



FACULTAD DE INGENIERÍA

Determinación de parámetros de la
cementación de soluciones alcalinas
ricas en Pb y Zn, utilizando aluminio

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Jonathan García Blanco

DIRECTOR DE TESIS

M.C. Miguel Márquez Martínez





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

El presente trabajo está dedicado a:

Toda aquella persona que mantiene un objetivo inamovible y que a pesar de las dificultades que se le presenten de cualquier índole, logra conquistarlo guiado por una convicción de logro y fe...

“Tu naciste para ganar, pero para ser un ganador, debes planear ganar, prepárate para ganar y confiar que ganarás”.

Zig Ziglar

AGRADECIMIENTOS

A Dios:

Primeramente, por ser mi fuerza divina y por darme la oportunidad de llegar hasta este momento, que es la culminación de mi ciclo académico.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por darme una magnífica formación y permitir desarrollarme profesionalmente.

A mi Madre:

Por darme la educación, por ser ese ejemplo de entrega fe y dedicación, por creer en mí y darme una segunda oportunidad para estudiar y alentarme a seguir pese a todo.

A mi Padre:

Por ser parte de mí desarrollo académico y aprendizaje.

A mi hermano:

Por ayudarme y apoyarme desde pequeño con mis tareas escolares, entre otras actividades.

A mi nena hermosa:

Lorraine, por estar conmigo en las buenas y en las malas de este difícil camino, por tus consejos y por tu ayuda infinita, por tus regaños y por siempre estar dispuesta a escucharme, te amo amor.

A mi asesor y a los ingenieros:

M.C Miguel Márquez Martínez, por aceptarme para el desarrollo de este trabajo, por apoyarme y animarme a llegar hasta el final.

Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de la experimentación de este trabajo.

Ing. Alfredo Victoria Morales, por las muestras de mineral donadas para el desarrollo de este trabajo.

A mis profesores:

A mi profesora del anexo, Ing. Rosalba Rodríguez Chávez, por sus consejos, sus enseñanzas y su gran apoyo y a mis profesores de la carrera: Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, M.C Miguel Márquez Martínez, M.C José de Jesús Huevo Casillas, Dr. Jorge Ornelas Tabares, M.I José Enrique Santos Jallath, M.A Gabriel Ramírez Figueroa, Ing. Roberto Sánchez Torres (Q.P.D), Ing. Alfredo Victoria Morales, Ing. Juan José Obregón

Andría, Ing. German Arriaga García entre otros, por brindarme sus conocimientos en cada clase y por sus consejos para terminar tan noble carrera y apoyarme en mi formación como Ingeniero.

A mis compañeros:

Por los buenos ratos, el apoyo, las prácticas, las estancias, las pláticas y un sin número de vivencias que pasamos juntos a lo largo de la carrera, entre ellos; Manuel, Gerardo, Israel, Crisóforo, Abel entre otros y a un gran amigo Oscar Lucario por su apoyo y sus consejos y por compartir diversas actividades a lo largo de la carrera.

Así como a mis compañeros de la selección de futbol y a mis entrenadores (César Arzate, Tomás Campos, Ambriz, Martín Falcón) por tan bellos momentos deportivos que serán gratamente recordados y también a Don Carlos por la ayuda brindada en la parte experimental de este trabajo.

Y a todos aquellos que me han rodeado y han sido parte de este maravilloso camino, gracias totales.

¡México, pumas universidad goya!

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	Viii
OBJETIVOS	Xi
RESUMEN	Xii
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES, ANALIZAR LOS PROCESOS CONVENCIONALES VIGENTES PARA OBTENER Pb y Zn	
1.1 Plomo (Pb)	1
1.1.1 Propiedades del Pb	1
1.1.1.1 Propiedades físicas del Pb	1
1.1.1.2 Propiedades químicas del Pb	2
1.1.2 Diferentes usos del Pb	3
1.1.3 Producción y precios del Pb	4
1.2 Procesos convencionales para la obtención del Pb	6
1.2.1 Procesos que se realizan en hornos de cuba	7
1.2.1.1 Tostación	7
1.2.1.2 Fusión	8
1.2.1.3 Refinación a fuego	10
1.2.2 Proceso Kivcet	15
1.2.2 Proceso QSL	16
1.3 Zinc (Zn).....	18
1.3.1 Propiedades del Zn	18
1.3.1.1 Propiedades físicas del Zn	19
1.3.1.2 Propiedades químicas del Zn	19
1.3.2 Diferentes usos del Zn	20
1.3.3 Producción y precios del Zn	21
1.4 Procesos convencionales para la obtención del Zn.....	23
1.4.1 Historia del proceso electrolítico	24
1.4.2 Proceso electrolítico	24
1.4.2.1 Etapas del proceso electrolítico	24
1.4.2.2 Recepción y almacenamiento de concentrados	24

