándose valores de entre un 99.4 % y un 99.7 %. Las reacciones que se producen a lo largo de la etapa de lixiviación son las siguientes:¹⁰

Reacción para galena sin tostar utiliza un agente oxidante, como se observa en la siguiente ecuación:

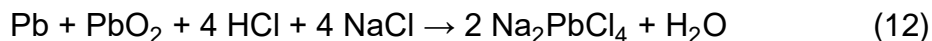


Sí se presenta sulfato de plomo el azufre está oxidado por lo que se puede lixiviar únicamente con NaCl.





Para un mineral de plomo tratado por proceso pirometalúrgico



El ácido clorhídrico puede ser regenerado posteriormente en una celda electrolítica utilizada en la etapa de la electrodeposición. Antes de proceder a la purificación, debe separarse el sulfato de sodio (Na_2SO_4) generado en la lixiviación. Para ello se introduce cal [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], que reacciona con el ácido clorhídrico de la solución y con el Na_2SO_4 produciendo yeso (CaSO_4).¹⁰

La siguiente etapa del proceso es la de purificación. Se trata de oxidar las impurezas metálicas para separarlas posteriormente. Dichas impurezas se encuentran en forma de cloruros de cobre, bismuto, estaño, plata, arsénico y antimonio.¹⁰

2.1.2 Lixiviación de PbS con cloruro férrico (FeCl_3)

Dutrizac, *et. al.*¹¹, revisaron los estudios de disolución de minerales sulfurados en soluciones iónicas férricas en 1990. La reacción general para la galena en solución de cloruro férrico es:



Las ventajas del proceso residen tanto en la reducción de emisiones de plomo hacia la atmósfera (altamente tóxico), así como en la eliminación de la generación del SO_2 . Esto se debe a que en presencia de FeCl_3 : el PbS reacciona para formar azufre elemental y no ocurre el desprendimiento de gases como el SO_2 .¹²

La solubilidad del cloruro de plomo es baja. Se necesita tener una temperatura mayor de 100°C por al menos 15 minutos para obtener un porcentaje de extracción alto (cerca del 99%) para que el PbS se transforme y se solubilice (Haver, 1976). Posteriormente, la solución pasa a una filtración en caliente y se enfría para cristalizar





PbCl_2 , el cual pasa a un proceso de electrólisis de sales fundidas para producir Pb y Cl_2 ; este último se usa para regenerar el agente de lixiviación.¹²



El proceso para la obtención de Pb metálico a través de cloruro férrico (FeCl_3) puede observarse en el diagrama 4.¹³

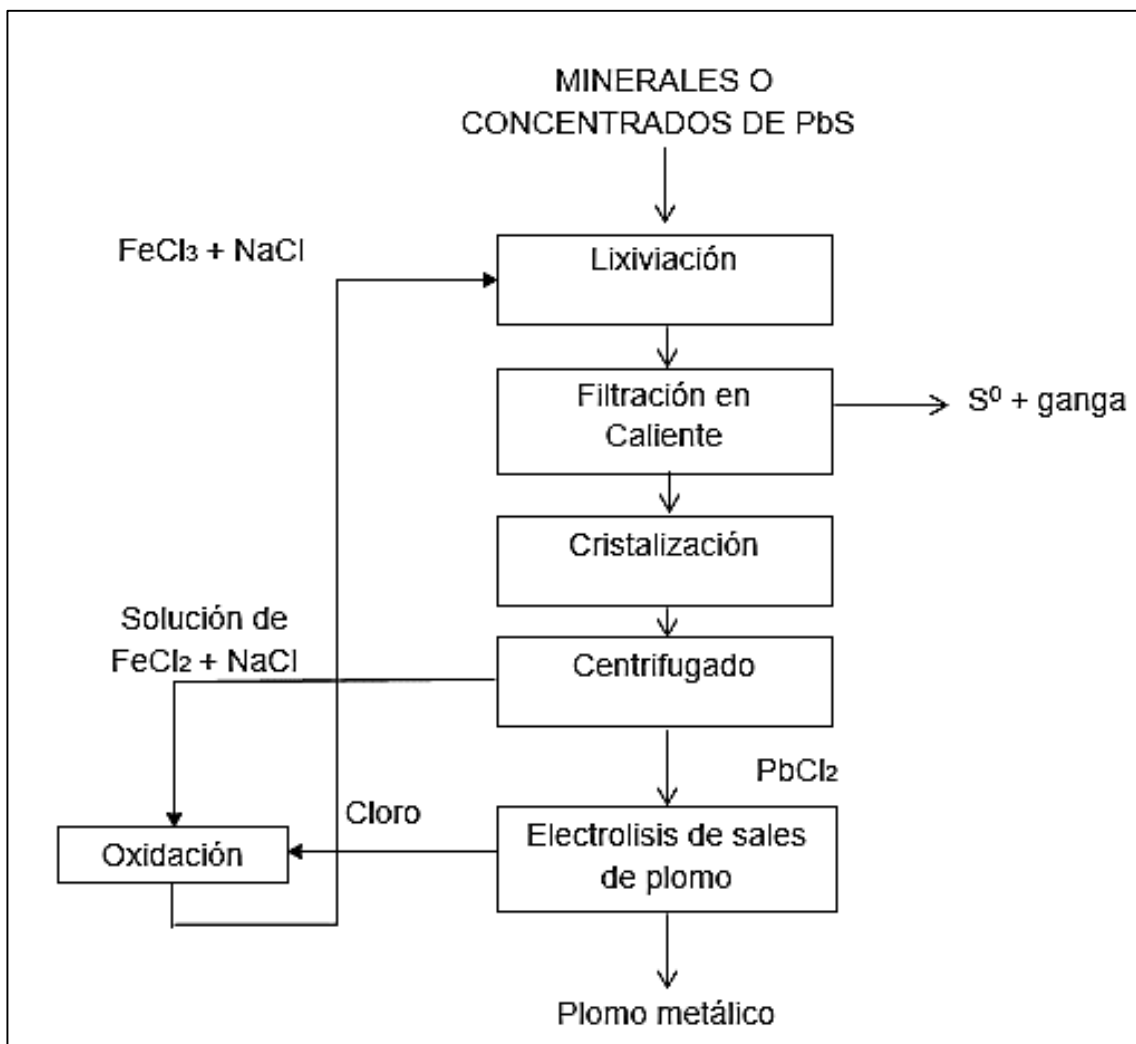


Diagrama 4. Esquema para la obtención de Pb por lixiviación de PbS con FeCl_3 (Rafael Andrade, 2009)

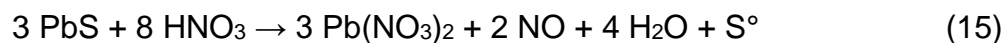




2.1.3 Lixiviación de PbS con ácido nítrico (HNO₃)

El HNO₃ es un fuerte agente oxidante que puede ser fácilmente reciclado por adición de oxígeno directamente en la lixiviación o por medio de una oxidación externa de óxido nítrico.

El comportamiento del sulfuro de plomo (PbS) en soluciones de HNO₃ ha recibido muy poca atención. Peters y Vizsolyi (1969) propusieron que la química de lixiviación de galena con ácido nítrico está dada por:



Sus experimentos demostraron que con esta ecuación el plomo puede disolverse usando 1.23 gramos de concentrado por cada gramo de HNO₃, alcanzando un porcentaje de disolución del 91% en 10 horas. ¹⁴

Si esta lixiviación fuese utilizada para el proceso de obtención de plomo, se necesitaría una etapa de purificación (para remover el hierro y el zinc de la solución, así como para los nitritos (NO²⁻) residuales los cuales pueden interferir en la electrorrefinación). Esta purificación puede lograrse adicionando PbO para neutralizar el ácido e hidrolizar el hierro, cobre y zinc; y con PbO₂ se reduce la oxidación de las formas del nitrógeno. El último paso sería la electrorrefinación. ⁹

Los residuos de la lixiviación con ácido nítrico pueden contener azufre elemental, sulfato de plomo, sulfato de zinc, metales preciosos e impurezas. Si el proceso con ácido nítrico es viable, entonces los residuos también pueden ser tratados. ⁵

El proceso se ejemplifica a través en el diagrama 5.



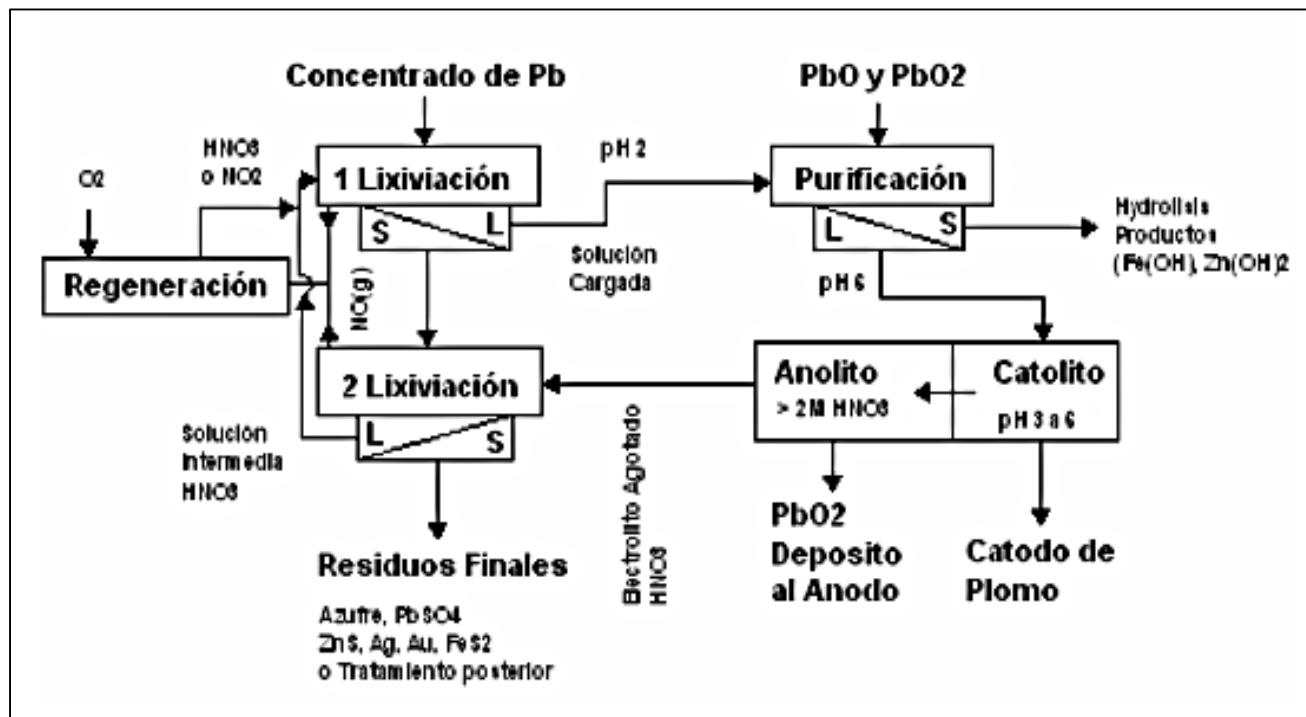


Diagrama 5. Proceso para la obtención de Pb a partir de la lixiviación de PbS con HNO₃ (Roberto Zarate, 2007)

A.G. Kholmogorov (1998) estudió la disolución de concentrado de sulfuro de plomo utilizando un sistema basado en nitratos [PbS-HNO₃-Fe(NO₃)₃]. Dicho proceso hidrometalúrgico para la síntesis de sales de plomo con ácido nítrico y sulfato férrico en solución es mostrado en el diagrama 6. ¹⁵



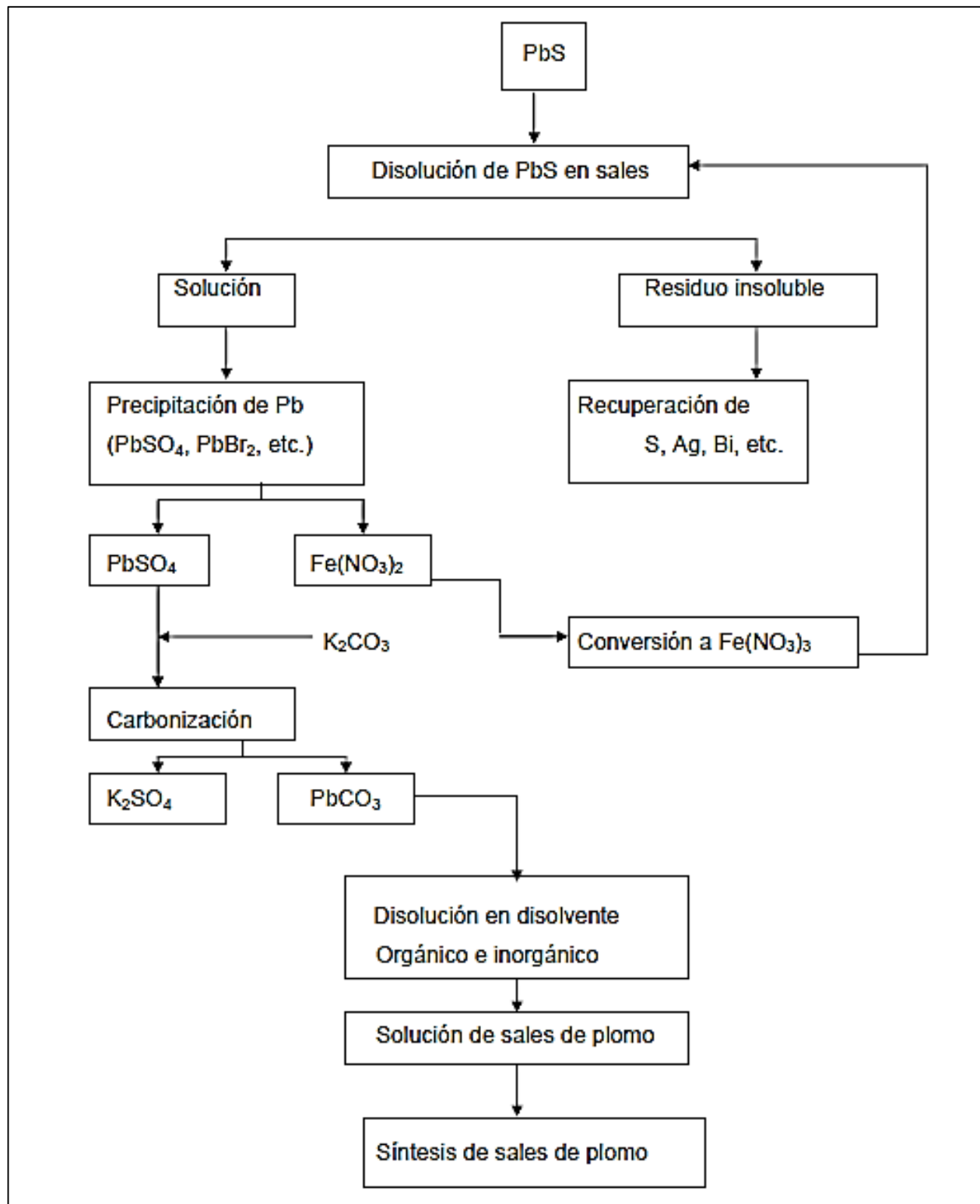


Diagrama 6. Diagrama principal en hidrometalurgia para el procesamiento de concentrados de PbS con soluciones de nitrato. (Kholmogorov, 1998)





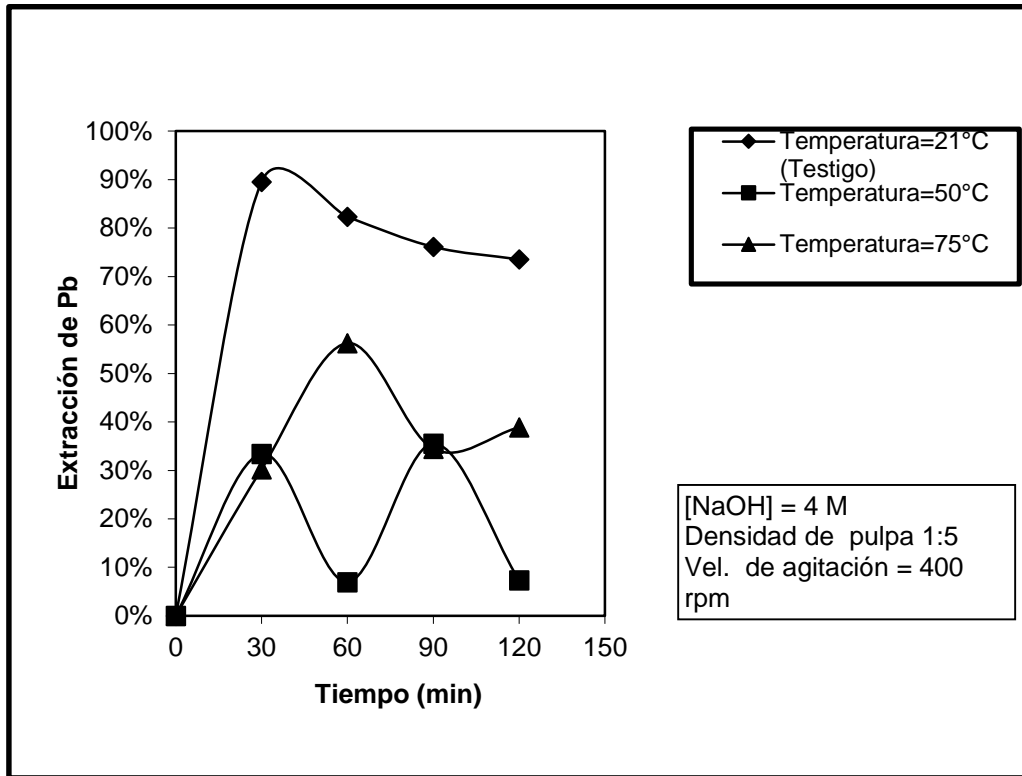
2.1.4 Lixiviación de PbS con hidróxido de sodio (NaOH)

Existe muy poca información para la lixiviación de sulfuros de Pb con NaOH. Resulta importante destacar la solubilidad del PbS, en una solución de NaOH, con el objeto de determinar su posible aplicación industrial.