1.4.2.3 Tostación y depuración de gases	24
1.4.2.4 Planta de ácido sulfúrico	25
1.4.2.5 Lixiviación del óxido de zinc (ZnO).....	25
1.4.2.6 Purificación de la solución	26
1.4.2.7 Electro obtención de Zn.....	26
1.4.2.8 Fundición y colada	28

CAPÍTULO II

ANÁLISIS FUNDAMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN TANTO DE SULFUROS COMO DE ÓXIDOS

2.1 Definición de lixiviación	30
2.2 Sistemas de lixiviación	30
2.2.1 Métodos de lixiviación por lechos fijos	32
2.2.1.1 Lixiviación IN SITU	32
2.2.1.2 Lixiviación en bateas (por percolación).....	33
2.2.1.3 Lixiviación por terreros (Dump leaching)	34
2.2.1.4 Lixiviación en pilas (Heap leaching).....	35
2.2.1.4.1 Construcción de las pilas	37
2.2.1.4.2 Preparación de la base de la pila	37
2.2.1.4.3 Lixiviación en pilas (caso de la mina Milpillas en Sonora)	37
2.2.2 Métodos de lixiviación por pulpas	38
2.2.2.1 Lixiviación por agitación	38
2.2.2.2 Lixiviación en autoclaves	39
2.3 Lixiviación de sulfuros	40
2.3.1 Lixiviación de concentrados de sulfuro de Plomo (PbS) mediante NaCl	40
2.3.2 Lixiviación de concentrados de Sulfuro de Plomo (PbS) mediante nitratos	41

CAPÍTULO III

ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE Pb Y Zn DESDE SOLUCIONES ALCALINAS

3.1 Definición de precipitación	44
3.1.2 Reacciones de Precipitación	44
3.1.3 Precipitación de hidróxidos	44
3.2 Solubilidad	45
3.2.1 Complejos	46

3.2.2 Complejos amoniacaes	46
3.2.3 Solubilidad de sulfuros	47
3.2.2 Solubilidad de PbS, ZnS, PbO y ZnO, mediante solución de NaOH	49
3.3 Cementación	50
3.3.1 La cementación y sus características	51
3.3.2 Interferencias de la cementación	51
3.3.3 Fisicoquímica de la cementación	52
3.3.3.1 Cinética de la cementación	52
3.3.4 Otras técnicas	53

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTACIÓN

4.1 Caracterización del mineral	56
4.2 Tostación del mineral de cabezas	59
4.3 Procedimiento experimental	60
4.4 Tabulación de resultados de las pruebas de cementación para Pb y Zn	64

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la concentración de NaOH	66
5.2 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la longitud de Al	68
5.3 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la masa de Al	70
5.4 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la temperatura	72
5.5 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la velocidad de agitación	74

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
---	-----------

REFERENCIAS.....	80
-------------------------	-----------

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA.....	84
--	-----------

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Proceso pirometalurgico del plomo	14
Diagrama 2 Proceso electrolítico de zinc convencional	28
Diagrama 3. Proceso para producir Pb por lixiviación de PbS con FeCl ₃	41
Diagrama 4. Procesamiento de plomo basado en la lixiviación con ácido nítrico	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Muestra el comportamiento del precio del plomo (mínimo, promedio y máximo anuales) en USD/ LB en el periodo del 2004 al 2014.....	6
Figura 2. Horno Kivcet-Samim-Snamprogeltti (KSS) de Portovesme	15
Figura 3 Esquema del proceso QSL. Las dimensiones mostradas corresponden a los de Korea Zinc smelter	17
Figura 4. Muestra el comportamiento del precio del zinc (mínimo, promedio y máximo anuales) en USD/ LB en el periodo del 2004 al 2014.....	23
Figura 5. Sistemas de minería de soluciones	32
Figura 6. Lixiviación por medio de estanques	33
Figura 7 Lixiviación en vertederos o montones	34
Figura 8. Lixiviación en pilas	36
Figura 9. Esquema del proceso de lixiviación de Cu en pilas.....	38
Figura 10. Esquema de un tanque de lixiviación con agitadores mecánicos	39
Figura 11. Vista interior de una autoclave de compartimentos múltiples	40
Figura 12. Curvas de solubilidad de metales	45
Figura 13. Curvas de solubilidad de sulfuros	47
Figura 14. Solubilidades de hidróxidos y sulfuros metálicos en función del pH	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Principales propiedades físicas del Plomo	2
Tabla II. Principales propiedades químicas del Plomo	3
Tabla III. Evolución de los usos del Plomo	4
Tabla IV. Propiedades físicas del Zn	19
Tabla V. Propiedades químicas del Zn	20
Tabla VI. Resumen de los diversos métodos de lixiviación de minerales de acuerdo a su rango de aplicación	31
Tabla VII. pH de precipitación de algunos hidróxidos.....	45
Tabla VIII. Importancia de los complejos solubles en la hidrometalurgia.....	48
Tabla IX. Datos de solubilidad de los metales simples compuestos en agua	48
Tabla X. Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C	50
Tabla XI. Composición química	57
Tabla XII. Especies presentes en mena y ganga	58
Tabla XIII. Resultados tabulados de las pruebas de cementación de Pb	64

Tabla XIV. Resultados tabulados de las pruebas de cementación de Zn	64
---	----

ÍNDICE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Mineral de PbS a tamaño normal	55
Fotografía 2. Mineral de ZnS a tamaño normal	55
Fotografía 3. Quebradora de quijada que permite reducir la muestra	55
Fotografía 4. Equipo de laboratorio necesario para llevar a cabo la reducción de la muestra a -100#	56
Fotografía 5. Reducción de la muestra a -100# con ayuda del metate	56
Fotografía 6. Pequeña mufla en donde se realiza la tostación del mineral de Pb y Zn con el objetivo de convertir los sulfuros en óxidos	58
Fotografía 7. Charola de arcilla que contiene el mineral de cabezas y al cual se le agregó cal (CaO)	59
Fotografía 8. Oxidación del Mineral de cabeza, transcurridas las 4 h	59
Fotografía 9. Lixiviación del mineral de cabeza de Pb y Zn con NaOH a temperatura ambiente, presión atmosférica y agitación magnética en un matraz Erlenmeyer de 1L de volumen	60
Fotografía 10. Muestran la solución rica de Pb y Zn con NaOH, filtrada y separada con matraces	60
Fotografía 11. Muestran la solución rica de Pb y Zn con NaOH, filtrada y almacenada en un sólo recipiente	60
Fotografía 12. Frascos de 3 pruebas, 12 muestras (3 gráficas /parámetro)	61
Fotografía 13. Variación de la longitud de los trozos cilíndricos de Al, con ayuda de una lima metálica manteniendo constante la masa	62
Fotografía 14. Muestra una prueba variando la masa de Al, (m = 3 g) manteniendo la longitud constante de los trozos cilíndricos	62
Fotografía 15. Filtración de la solución rica con contenidos de Pb y Zn	63

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Entidades federativas con mayor extracción de plomo en México, durante Marzo del 2016	5
Gráfica 2. Entidades federativas con mayor extracción de zinc en México, durante Julio del 2014	22
Gráfica 3: Velocidades de cementación de Pb, al variar la concentración de NaOH	66
Gráfica 4. Velocidades de cementación de Zn, al variar la concentración de NaOH	67
Gráfica 5. Velocidades de cementación de Pb, al variar el tamaño de Al	68
Gráfica 6. Velocidades de cementación de Zn, al variar el tamaño de Al	69