Frenay (2005) encontró que, partiendo de un concentrado gravimétrico de mineral oxidado con ley de 5.2 % de Pb y de una solución con 150 g/L de NaOH (3.75 M), a temperatura ambiente, se disuelven 3 g/L de Pb.¹⁷ Zhao (2000) encontró que a partir de smithsonita (carbonato de zinc), a una temperatura de 95 °C, con una solución 5M de NaOH y adición de NaCl, se genera una típica composición de solución de 2.96-3.05 g/L de Pb.¹⁸ Ornelas T. J., et al., (1998) en su investigación sobre “Lixiviación alcalina de Pb y Zn a partir de minerales oxidados” con NaOH, encontraron que partiendo de un sulfuro tostado con una concentración de 2.5M de NaOH y a una temperatura 25 °C, se logra disolver de 5.1 a 5.9 g/L de Pb.¹

Villar R. (2009) observó que las velocidades y recuperaciones del plomo disminuyen al incrementar la temperatura (Gráfica 1). Esto puede deberse a que la disolución del PbS por el NaOH es de naturaleza exotérmica y el incremento de temperatura inhibe la formación del plumbato. También puede darse el caso de que la temperatura reduce la viscosidad de la solución y tiene lugar una precipitación del plumbato por el nivel de saturación.¹³





Gráfica 1. Lixiviación de plomo con NaOH en función de la temperatura (Villar R., 2009)

Partiendo de los resultados de su investigación de lixiviación con NaOH de un mineral sulfurado, Villar R. (*op. cit*) obtuvo disoluciones cercanas al 98% de plomo, con una concentración 4M de NaOH; una velocidad de agitación de 800 RPM; con un tamaño de mineral a -100 # y a una temperatura de 21°C, debido a la naturaleza de la reacción. ¹³

La reacción que describe el proceso es la siguiente:



Con base en los resultados experimentales de su trabajo, sugirió un diagrama de flujo para una posible aplicación industrial del proceso de lixiviación alcalina de minerales sulfurados de plomo y zinc, descrito en el diagrama 7.



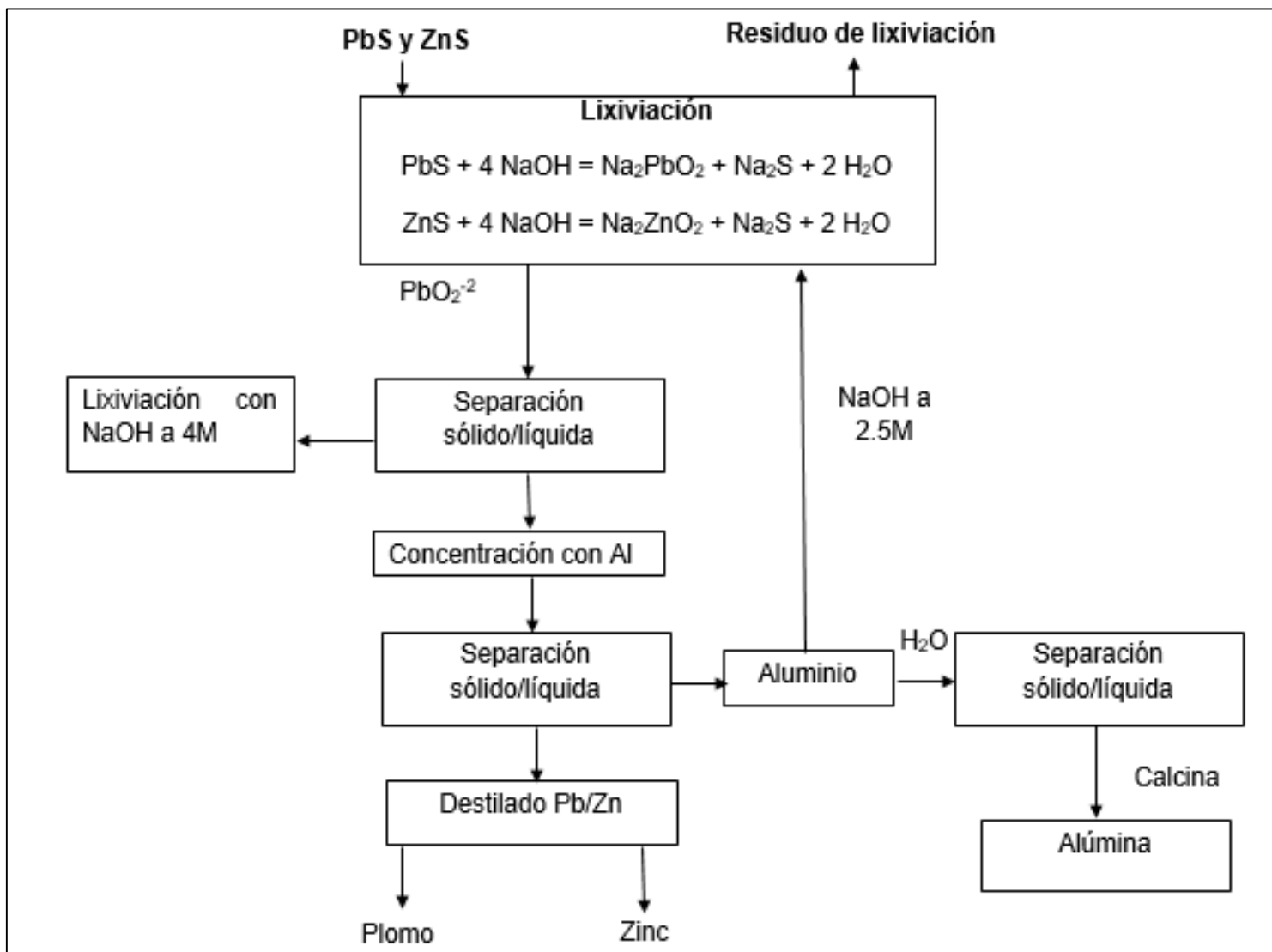


Diagrama 7. Proceso para la obtención de plomo y zinc a partir de la lixiviación con NaOH. (Villar R., 2009)





2.2 Lixiviación de minerales y concentrados de plomo con ácido acético (CH₃COOH).

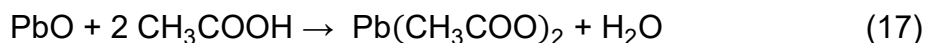
El ácido acético es un compuesto orgánico de dos átomos de carbono que se puede encontrar en forma de ion acetato. Su fórmula es CH₃-COOH, siendo el grupo carboxilo el que le confiere las propiedades ácidas a la molécula.

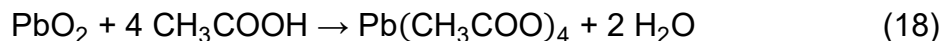
La lixiviación con ácidos orgánicos adquiere un mayor interés debido a que sus residuos resultan menos agresivos comparados con los de la vía pirometalúrgica.

En la “Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2002, Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles. Método de ensayo” se señala la técnica de ensaye para extraer plomo y cadmio mediante la lixiviación de ácido acético al 4%. Esto logra cuantificarse por espectrofotometría de absorción atómica (AA) con lámparas de cátodo hueco o de descarga sin electrodos o por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).³

Márquez en 2003 trabajó con residuos con contenido de plomo, derivados del proceso de ensaye al fuego empleado para el análisis de oro y plata, para separarlo de los residuos. Se determinó la ley de plomo en 39.6% (cabezas), 90% de éste se encuentra en la copela, el resto en el crisol y la escoria. La máxima extracción del plomo con ácido acético fue de 86% en el caso de las copelas y de 81% para los crisoles. Las condiciones fueron: 48 horas de agitación a 30 RPM; granulometría de mineral a menos 14 mallas Tyler; dilución de pulpa de 25% de sólidos; pH 1.4 y temperatura ambiente.³

El ácido acético tiene afinidad hacia el plomo, pero cuando éste se encuentra en forma de sulfuro debe tostarse previamente a su lixiviación. Esto con motivo que se forme acetato de plomo soluble, observado en las siguientes reacciones químicas:





García Villa (*op. cit*) investigó la lixiviación de concentrado de plomo tostado en un medio de ácido orgánico. Determinó que es posible la lixiviación de concentrado de plomo tostado en solución de ácido acético. Sus resultados alcanzaron un 98% de plomo disuelto bajo las siguientes condiciones: ³

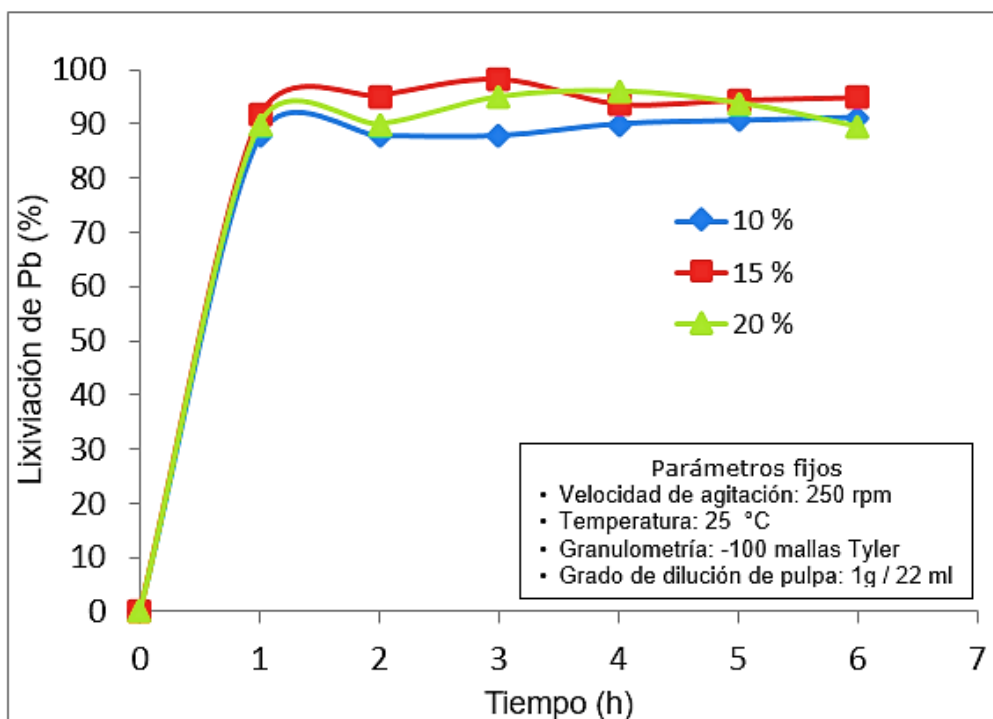
- Concentración de ácido acético =15%
- Velocidad de agitación = 250 RPM
- Granulometría del mineral = - 100 # Tyler
- Grado de dilución de pulpa = 1 g de calcinado / 22 g de solución
- Temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C).

Los parámetros que tuvieron mayor influencia en su investigación, fueron la concentración de ácido acético y la granulometría del mineral, observados en las Gráficas 2 y 3, respectivamente.

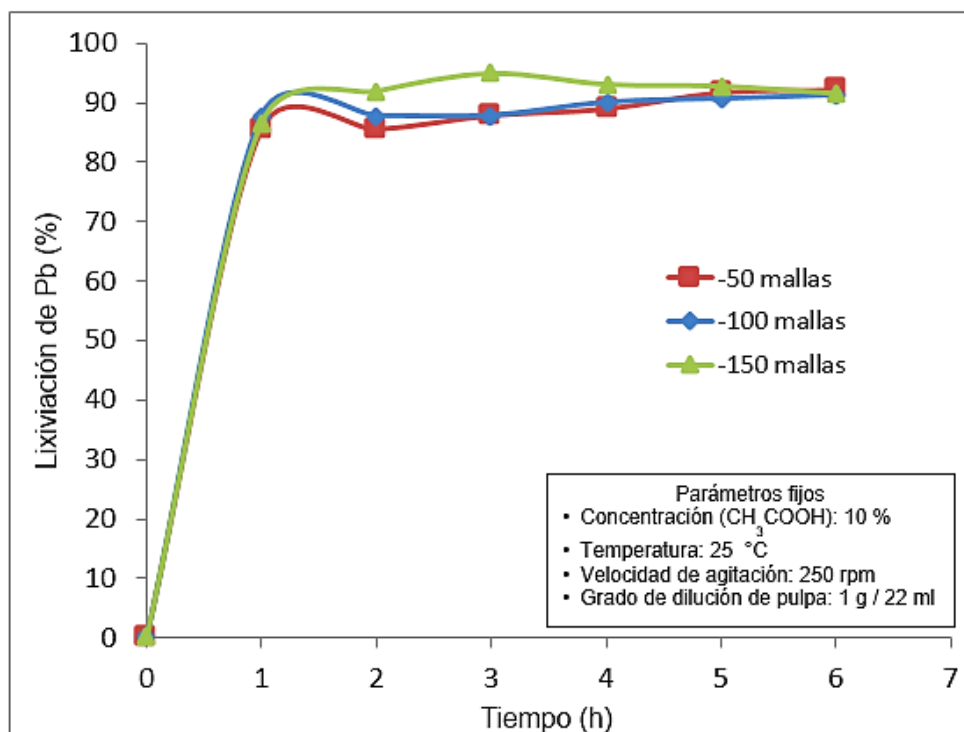
García Villa (*op. Cit*) observó, que al variar la concentración de ácido acético después de la primera hora el cambio es mínimo e independiente de las tres concentraciones estudiadas (10, 15 y 20) %. Con el ácido al 15% obtuvo un mejor resultado, lo cual aparenta una posible concentración óptima. Al variar la granulometría del mineral, observó una mayor en la recuperación si el tamaño era más fino (-150 #), debido a una mayor superficie de contacto. Es probable que a este tamaño fino el óxido de plomo se encuentre completamente expuesto.³

La lixiviación con ácido acético puede ser útil para minerales de plomo que no se concentran por flotación, además es una buena alternativa a la ruta pirometalúrgica debido a que es un proceso, sencillo, limpio y económico.





Gráfica 2. Efecto de la concentración de ácido acético en la intensidad de lixiviación de PbO. (García Villa, 2016)



Gráfica 3. Efecto de la granulometría en la lixiviación de PbO con ácido acético (García Villa, 2016)





Con base a su investigación García Villa., (*op. cit*) propuso un diagrama de flujo para la posible obtención de plomo metálico, a partir de la disolución con ácido acético. (Diagrama 8).³

El presente trabajo de tesis profundizará en la investigación de recuperación de plomo a partir de la lixiviación con dicho ácido orgánico.

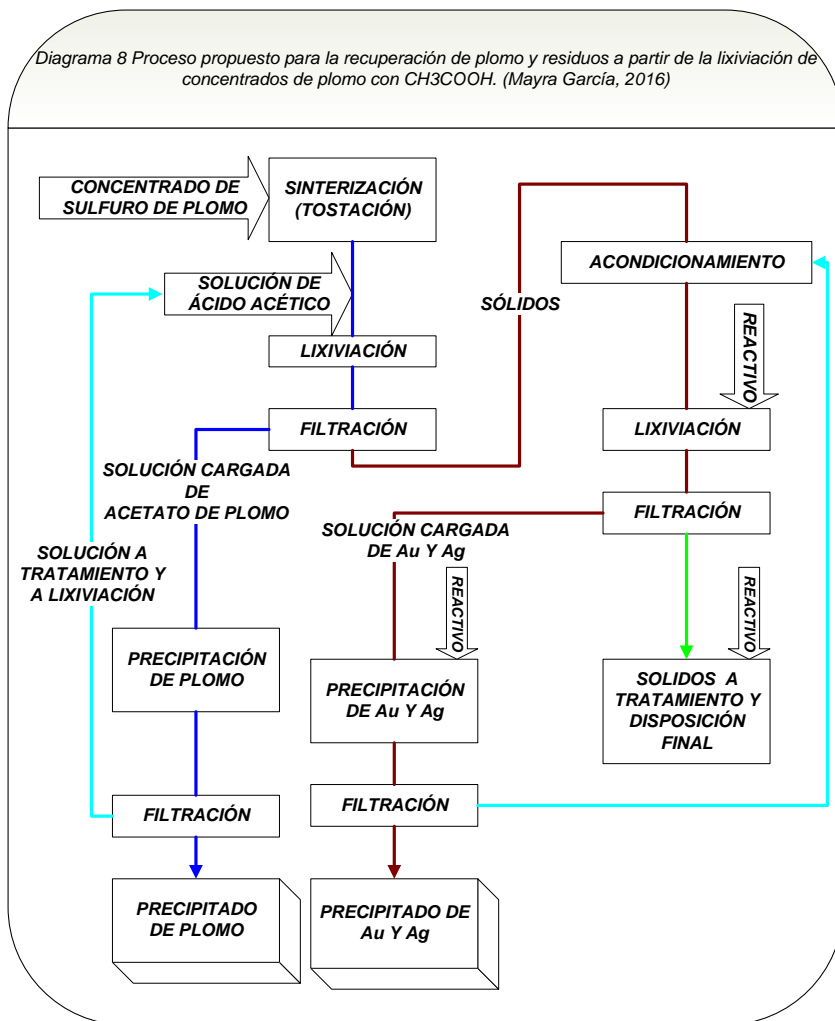


Diagrama 8. Proceso propuesto para la recuperación de plomo y residuos a partir de la lixiviación de concentrados de plomo con CH_3COOH . (García Villa, 2016)





CAPÍTULO 3. PRECIPITACIÓN ALCALINA CON NaOH DESDE SOLUCIÓN DE ACETATO DE PLOMO

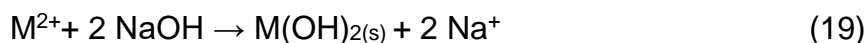




Se conoce como precipitación al proceso en el que se produce un sólido (precipitado) en una disolución, por efecto de una reacción química. Ésta sucede mediante la adición de reactivos en el que los compuestos solubles se transforman en formas insolubles o de una menor solubilidad. Los sólidos formados pueden ser retirados mediante filtración, decantación o por centrifugado.

Para la separación de iones solubles de algunos metales, se utiliza un método que consiste en precipitar los iones correspondientes como hidróxidos metálicos. Esto se logra elevando el pH de la solución con un material alcalino común como el hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de calcio Ca(OH)_2

La reacción se ejemplifica en la reacción 19, donde M significa metal, en este caso, plomo.



En la Figura 1, se pueden observar las curvas de solubilidad de metales en función del pH. A medida que se incrementa el pH, la solubilidad disminuye, sin embargo los metales como el plomo, zinc y cromo presentan una solubilidad mínima que tiende a crecer a valores más altos de pH (superiores a 10). Esto es debido a que dichos metales forman plumbatos, zincatos y cromatos.¹³

Con base en lo descrito, se tiene la pauta para precipitar plomo como hidróxido metálico $[\text{Pb(OH)}_2]$ a partir de soluciones como acetato de plomo.



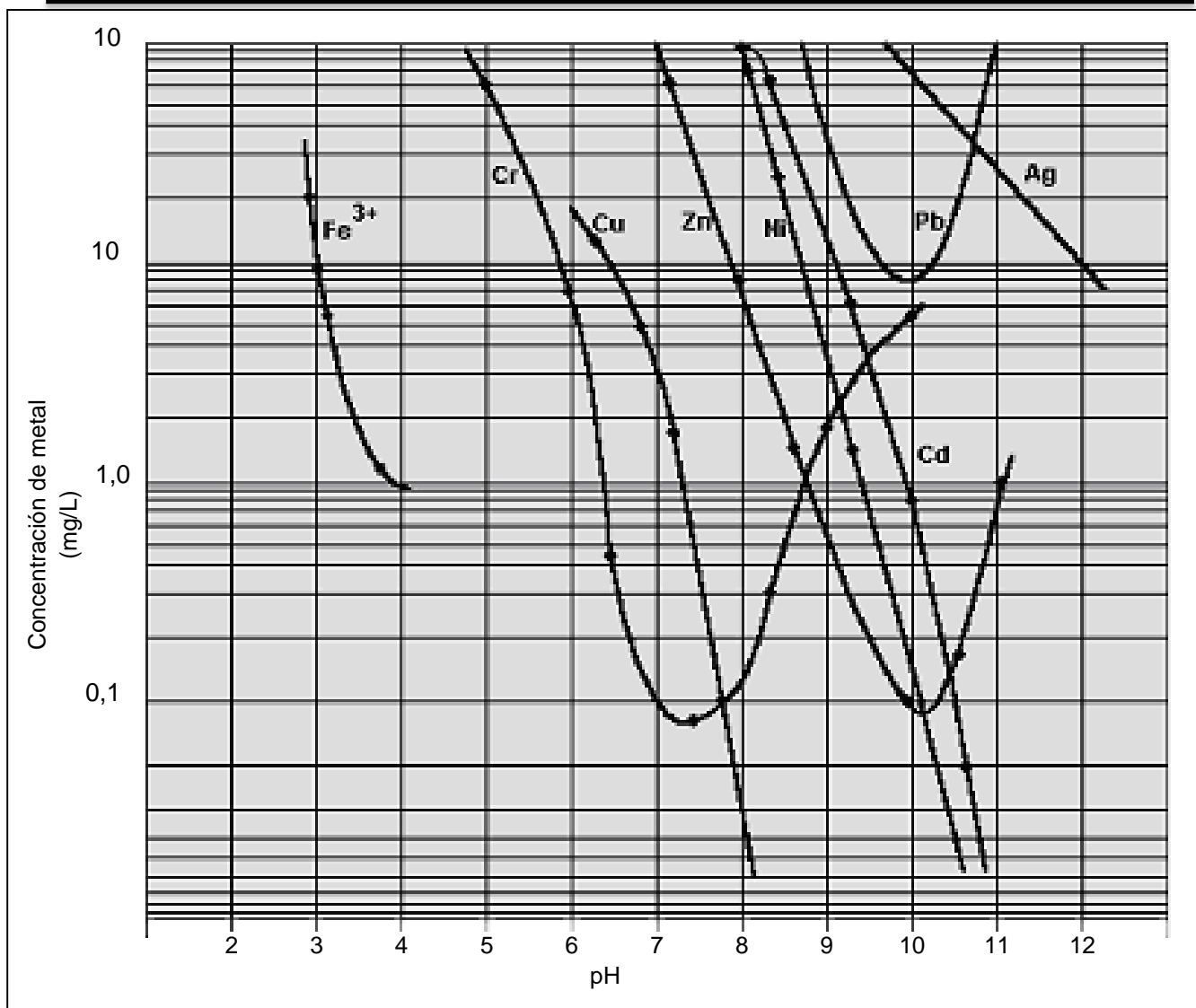
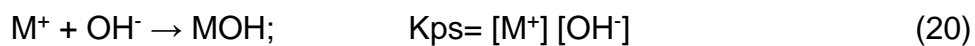


Figura 1. Curva de solubilidad de metales (Villar R., 2009)

En términos generales, si se tiene un catión M^+ que forma parte de una sal en una solución ácida, al agregar un hidróxido el pH aumenta; es decir, aumenta la concentración del ion hidroxilo de manera que se alcanza a satisfacer el producto de la solubilidad del hidróxido MOH . Entonces comienza a precipitar el MOH .²⁰ Figura 2



Si el hidróxido MOH es anfótero, en solución básica se tiene el equilibrio:



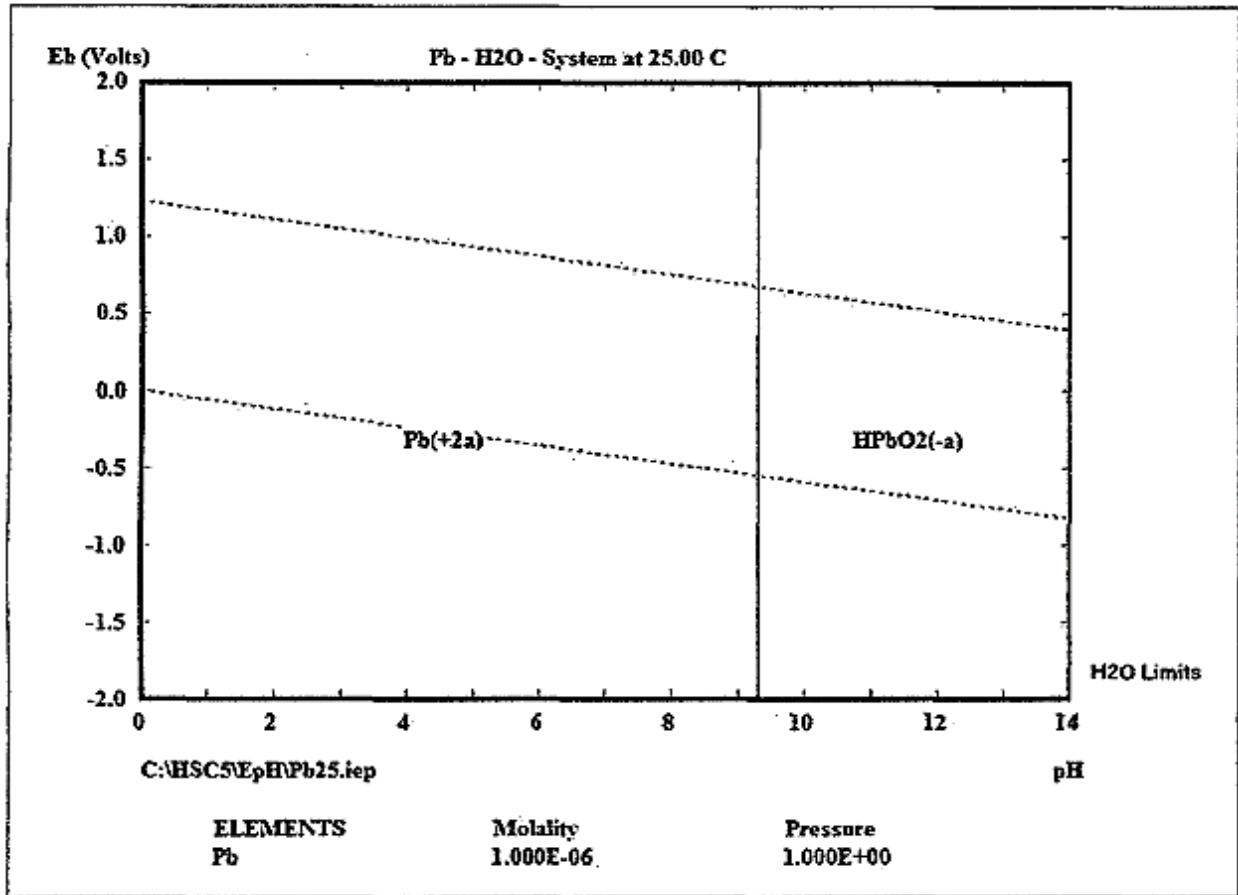


Figura 2. Variabilidad de la solubilidad de hidróxido anfótero genérico MOH con el pH. (Uñapillco, 2015)

En la Figura 3 se indica cómo varía la solubilidad de un hidróxido anfótero genérico MOH con el pH. Se puede determinar que:

- La curva "a" representa la disminución de la solubilidad del hidróxido MOH con el aumento del pH, partiendo de una solución ácida de M^+ .
- La curva "b" representa la redisolución del hidróxido MOH precipitado con el aumento del pH, debido a las propiedades del hidróxido anfótero.
- La curva "c" representa la disminución de la solubilidad del hidróxido al disminuir el pH, partiendo de una solución de $\text{M}(\text{OH})_2$





- La curva “d” representa la redisolución del MOH precipitado, por disminución del pH.

En teoría, las ramas “c” y “d” deberían coincidir respectivamente con las ramas “b” y “a”; sin embargo, en la realidad ellas no es así. Los hidróxidos sufren el fenómeno de envejecimiento, es decir se transforman en formas “condensadas” que requieren para la redisolución un pH distinto al de la precipitación.²⁰

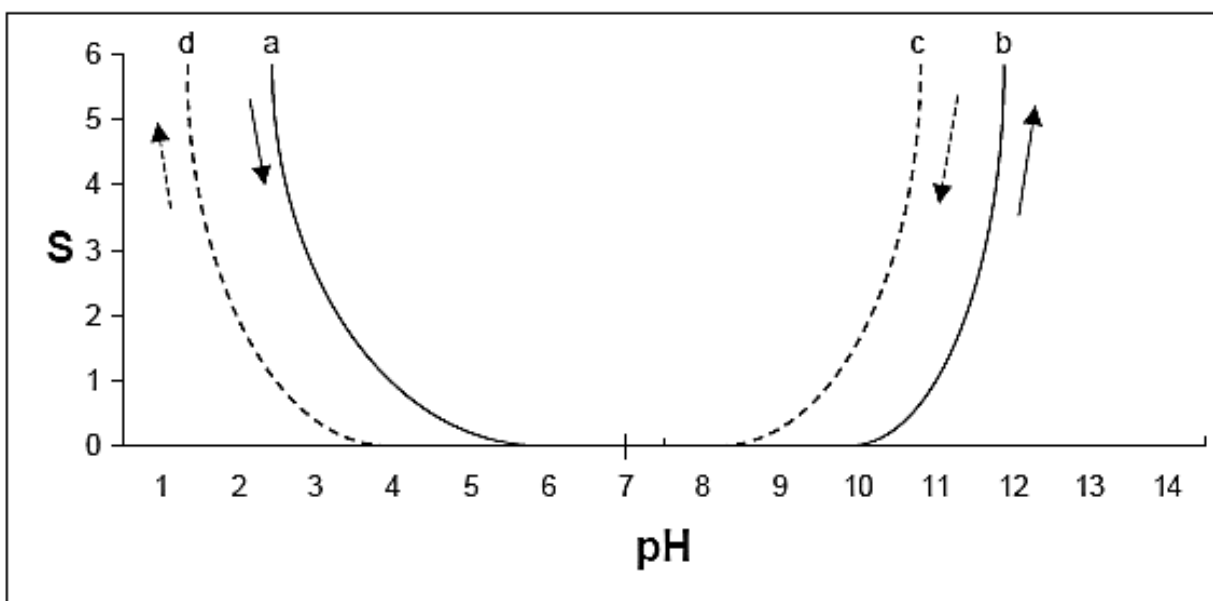
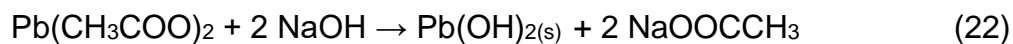


Figura 3. Solubilidad del hidróxido anfótero en función del PH. (Uñapillco, 2015)

La precipitación de $Pb(OH)_2$ desde una solución de acetato de plomo requiere únicamente de la adición del NaOH necesario para subir el pH de la solución, de un valor cercano a 2 hasta 10. Esto permite extraer, en forma relativamente sencilla el Pb; además se regenera el reactivo de la lixiviación como acetato de sodio, el cual lixivia igual que el ácido acético. Como el Pb aún está oxidado e hidratado, deberá pasar por otros procesos como la calcinación y la reducción.





CAPÍTULO 4. CEMENTACIÓN CON ALUMINIO DE PLOMO DESDE UNA SOLUCIÓN DE ACETATO DE PLOMO





4.1 Cementación.

La cementación es un proceso de precipitación química que permite retirar iones en solución agregando un reactivo precipitante. En el caso de iones metálicos disueltos, la reacción se favorece agregando un metal más activo de acuerdo con la serie electroquímica (Figura 4), a manera de reactivo para formar un precipitado conocido como cemento. Este proceso se aplica en el tratamiento de efluentes de operaciones metalúrgicas (Puente, 2002), (Calvo, 1983).²¹

La reacción se produce en la superficie del metal cementante. Para alcanzar velocidades de reacción aceptables y desplazar metales con impurezas que se encuentran a baja concentración, se tiene que agregar un exceso de metal cementante. En estos cementos están presentes todos los metales de potencial superior al metal agregado como cementante, lo cual provoca que se tengan que purificar previamente las soluciones a cementar.¹⁹

La elección del metal cementante con respecto al metal en disolución está marcada por su posición en la serie electromotriz, los metales que se encuentran en posiciones superiores en la serie son más activos y pueden desplazar (reducir) a los metales menos activos o más nobles, estos se encuentran en la parte baja de la serie. Cuanto más grande sea la diferencia de potencial entre los pares electroquímicos, mayor será la fuerza impulsora que se produzca en la reacción de precipitación. En algunos casos un aumento de pH resulta útil.²²

La velocidad de reducción metálica suele ser lenta en los primeros momentos de la cementación; sin embargo, una vez que el oxígeno disuelto se ha consumido y el metal comienza a cementarse, se produce una celda galvánica entre el metal precipitante y el metal cementado sobre él. Al pasar el tiempo en el proceso de cementación las áreas catódicas aumentan por la acumulación de metal cementado y como resultado la velocidad de reacción aumenta.²²





Serie electromotriz de metales a 25°C, 1 atm de presión	
elemento	E ⁰ 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

(-)
↑
0
↓
(+)

Figura 4. Serie electromotriz de metales. (Burns, 2003)²³

El proceso se puede representar como una reacción de desplazamiento que consta de dos semi-reacciones, la reacción catódica y la reacción anódica, donde la especie metálica M^{m+} puede ser un catión simple, un complejo o un anión y N es una especie en su estado metálico. ²⁴



La cementación se constituye de cinco etapas principales (Figura 5), descritas a continuación. ²⁵

1. De los iones del metal depositante (M^{m+}) hacia la interface depósito-solución desde el seno de la solución.





- 2.- Transferencia de electrones del metal (N) al ion M^{m+} difundiendo a través del depósito.
- 3.- Incorporación de los átomos del metal (M) en una red cristalina.
4. - Transferencia de N^{n+} iones a la vecindad de la interfase depósito- solución a través de la capa depositada.
- 5.- Difusión de N iones hacia el seno de la solución.

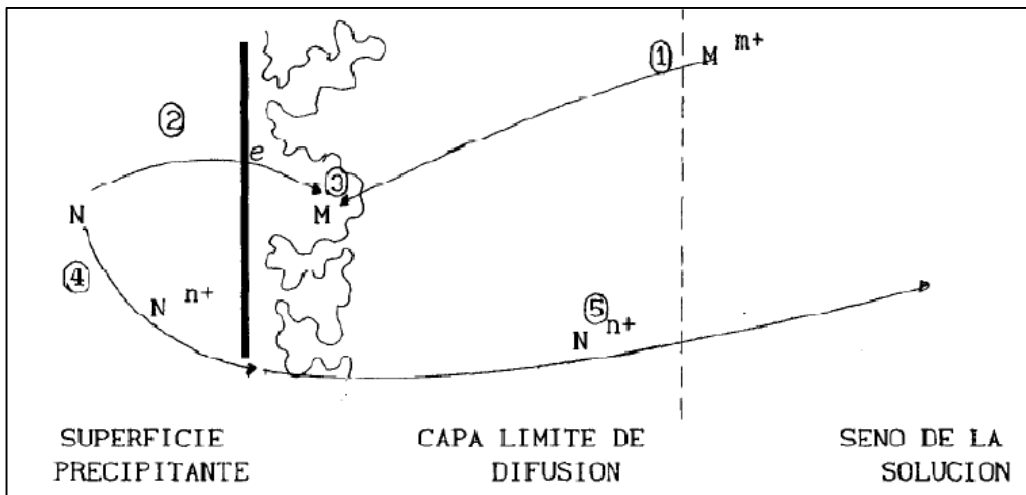


Figura 5. Etapas del proceso de cementación. (Teutli, 1990)

4.2 Cementación de plomo desde soluciones alcalinas.

Uñapillco (2015) investigó mediante experimentos de laboratorio, la cementación de plomo con chatarra de aluminio desde una solución alcalinizada con NaOH. Obtuvo recuperaciones de hasta 99.89% con las siguientes condiciones: masa de chatarra de aluminio de 3g; superficie de contacto de la chatarra de aluminio de 548.88mm^2 ; tiempo de 30 minutos y la solución alcalinizada a 6M. ²⁰

García Blanco (2016) en su trabajo "Determinación de parámetros de cementación de soluciones alcalinas ricas en Pb y Zn, utilizando aluminio" obtuvo recuperaciones de plomo metálico de hasta el 99.98% a partir de la lixiviación con NaOH de un mineral

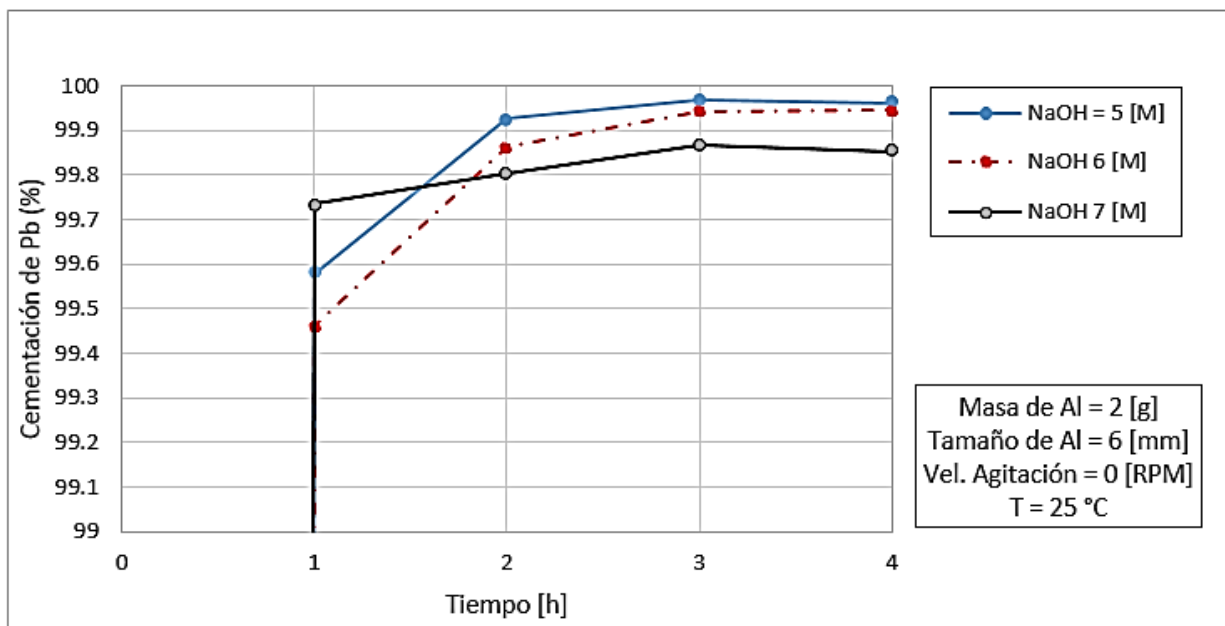




mixto de PbS-ZnS previamente oxidado por tostación. Las condiciones para dicha recuperación fueron:

- Solución alcalinizada a 5 M
- Masa de Aluminio 3 g
- Velocidad de agitación 0 RPM
- Temperatura ambiente (25 °C)

García Blanco J. (*op. cit*) observó que a una concentración de NaOH a 5 M se obtenían mejores recuperaciones que a 6 y 7 molar (Gráfica 4).²⁶



Gráfica 4. Cementación de plomo metálico al variar la concentración de NaOH. (Blanco, 2016)

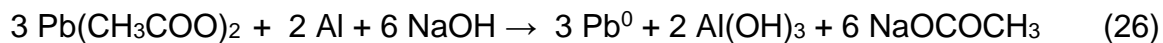
4.3 Cementación de plomo metálico con aluminio desde una solución de acetato en medio alcalino.

Como se describió anteriormente, es posible lixiviar concentrados de PbS sinterizados con ácido acético, lo que resulta una sal de acetato de plomo.





La cementación de Pb desde una solución de acetato de plomo requiere de la adición del NaOH necesario para subir el pH de la solución y hacer uso del aluminio como reductor (ecuación 26). La ventaja que tiene este camino es que permite obtener Pb en forma elemental, además de que se regenera el reactivo de la solución como acetato de plomo.



Los parámetros y condiciones necesarias, serán sujeto de estudio del presente trabajo.





CAPÍTULO 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA PRECIPITACIÓN ALCALINA Y DE LA CEMENTACIÓN CON ALUMINIO PARA LA OBTENCIÓN DE PLOMO





5.1 Caracterización del mineral de PbS.

La reconstrucción mineralógica del concentrado de plomo se realizó considerando el análisis químico, minerográfico, petrográfico y por difracción de rayos X. Existe 57.2% de galena y 12.8% de calcopirita, aunque en la Tabla 2 se observa un total por especie de 84.5 % debido a que se pudieron omitir especies que no se detectaron con las técnicas empleadas.

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

Tabla 2. Reconstrucción mineralógica del mineral de plomo. (García Villa., 2016)

En la Tabla 3 se presenta el porcentaje por elemento en mineral, mostrando que casi el 50 % es plomo. Es importante mencionar que únicamente aparecen los elementos con presencia mayor a 0.02 %.

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

Tabla 3. Porcentaje de cada elemento presente en el concentrado. (García Villa., 2016)

En la Tabla 4, se indica el porcentaje de liberación de galena, por fracción granulométrica, obtenido con base en 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 μm se libera 76.9 % y a 68 μm 100 %.

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

Tabla 4. Porcentaje de liberación de galena por fracción granulométrica. (García Villa., 2016)

El porcentaje de partículas libres de galena (en las diferentes fracciones) es variable.

En la Figura 6, se observan abundantes partículas de galena gris clara con asociaciones de galena-pirrotita rosa y escasas partículas de esfalerita gris oscura, pirrotita y calcopirita amarilla. En la figura 7, se visualizan partículas libres de galena y asociadas a pirrotita y múltiples de esfalerita- calcopirita; las partículas pequeñas corresponden a galena, calcopirita y en menor proporción a pirrotita.

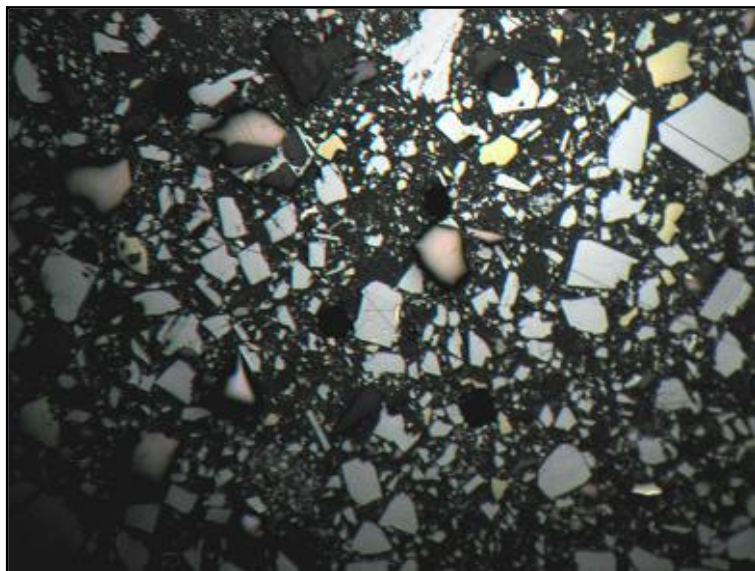


Figura 6. Fotografía de la muestra del concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 600 μm . (García Villa, 2016)



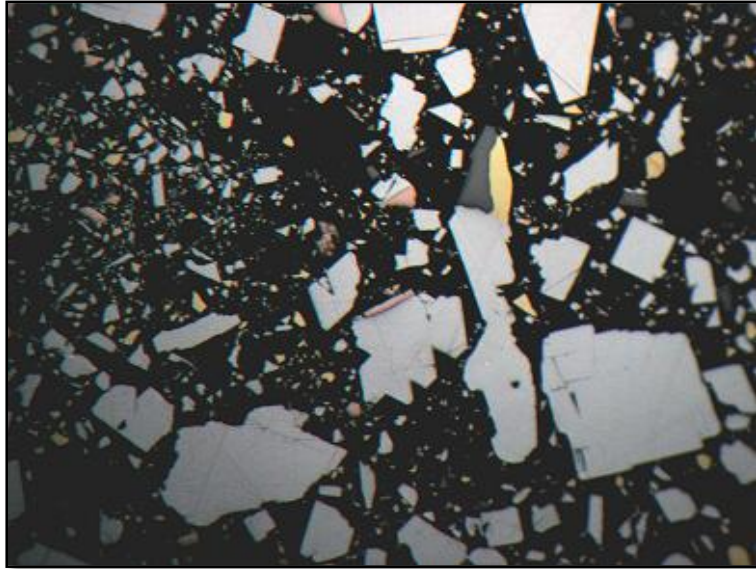


Figura 7. Fotografía de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 250 μm . (García Villa, 2016)

En la Figura 8, se presentan las partículas de galena, calcopirita y escasa esfalerita, ésta última aumenta en el agregado mineral de menor tamaño, el cual consta de partículas libres galena y calcopirita, aunque también se aprecian finos cristales de pirrotita y esfalerita.

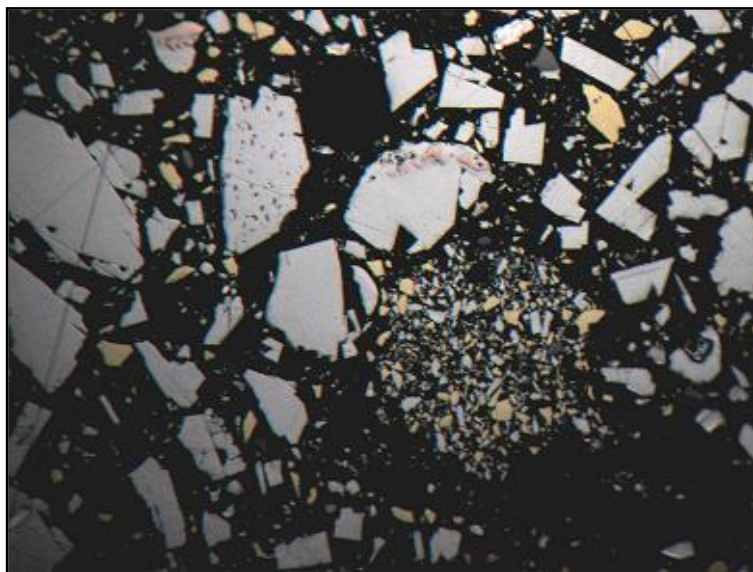


Figura 8. Fotografía de la muestra de concentrado de plomo sin clasificar, tomada con luz paralela. Escala gráfica: 50 μm . (García Villa, 2016)



5.2 Características de la solución de acetato de plomo.

El mineral de PbS descrito en el capítulo 5.1 fue previamente tostado, para facilitar la reacción entre el óxido de plomo y el ácido acético y así formar acetato de plomo soluble. Posteriormente fue lixiviado con una concentración de ácido acético al 12 % v/v; velocidad de agitación de 250 RPM; granulometría del mineral a menos 100# Tyler y temperatura ambiente (25°C). La disolución promedio de plomo fue del 85 %.³

La disolución de acetato de plomo soluble contiene una concentración de 18.5 g Pb/L, con un pH de 5.5. Figura 9



Figura 9. Recipiente con solución de acetato de plomo. (García Villa, 2016)



5.3 Precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ desde solución de acetato de plomo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ en medio alcalino.

5.3.1 Materiales requeridos para pruebas de precipitación.

- Solución de acetato de plomo (concentración de 18.5 g Pb/L). Figura 10
- Hidróxido de sodio (NaOH). Figura 10
- Agua destilada
- Agitador Orbital marca Lab Companion Mdel SK-300 Open-Air Shaker. Figura 11
- Recipientes de plástico
- Balanza analítica marca AND modelo HR200. Figura 12
- Micropipeta automática de 5 ml. Figura 13
- Matraz Erlenmeyer. Figura 14
- Vasos de precipitados. Figura 15
- **Papel filtro para embudo.** Figura 16
- Embudos de plástico



Figura 10. Solución de acetato de plomo y reactivo de NaOH



Figura 11. Agitador Orbital Lab Companion Model SK-300



Figura 12. Balanza analítica AND modelo HR200



Figura 13. Micropipeta automática

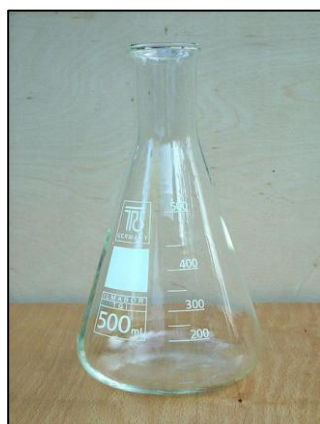


Figura 14. Matraz Erlenmeyer



Figura 15. Vaso de precipitados





Figura 16. Papel filtro para embudo

5.3.2 Descripción de las variables

Para estudiar los efectos en la precipitación de $Pb(OH)_2$, se llevaron a cabo una serie de pruebas a partir de tres parámetros y la modificación de tres variables en cada uno de ellos. De este modo fue posible analizar los efectos que se presentan en la recuperación. Tabla 5

	Parámetro	Variables
1	Adición de NaOH	Añadiendo 2.3 g, 2.6 g y 2.9 g
2	Velocidad de agitación	A 0 RPM, 150 RPM y 300 RPM
3	Concentración de plomo en solución	4.625 g Pb/L, 9.25 g Pb/L y 18.5 g Pb/L

Tabla 5. Parámetros y variables para precipitación de $Pb(OH)_2$ a partir de una disolución de acetato

Para estudiar el efecto de un parámetro sobre la recuperación, se mantuvieron los otros dos parámetros constantes, con valores iguales a las condiciones de la prueba estándar, descritos a continuación.

5.3.3 Condiciones de la prueba estándar

Con base en las recuperaciones de la prueba estándar se comparan las recuperaciones obtenidas en las tres pruebas, al variar los parámetros descritos en el





apartado anterior. Ésta fue establecida por pruebas preliminares de laboratorio. Sus condiciones pueden apreciarse en la tabla 6.

PRUEBA ESTÁNDAR PARA PRECIPITACIÓN		
1	Adición de NaOH	2.3 g
2	Velocidad de agitación	0 RPM
3	Concentración de Pb	18.5 g/L
4	Temperatura	21-25°C
5	Presión atmosférica	Ambiente

Tabla 6. Condiciones de precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ para prueba estándar a partir de una solución de acetato de plomo

5.3.4 Procedimiento general para precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$

Cada prueba tuvo una duración total de 2 horas, en las cuáles se midió la recuperación de plomo a los 30, 60, 90 y 120 minutos; por lo tanto, se tuvieron 4 muestras por prueba, más 4 de la prueba estándar; en total se tienen 28 muestras diferentes.

Para cada muestra se emplearon 20 ml de disolución de acetato de plomo, a la cual únicamente se le añadió el reactivo de hidróxido de sodio para que ocurriera la precipitación, bajo las variantes descritas en el apartado 5.3.2. Las pruebas se realizaron en matraces Erlenmeyer, en sistema abierto, por lo que el oxígeno estaba presente, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Una vez transcurrido el tiempo establecido (30, 60, 90 y 120 minutos), se retira el matraz con solución y el contenido se vacía en recipientes de plástico tipo capsuleros de 60 ml que cuentan con un embudo con su correspondiente papel filtro, para retener el precipitado de $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Figura 17





Figura 17. Recipientes de plástico de 60 ml con embudo y papel filtro para la separación del precipitado

Posteriormente, el papel filtro con el precipitado, se ingresó al horno únicamente para secado, con una temperatura no mayor a 30 °C. Después se determinó la masa de Pb(OH)_2 para cada muestra, con ayuda de la balanza analítica y mediante la diferencia con la masa inicial de la diluida solución de acetato de plomo, se obtuvo para cada muestra el porcentaje de recuperación.

5.4 Cementación de Pb elemental a partir de una disolución de acetato de plomo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ en medio alcalino.

5.4.1 Materiales requeridos para pruebas de cementación

- Solución de acetato de plomo (concentración de 18.5 g Pb/L). Figura 10
- Hidróxido de sodio (NaOH). Figura 10
- Aluminio
- Agua destilada
- Agitador orbital marca Lab Companion Model SK-300 Open-Air Shaker. Figura 11





- Recipientes de plástico
- Balanza analítica marca AND modelo HR200. Figura 12
- Micropipeta automática de 5 ml. Figura 13
- Matraz Erlenmeyer. Figura 14
- Vasos de precipitados. Figura 15
- Papel filtro para embudo. Figura 16
- Embudos de plástico

5.4.2 Descripción de las variables

Para estudiar los efectos en la cementación de plomo, se llevaron a cabo una serie de pruebas a partir de cinco parámetros y la modificación de tres variables en cada uno de ellos. De este modo fue posible analizar los efectos que se presentan en la recuperación. Tabla 7

Para estudiar el efecto de una variable sobre la recuperación, se mantuvieron las otras dos variables constantes, con valores iguales a los parámetros de la prueba estándar, descritos a continuación.

	Parámetro	Variables
1	Concentración de NaOH	3 M, 4 M, y 5 M
2	Velocidad de agitación	A 0 RPM, 150 RPM y 300 RPM
3	Longitud del Al	3 mm, 6 mm y 12 mm
4	Masa del Al	0.5 g, 1 g y 1.5 g
5	Concentración de plomo en solución	4.625 g Pb/L, 9.25 g Pb/L y 18.5 g Pb/L

Tabla 7. Parámetros estudiados para la cementación de plomo a partir de una disolución de acetato

En el parámetro de longitud del aluminio se varió la superficie de contacto, sin modificar la masa de aluminio estándar (1 g). Figura 18





Al variar la masa del aluminio, se procuró que la superficie de contacto de $.0001 \text{ m}^2$ (perteneciente a la longitud de 6 mm) permaneciera constante por lo que la longitud del aluminio para 0.5 g debía ser de 2 mm y para 1.5 g de 18 mm. Figura 19

5.4.3 Condiciones de la prueba estándar

Las recuperaciones de la prueba estándar se comparan con respecto a las otras dos pruebas con un diferente parámetro. Dicha prueba estándar fue establecida en base a pruebas preliminares y no refleja las mejores condiciones operativas. Las condiciones de ésta se muestran en la tabla 8.

PRUEBA ESTÁNDAR PARA CEMENTACIÓN		
1	Concentración de NaOH	4M
2	Velocidad de agitación	0 RPM
3	Longitud del Aluminio	6 mm
4	Masa de Aluminio	1 g
5	Concentración de Pb	18.5 g Pb/L
6	Temperatura	21-25°C
7	Presión atmosférica	Ambiente

Tabla 8. Condiciones para prueba estándar de la cementación de Pb con Al, a partir de una disolución de acetato de plomo

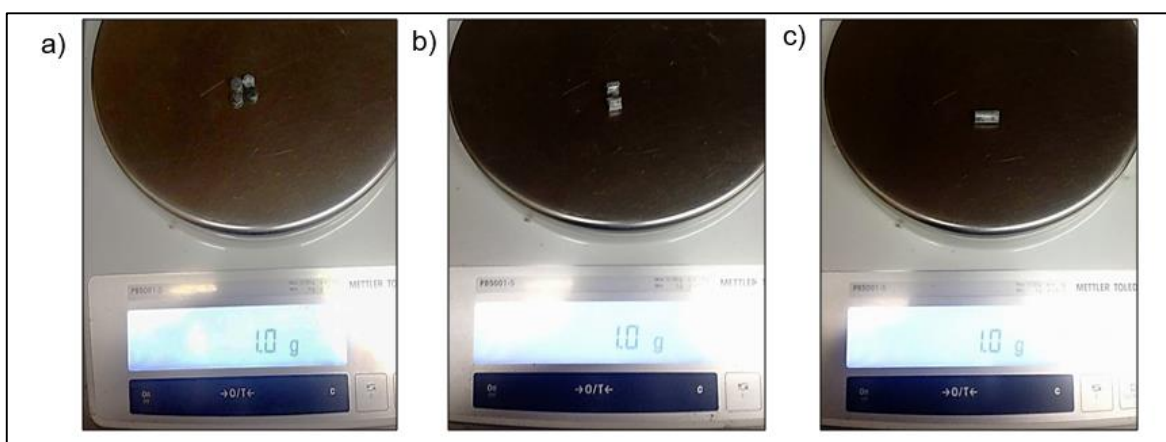


Figura 18. Prueba 3 Variación en la longitud del aluminio. a) 1 g de Al con longitud de 3 mm b) 1 g de Al con longitud de 6 mm c) 1 g de Al con longitud de 12 mm



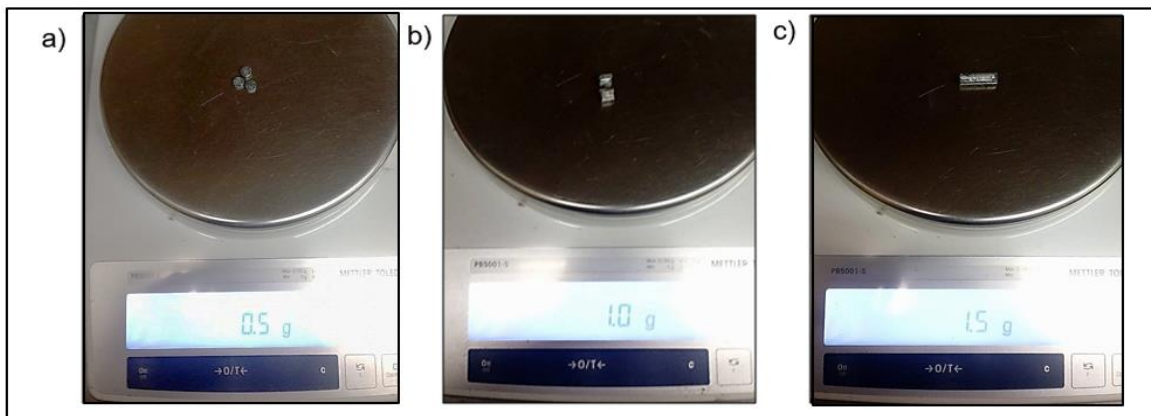


Figura 19. Prueba 4 Variación en la masa de aluminio, con superficie de contacto constante. a) 0.5 g de Al con longitud de 2 mm b) 1 g de Al con longitud de 6 mm c) 1.5 g de Al con longitud de 18 mm

5.4.4 Procedimiento general para cementación con Al de Pb elemental

Las pruebas tuvieron una duración de dos horas, a las cuáles se les determinó la recuperación de plomo a los 30, 60, 90 y 120 minutos; por lo tanto, hubo 4 muestras por prueba, más 4 de la prueba estándar. En total se obtuvieron 44 muestras diferentes.

Para cada muestra se emplearon 20 ml de disolución de acetato de plomo, a la cual se le añadió una masa de hidróxido de sodio en disolución (valor estándar 4 M), para alcalinizar la solución, y 1 gramo de aluminio para la reducción. Las pruebas se realizaron en matraces Erlenmeyer, con oxígeno presente, a temperatura ambiente y presión atmosférica ambiente. Figura 20

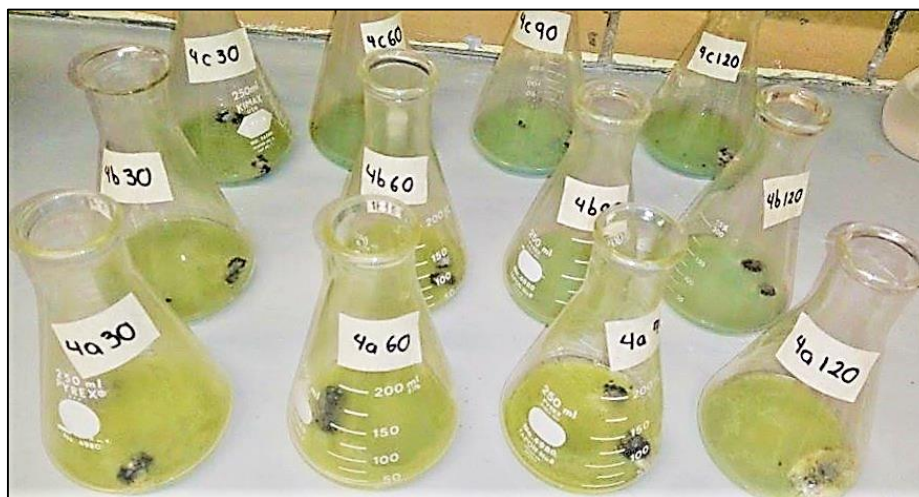


Figura 20. Cementación de Pb con Aluminio en medio alcalino desde una solución de acetato de plomo





Figura 21. Cemento de plomo en papel filtro.

Una vez transcurrido el tiempo establecido (30, 60, 90 y 120 minutos), se retira el matraz con solución y el contenido se vacía en recipientes de plástico tipo capsuleros de 60 ml que tenían un embudo con su correspondiente papel filtro, para retener el cemento de plomo (Figura 17). Al iniciar el contacto del Al con la solución alcalina, se formaba una esponja que crecía rápidamente; ésta se desprendía del Al y flotaba.

Posteriormente, el papel filtro con el cemento de plomo (Figura 21), se ingresó al horno para el secado, a una temperatura no mayor a 30°C. En seguida se pesó el Pb cementado, con ayuda de una balanza analítica (Figura 22), de cada muestra y mediante la diferencia de masa de la composición inicial de la solución de acetato de plomo, se calculó el porcentaje de recuperación, presentado en el capítulo 6.





Figura 22. Plomo metálico recuperado





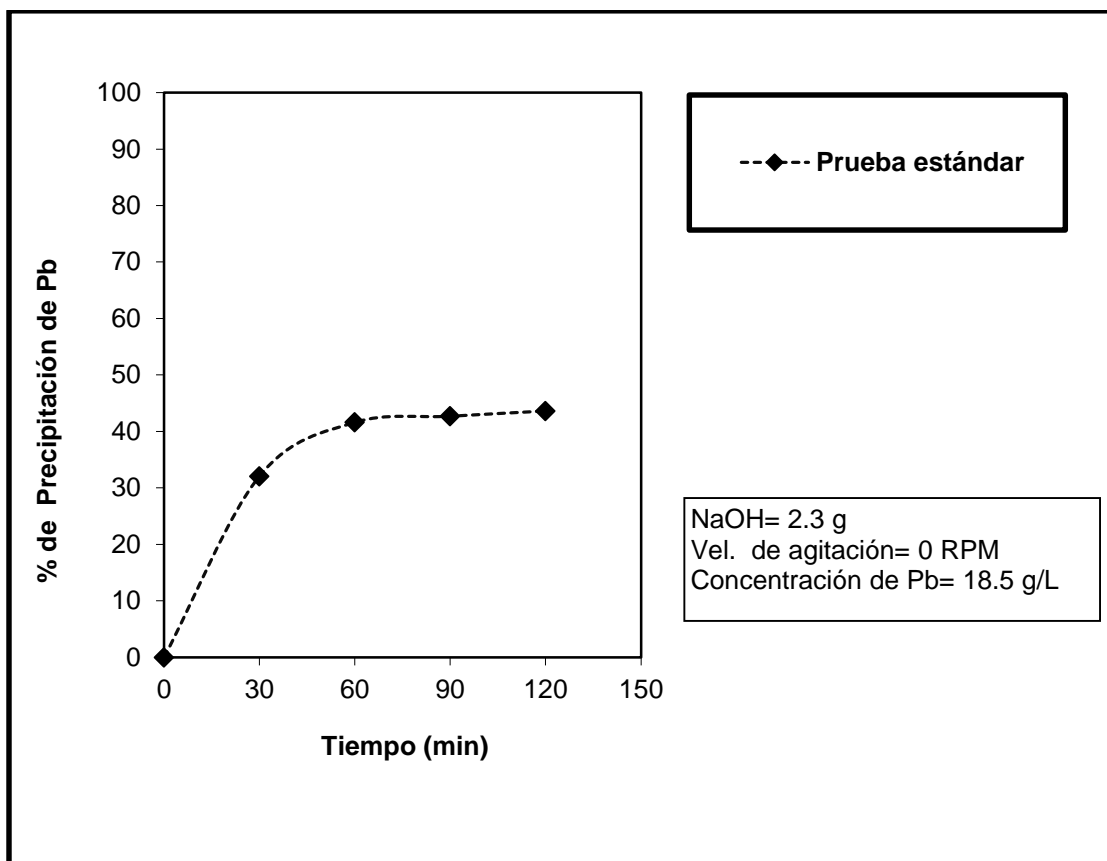
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS





6.1 Análisis de resultados para la extracción de Pb como $Pb(OH)_2$ a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino.

6.1.1 Prueba estándar



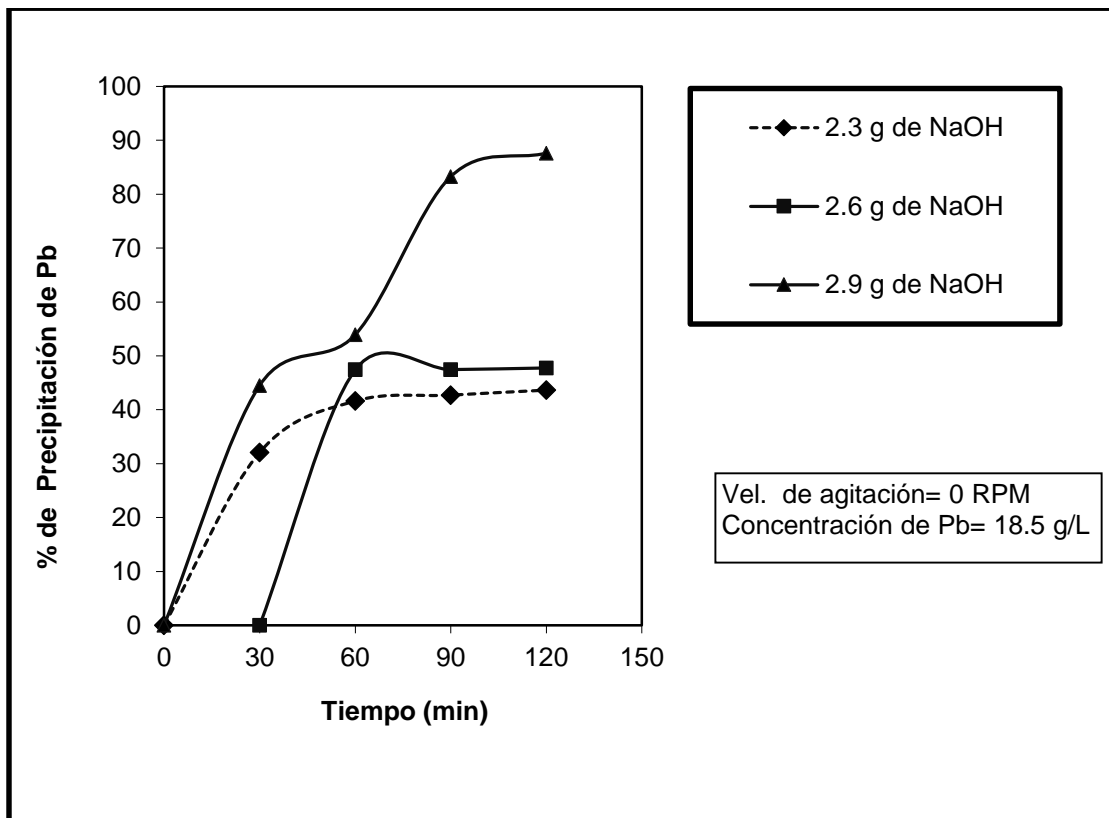
Gráfica 5. Prueba estándar de la precipitación de Pb a partir de una solución de acetato

La Gráfica 5 presenta los resultados de la prueba estándar para la precipitación de $Pb(OH)_2$. Se puede observar un comportamiento asintótico, en donde la recuperación se estanca, muy probablemente debido a que se requería de la adición de mayor cantidad de NaOH, ya que el ácido acético remanente de la lixiviación del óxido de plomo consume reactivo y éste se difunde lentamente por en reposo de la prueba.





6.1.2 Variación en la adición de NaOH



Gráfica 6. Influencia de la adición de NaOH en la precipitación de Pb desde solución de acetato.

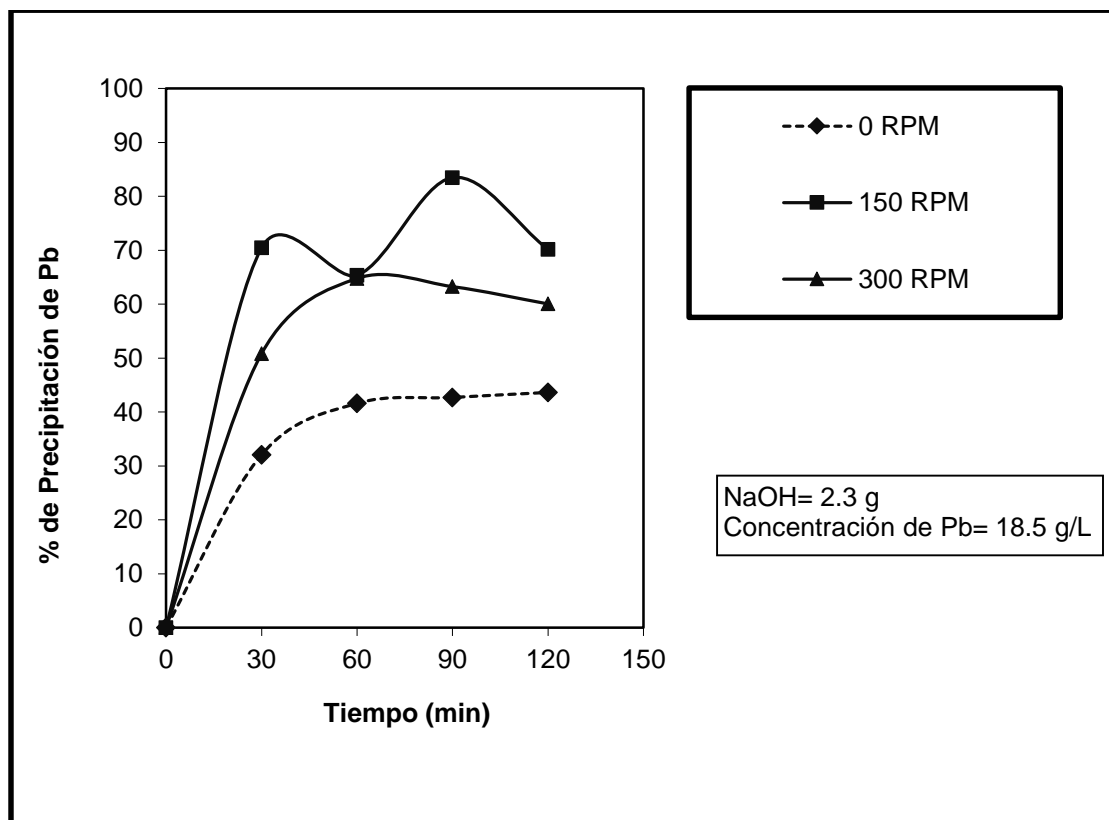
En la Gráfica 6, se puede percibir una mejoría en la recuperación de $Pb(OH)_2$ conforme se incrementa la adición de NaOH. Cuando se agregan 2.6 g se aprecia que precipita 45 % de plomo pero permanece constante desde la primera hora. También es posible observar un comportamiento similar con la prueba estándar; sin embargo, al agregar 2.9 g de NaOH, la precipitación es casi lineal durante las dos horas de experimentación, alcanzando a precipitar cerca de 90 %. Esto es debido a que con mayor cantidad de NaOH se consolida la formación de $Pb(OH)_2$.

2.





6.1.3 Variación en la velocidad de agitación



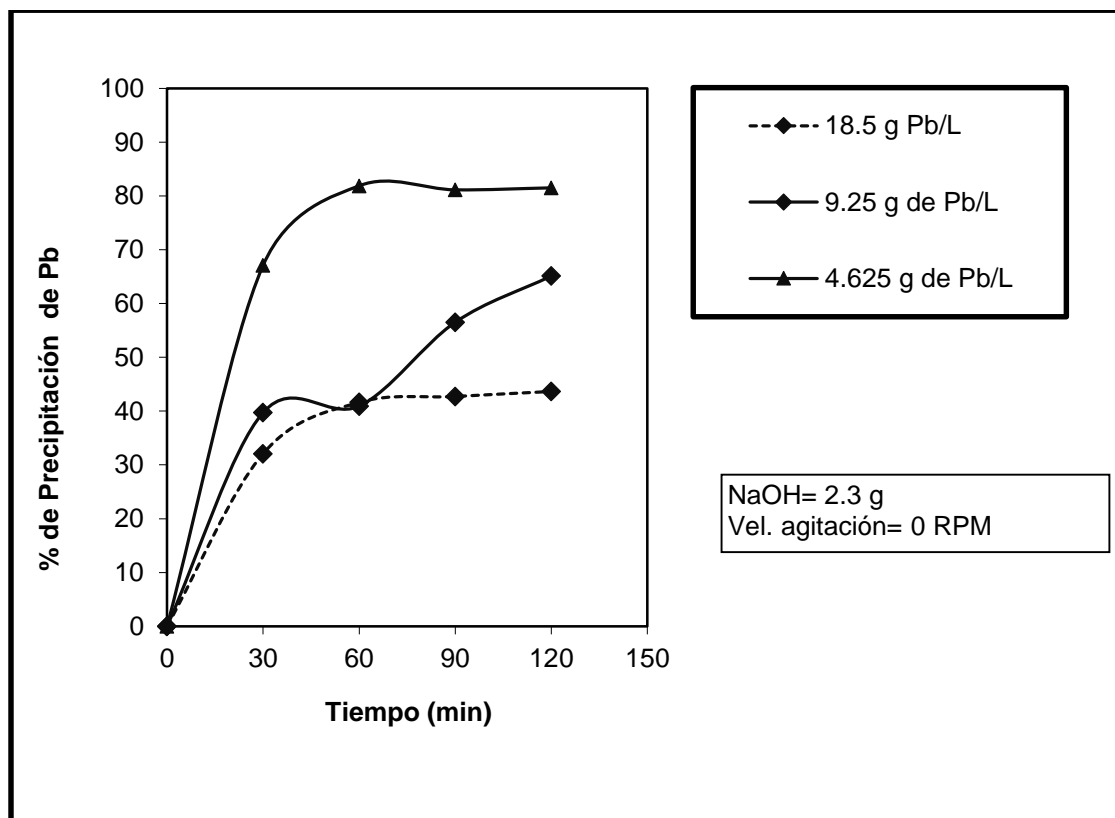
Gráfica 7. Influencia de la agitación en la precipitación de Pb a partir de una solución de acetato

En la Gráfica 7 se observa que al aplicar la agitación, se precipita una mayor cantidad de plomo, independientemente de la baja adición de NaOH. La precipitación óptima se tiene con 150 RPM, ya que se alcanza una recuperación del 70 % a los 30 minutos y por arriba del 80 % a los 90 minutos. Esto se debe a que a esta magnitud de agitación aumenta la difusión del reactivo. Con 300 RPM se obtienen mejores resultados que con la prueba estándar, sin embargo, la tendencia es similar a ésta, porque a pesar de que existe una mayor velocidad de agitación que favorece la rápida precipitación, también provoca una redisolución del precipitado.





6.1.4 Variación en la concentración de plomo



Gráfica 8. Influencia de la concentración de Pb en la precipitación a partir de una solución de acetato

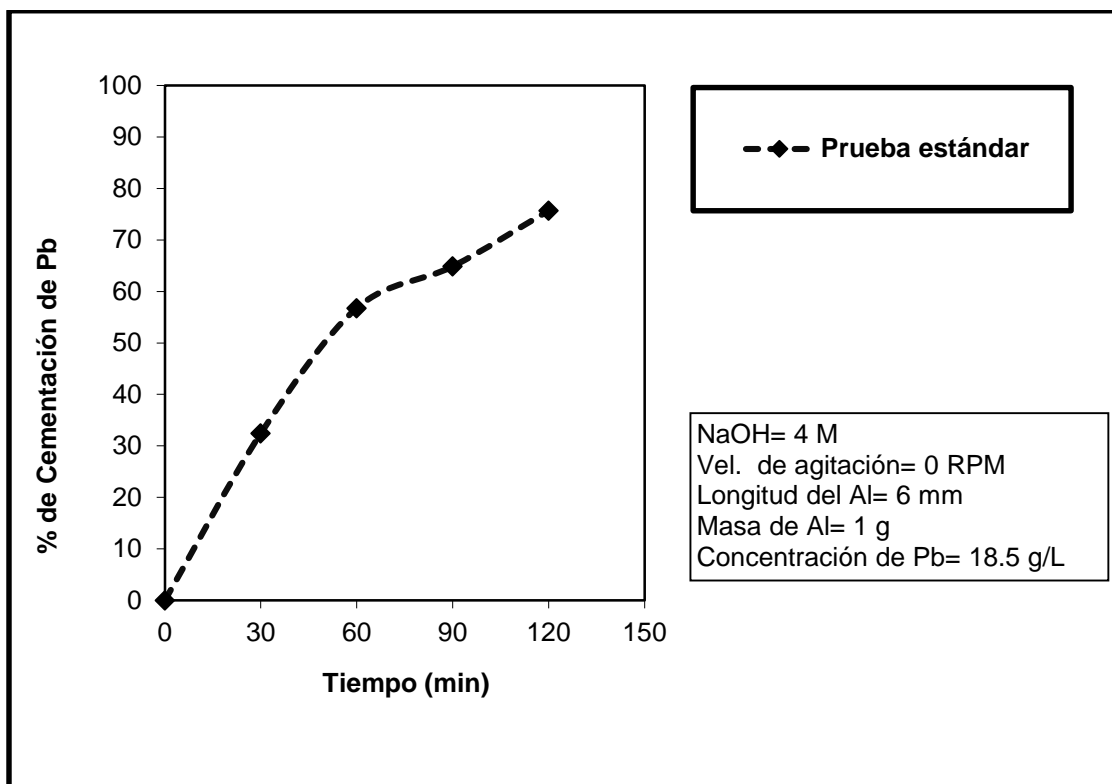
En la Gráfica 8, se puede apreciar en las curvas de resultados que al reducir la concentración de plomo, las recuperaciones aumentan casi de manera proporcional a su presencia de éste, ya que si existe una menor cantidad de plomo en solución, se requieren de menos iones hidróxido para que precipite, es decir, no perturba la concentración de NaOH.





6.2 Análisis de resultados para la cementación de Pb con Al a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino.

6.2.1 Prueba estándar



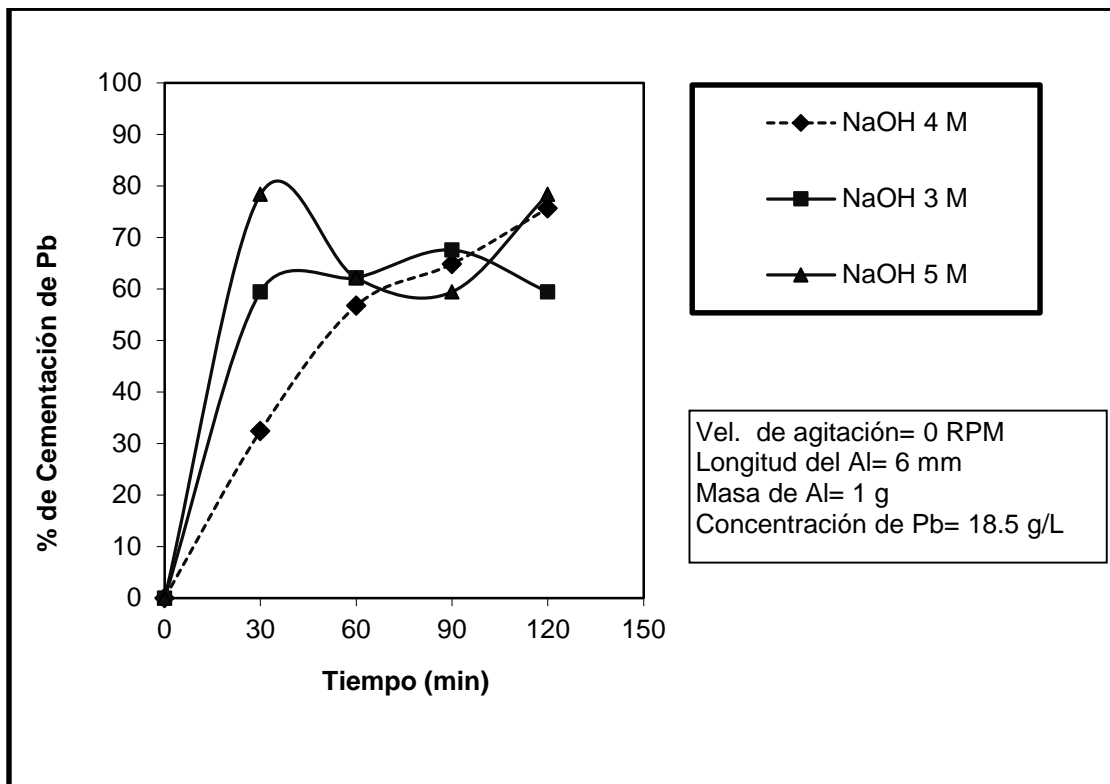
Gráfica 9. Prueba estándar de la cementación de Pb con Al a partir de una solución de acetato

La Gráfica 9 presenta los resultados de la prueba estándar de cementación de plomo con aluminio, a partir de una solución de acetato. Se percibe un comportamiento casi lineal, en el cual, la recuperación de Pb metálico aumenta de manera proporcional al tiempo. A las dos horas de experimentación se alcanza una recuperación de 76% y se observa que la curva adquiere una tendencia creciente a mayor tiempo de reacción.





6.2.2 Variación en la concentración de NaOH



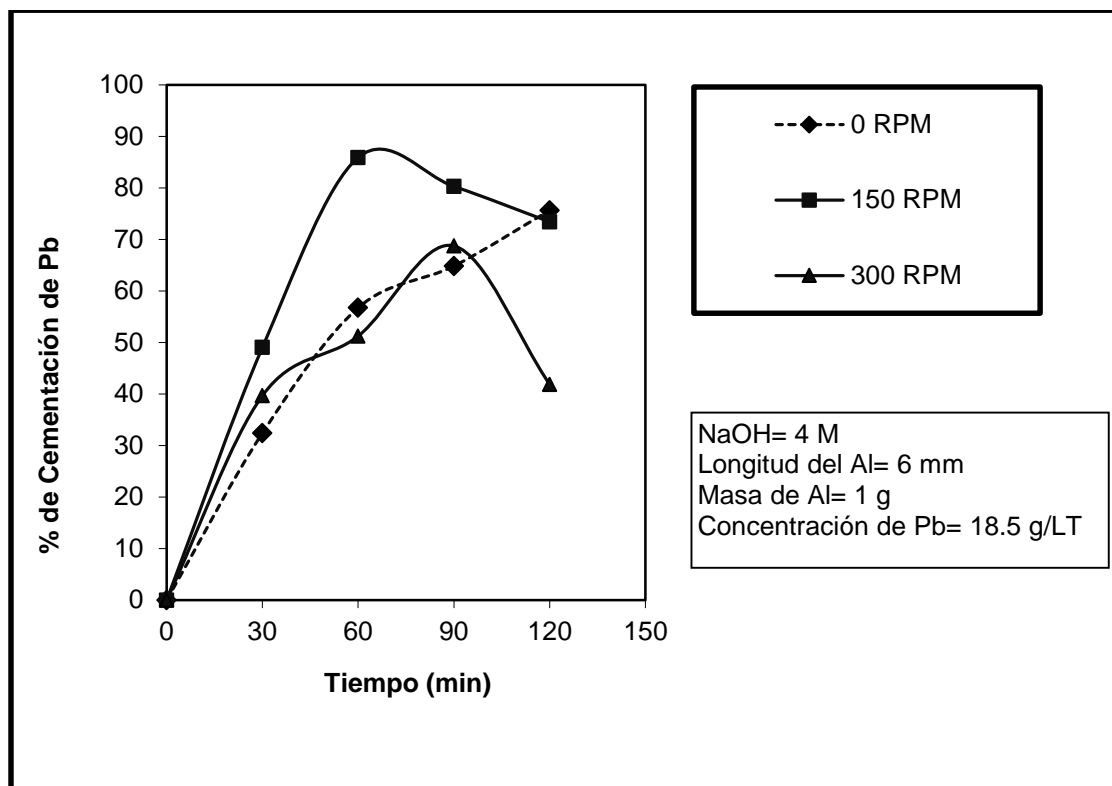
Gráfica 10. Influencia de la concentración de NaOH en la cementación de Pb con Al a partir de una solución de acetato

La Gráfica 10 muestra las curvas de recuperación de plomo que resultaron al variar la concentración de NaOH. Con la concentración 3 M, se observa un comportamiento casi asintótico, con una recuperación máxima de 68 %, cuyo motivo obedece a una deficiencia de hidróxido de sodio en la reacción, ya que, como se explicó anteriormente, el ácido acético remanente de la lixiviación aún presente en la solución de acetato, también consume reactivo. Si se aumenta la concentración de NaOH a 5 M, la curva presenta un comportamiento de máximos y mínimos alcanzándose una recuperación máxima de 78 % a 30 y 120 minutos. El comportamiento de mínimos de las pruebas se debe a que al elevarse la alcalinidad el cemento se redisuelve.





6.2.3 Variación en la velocidad de agitación



Gráfica 11. Influencia de la agitación en la cementación de Pb con Al a partir de una solución de acetato

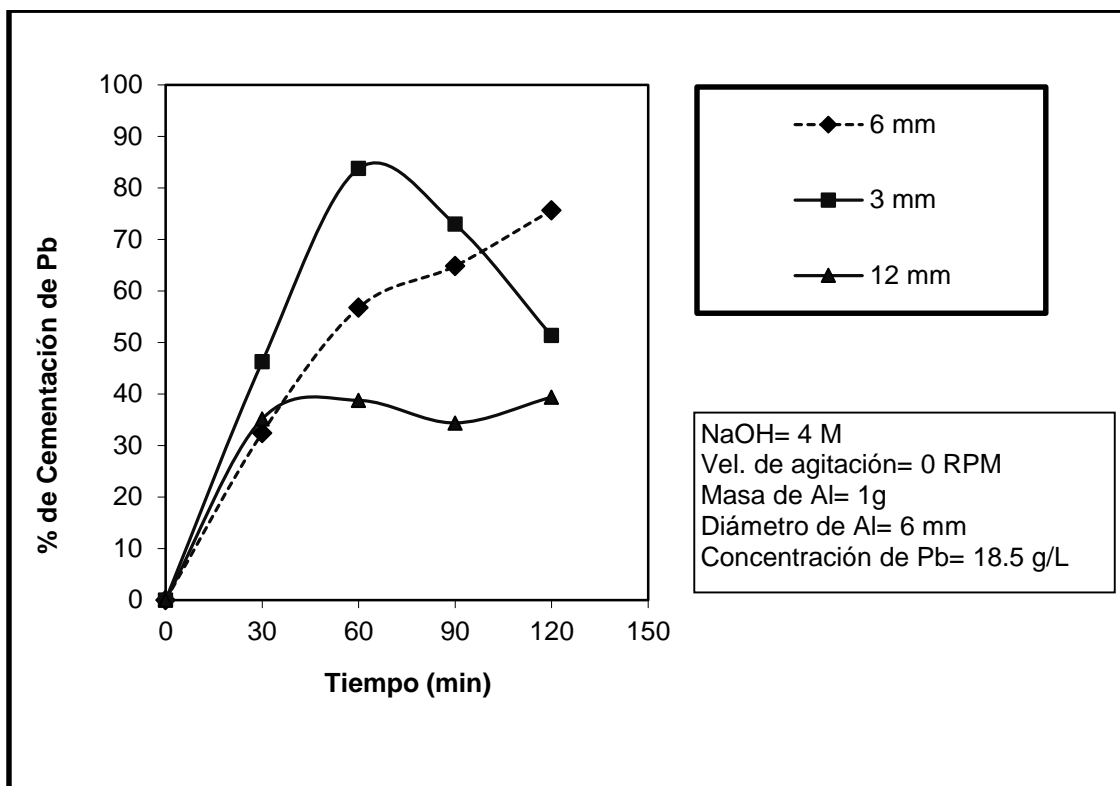
En la Gráfica 11 se puede ver que al aplicar una velocidad de agitación a 150 RPM se obtiene una recuperación del 86 % de plomo, considerada como la máxima en esta prueba; no obstante, se observa también que la cementación tiende a disminuir a causa de la redisolución del plomo. Sucede un comportamiento similar con la curva de velocidad de agitación a 300 RPM, sin embargo, ésta presenta recuperaciones menores, cercanas al 70%. Esto se debe a que a una mayor agitación se favorece más la redisolución plomo que su cementación.

Se percibe en la Gráfica que la curva de la prueba estándar (sin agitación) se inclina a alcanzar una mayor recuperación, solo que a un mayor tiempo de reacción.





6.2.4 Variación en la longitud del aluminio



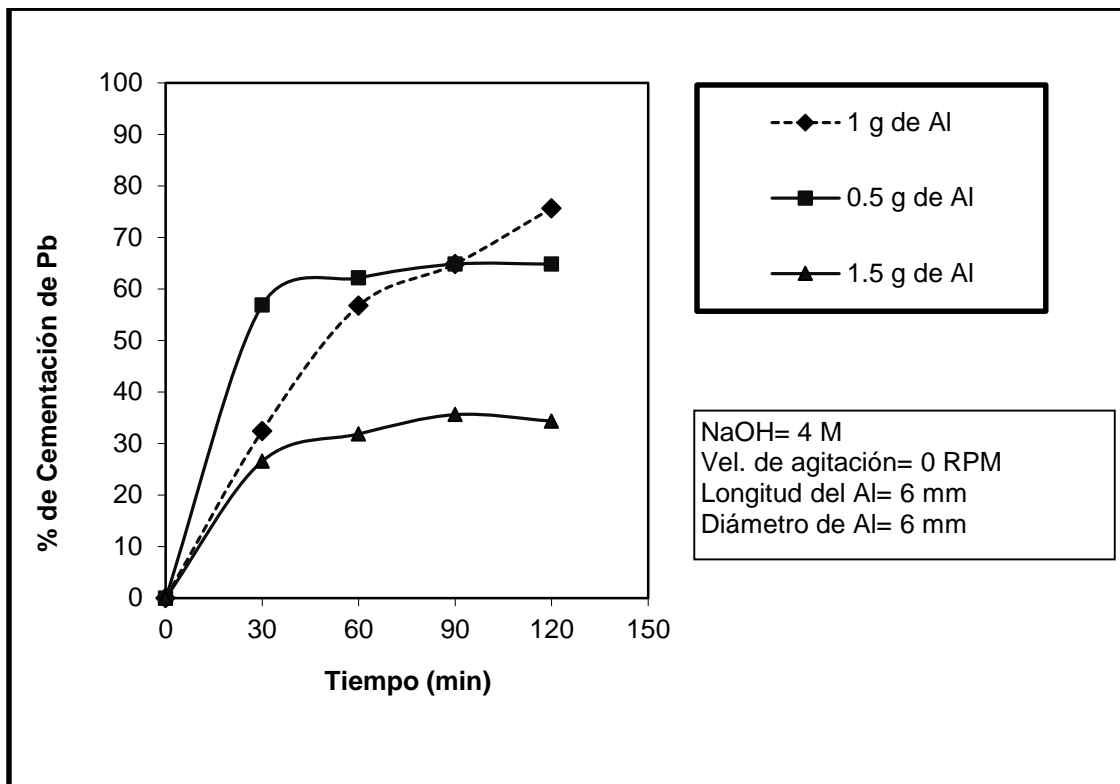
Gráfica 12. Influencia de la longitud del Al en la cementación de Pb a partir de una solución de acetato

En la Gráfica 12 se observa la influencia que tiene la longitud de los cilindros de Al (del mismo diámetro) que se añadieron a la solución de acetato para la reducción de Pb. Se sabe que, a mayor longitud del cilindro, se tiene una menor superficie de contacto, por lo que se obtiene una más rápida y alta recuperación a menor longitud, es decir, a una mayor superficie tal y como se distingue en la curva de 3 mm. Esta intensa cementación agota el acetato de plomo en solución por lo que se presenta una súbita redisolución del plomo que ha cementado.





6.2.5 Variación de la masa de aluminio



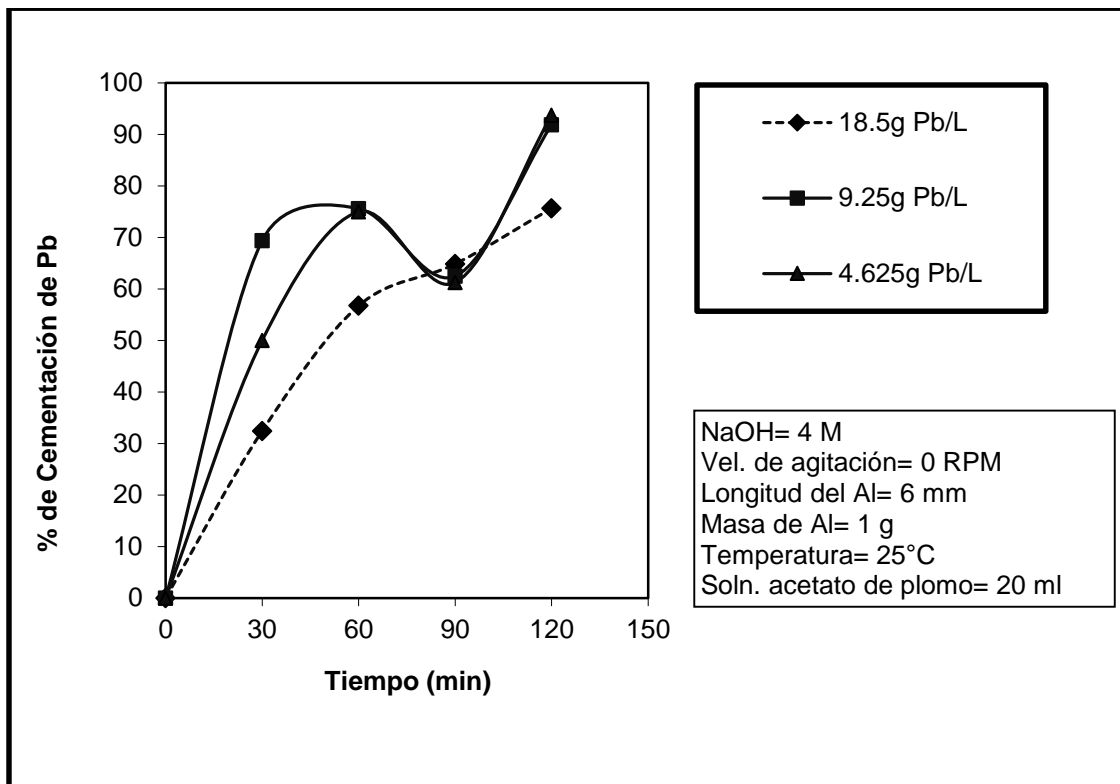
Gráfica 13. Influencia de la masa de Al en la cementación de Pb a partir de una solución de acetato

En la Gráfica 13, se distingue el efecto que tiene la cantidad de aluminio en la cementación de plomo, sin variar la superficie de contacto. En las curvas de resultados se observa que durante los primeros 90 minutos la rapidez y magnitud de la cementación son mayores a medida que disminuye la masa del reductor; la explicación puede deberse a que, a mayor masa, hay una mayor dificultad de disolución del aluminio.





6.2.6 Variación en la concentración de Pb



Gráfica 14. Influencia de la concentración de Pb en la cementación con Al a partir de una solución de acetato

La gráfica 14 presenta las curvas a diferente concentración de plomo en solución. Se puede notar que las concentraciones menores a la curva estándar tienen un comportamiento muy similar, aunque existe una ligera diferencia a los 30 minutos de prueba y alcanzan una mejor recuperación hasta los 60 minutos con respecto a la estándar. A 90 minutos coinciden las 3 curvas. Sin embargo, a los 120 minutos retornan a ser mejores, en cuestión de recuperación, las de menor concentración.

A una menor concentración de plomo se requiere de menor cantidad de NaOH y de Al para su reducción. En esta prueba, el proceso es en función de la concentración de plomo y ésta parece ser crítica debido a que podría existir un cambio de control de reacción al variar la concentración del reactivo.



6.2.8 Tablas de recuperaciones generales

En las tablas 9 y 10, se señalan con color amarillo las recuperaciones mínimas y máximas de plomo obtenidas.

Pruebas de precipitación:

Tiempo (min)	Prueba estándar	Concentración NaOH (2.3g)*		Velocidad de agitación (0RPM)*		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 9. Recuperaciones de precipitación de $Pb(OH)_2$ a partir de una solución de acetato en medio alcalino (*magnitudes de la prueba estándar)

Pruebas de cementación:

Tiempo (min)	Prueba estándar	Concentración NaOH (4M)*		Vel. de agitación (0RPM)*		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%

Tabla 10. Recuperaciones de pruebas de cementación con Al para la obtención de Pb metálico a partir de una solución de acetato de plomo en medio alcalino (*magnitudes de la prueba estándar)



6.3 Diagrama de flujo propuesto para un posible proceso de recuperación de Pb

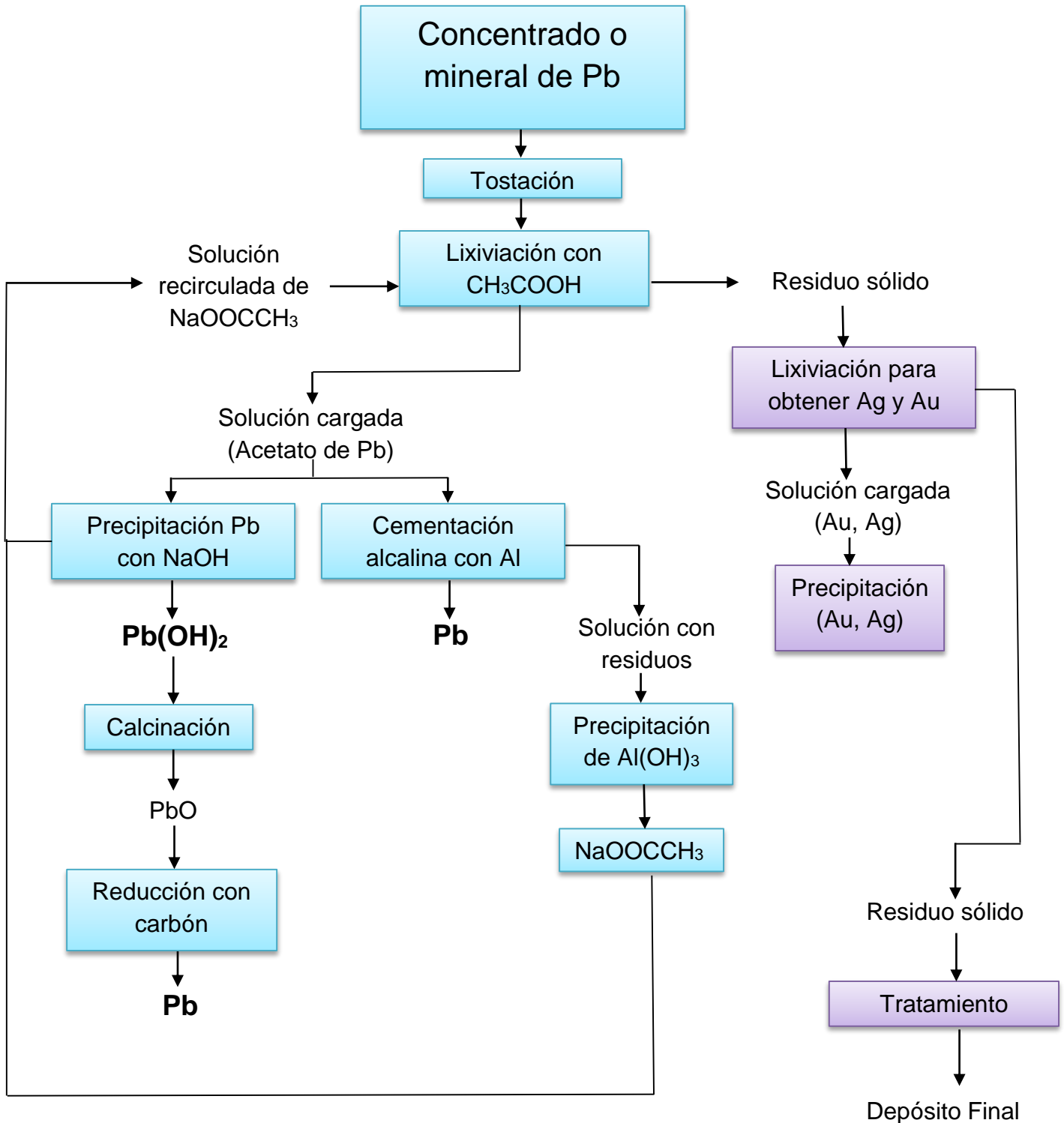


Diagrama 9. Proceso propuesto para la obtención de plomo a partir de una solución de acetato





CONCLUSIONES

- 1) Es factible obtener plomo de una solución de acetato por precipitación o cementación, siempre y cuando ésta se encuentre en un medio alcalino.
- 2) La precipitación y cementación alcalinas de plomo permiten regenerar el residuo para la lixiviación (acetato de plomo).
- 3) La recuperación de plomo por precipitación, a partir de una solución de acetato, permite su obtención en forma de hidróxido $[Pb(OH)_2]$. Sin embargo, debe pasar por un proceso de calcinación y reducción para obtenerlo como elemento.
- 4) En la precipitación, las condiciones idóneas para la recuperación de plomo son una mayor cantidad de NaOH y velocidad de agitación de 150 RPM
- 5) En las pruebas experimentales se alcanzó una precipitación máxima del 88 % con las siguientes condiciones:
 - a. Masa de NaOH: 2.9 g
 - b. Sin velocidad de agitación
 - c. Temperatura: 25°C
- 6) La cementación con aluminio desde solución de acetato permite la recuperación plomo metálico directamente, sin embargo, se necesita de una mayor cantidad de NaOH para la alcalinización.
- 7) La superficie de contacto del Al controla la disolución del plomo, ya que una mayor superficie proporciona una mejor cementación de Pb.
- 8) Se puede asumir por número de procesos que la cementación de plomo, a diferencia de la precipitación, resulta ser el método más viable para recuperar Pb de la solución de acetato.





- 9) En las pruebas de cementación, se alcanzó una recuperación máxima de plomo del 94 %, con una concentración de 4.62 g de Pb/L, bajo las siguientes condiciones:
- a. Concentración de NaOH: 4 M
 - b. Sin velocidad de agitación
 - c. Masa de Al: 1 g
 - d. Longitud y diámetro del cilindro de Al: 6 mm
 - e. Temperatura: 25°C
- 10) El porcentaje de cementación puede decrecer debido a que la alcalinidad va en aumento, ocasionando una redisolución del cemento de plomo.

RECOMENDACIONES

- 1) Se recomienda aplicar una agitación media como parámetro estándar (150 RPM) en futuras pruebas experimentales, ya que permite una mejor disolución de los reactivos favoreciendo la cementación y la precipitación.
- 2) Además de determinar parámetros de operación sería importante determinar los aspectos cinéticos y termodinámicos de las reacciones.
- 3) Es necesario realizar estudios fisicoquímicos con el propósito de analizar la influencia de otras variables, para determinar con mayor precisión en la lixiviación y precipitación el espectro del mecanismo de control, el grado y tipo de complejación.
- 4) Si se desea retomar el estudio, sería conveniente realizarlo considerando los parámetros que dieron los mejores resultados de cada prueba.





REFERENCIAS

1. Ornelas T. J., Márquez M. M. y Contreras O. G., "Lixiviación alcalina de Pb y Zn a partir de minerales oxidados", Universidad Nacional Autónoma de México, pp.268, México, 1999.
2. Guerreros Meza Manuel Rubén, "Cementación de plomo con hierro en soluciones cloruradas", Universidad Nacional de Ingeniería, pp. 16, Perú, 2006.
3. Ubillus, "Estudio sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talaran", pp.2, Perú, 2003.
4. García Villa Mayra, Tesis "Lixiviación de concentrado de plomo tostado en medio de ácido orgánico", Universidad Nacional Autónoma de México, pp.12, 23-30, 36-44, México, 2016.
5. Gill, C.B, "Metalurgia extractiva no ferrosa". Ed. Limusa, 1era ed., pp. 19, 21, 29-33, 41, 75, 77-81, 132-137, 291-292., México, 1989.
6. Zarate Gutiérrez Roberto, Tesis "Estudio termodinámico de lixiviación de un concentrado de Galena a elevada presión y temperatura con ácido nítrico", Instituto Politécnico Nacional, pp. 7, 30-32, México, 2007.
7. Cárdenas, Díaz, Guajardo y Oliva, Investigación "lixiviación de minerales mediante pilas y bateas", Universidad Nacional de Chile, pp. 4-6, Perú 2011.
8. Dutrizac, J. E. and Chen, T.T., The Effect of the Elemental Sulphur Reaction Product on the Leaching of Galena in Ferric Chloride Media. Metal. Trans. , 21B, pp. 935 – 945, 2011.
9. Paz Estrella Jesús Miguel, Tesis "lixiviación a presión de un concentrado de plomo con ácido nítrico a 130 °C", Instituto Politécnico Nacional, pp. 9-22, México, 2015.
10. Balaz, P., "Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena". Hydrometallurgy, pp. 359 – 368, 1990.
11. Dutrizac, J. E. and Chen, T.T., The Effect of the Elemental Sulphur Reaction Product on the Leaching of Galena in Ferric Chloride Media. Metal. Trans. , 21B, pp. 935 – 943, 1990.
12. Aguijar, González y Morales, Tesis "Lixiviación de galena con cloruro férrico para la obtención de plomo", Universidad Nacional Metropolitana, pp. 35-50, México, 1997.





13. Villar Andrade Rafael Ángel, Tesis "Lixiviación alcalina con hidróxido de sodio de un sulfuro de Pb-Zn parcialmente oxidado y recuperación de los valores metálicos por cementación con aluminio", Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 16-37, México, 2009.
14. Peters, E., Vizsolyi A., "A new hydrometallurgy process for lead recovery", 100th AIME Annu. Meet, New York, 1971.
15. Kholmogorov, A.G., Mikhlina, E.V., "Effect of nitric acid concentration and process temperature on breakdown of lead concentrates", Journal Prikladnoy Khimii 71, pp. 353-356, Rusia 1998.
16. R. W. Hammack, H. M. Edenborn y D. H. Dvorak, "Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study", Wat. Res. Vol. 28, No. 11, Elsevier Science Ltd., pp. 2321-2329, Gran Bretaña, 1994.
17. Frenay, Jean, Peters Françoise, "Development of a new hydrometallurgical process to recover oxidized Zn-Pb deposit", Universidad de Liége, Proceedings of EMC, pp.569-579, Bélgica, 2005.
18. Zhao Youcai y Stanforth Robert, "Production of Zn Powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores", Hydrometallurgy, Vol. 56 (2), pp 237-249, 2000.
19. Andrés Reghezza, "Precipitación de Soluciones", Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 1987.
20. Uñapillco Ttito, Tesis "Investigación para la cementación de plomo desde una solución alcalina con chatarra de aluminio", Universidad Nacional de San Agustín, pp. 14-30, Perú, 2015.
21. D. Lovera, V. Arias, J. Quiñones, L. Puente, C. V. Landauro, M. Pillaca, J. Medina, Trabajo "Cinética de la reacción de cementación de cobre a partir de minerales sulfurados del complejo marañón", Perú, 2011.
22. Canales Juárez Adolfo Roberto, Tesis "Determinación de los parámetros de la cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio metálico", Universidad Nacional Autónoma, pp. 25-30, México 2013.
23. Burns Ratch, Fundamentos de Química, 4a Ed. Pearson Educación, pp.30-45, México 2003.
24. Teutli León María Maura Margarita, Tesis "Cinética de Cementación de Plata desde Soluciones Lixiviantes de Tiourea Usando Aluminio", Universidad Autónoma de México, pp.4-21, México, 1990.





25. Sancho José, Metalurgia Extractiva Volumen I. Fundamentos, Editorial Síntesis, pp. 333- 338, 427-468, 651-653; España, 2000.
26. García Blanco Jonathan, Tesis “Determinación de parámetros de la cementación de soluciones alcalinas ricas en Pb y Zn, utilizando aluminio”, Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 63-85, México, 2016.

MESOGRAFÍA

- Enciclopedia de Ejemplos, "Hidróxidos", [en línea], 2017. Disponible en la web: <http://www.ejemplos.co/25-ejemplos-de-hidroxidos/>
- “Estructura y propiedades del PbO”, [en línea], 2011. Disponible en la web: <http://estructurapropiedadesdelpbo.blogspot.mx/>
- García Vega Mayté, “Plomo”, [en línea], 2013. Disponible en la web: <https://www.ecured.cu/Plomo>
- Pitt Pacheco F, “Pirometalurgia del plomo”, [en línea], 2015. Disponible en la web: <https://es.scribd.com/doc/267261489/Pirometalurgia-de-Plomo>
- Empresa CHEMINOVA DANAFLOAT, [en línea], 2017. Disponible en la web: http://www.danafloat.com/es/mining_ores/lead_zinc