Gráfica 7. Velocidades de cementación de Pb, al variar la masa de Al	70
Gráfica 8. Velocidades de cementación de Zn, al variar la masa de Al	71
Gráfica 9. Velocidades de cementación de Pb, al variar la temperatura	72
Gráfica 10. Velocidades de cementación de Zn, al variar la temperatura	73
Gráfica 11. Velocidades de cementación de Pb, al variar la velocidad de agitación	74
Gráfica 12. Velocidades de cementación de Zn, al variar la velocidad de agitación	75
Gráfica 13. Velocidades de cementación de Pb (caso general del comportamiento asintótico de los parámetros de estudio)	84

INTRODUCCIÓN

Introducción

La extracción mundial de Pb a partir de minerales naturales sigue casi exclusivamente la secuencia de operación:

Concentración diferencial por flotación de PbS → Tostación oxidante-sinterización → Fusión reductora → Piro-refinación.

La concentración por flotación diferencial de PbS ha sido, y es ampliamente estudiada, lo que ha permitido lograr gran desarrollo en diversos países para extraer Pb, la tostación-sinterización, está muy estandarizada, tiene la ventaja de ser autógena y permite la inmovilización del S como H_2SO_4 , o en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la reducción-fusión en hornos de cuba es muy conocida, pero tiene la gran desventaja de consumir coque, el cual actúa como reductor y combustible, la piro-refinación, está muy desarrollada pero, requiere de varios pasos de calentamiento para separar gradualmente los metales disueltos en el plomo de obra. Se pueden considerar como gran problema los residuos como las escorias y especies de As (Speise) producidas durante la reducción carbotérmica y la refinación.

La extracción mundial de Zn a partir de minerales naturales sigue casi exclusivamente la secuencia siguiente de operación:

Concentración diferencial por flotación de ZnS → Tostación oxidante en lecho fluidizado → lixiviación neutra y ácida caliente con H_2SO_4 → Purificación extrema de la solución de ZnSO_4 → Electrólisis de la solución pura de ZnSO_4 , para obtener Zn catódico puro.

La concentración por flotación diferencial de ZnS ha sido, y es ampliamente estudiada, lo que ha permitido lograr gran desarrollo en diversos países para extraer Zn, pero a diferencia del PbS el Fe se asocia con el ZnS y forma ferritas de Zn, durante la tostación oxidante en el lecho fluidizado, dificultando la recuperación de Zn y complicando la lixiviación, la tostación en el lecho fluidizado permite producir ZnO de elevada pureza y el gas de SO_2 , tiene la composición apropiada (15 % volumen SO_2) para la producción de H_2SO_4 ; la lixiviación neutra alcanza los 60°C por la entalpía de disolución y es relativamente sencilla, pero la ácida requiere de calor (90°C) y de varias etapas para aumentar al máximo la recuperación de Zn, la purificación requiere de neutralización con producto de tostación (calcina), cementación con polvo de Zn y de aditivos químicos para formar jarosita e inmovilizar al Fe, la electrólisis requiere de una temperatura baja de la solución rica de ZnSO_4 , (para evitar disminuir el sobre potencial de hidrógeno) por lo cual hay que emplear equipo de enfriamiento apropiado y durante la electrólisis aplicar corriente directa, el problema principal del proceso es la producción del residuo de jarosita.

Considerando lo comentado anteriormente (para el Pb y Zn) es necesario investigar un proceso que permita lixiviar minerales mixtos de Pb y Zn, oxidados o sulfurados, con o sin concentración previa de estos, tal es el propósito de la lixiviación con NaOH, no obstante en este trabajo se muestran y discuten resultados de la cementación con Al de Pb y Zn en

solución con NaOH (bajo diversos factores) la cual se obtuvo lixiviando un mineral mixto de PbS-ZnS, oxidado por tostación.

OBJETIVOS

- Llevar acabo una revisión, de los procesos vigentes pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para cada elemento en estudio.
- Realizar de forma experimental la cementación de un mineral oxidado con Pb y Zn disuelto en solución alcalina, por medio de Al.
- Determinar los parámetros más favorables para llevar acabo la cementación del Pb y Zn disueltos en la solución alcalina.

Resumen

En estudios previos se conoce que el plomo y zinc se pueden lixiviar en medio alcalino NaOH, de manera simultánea, ya sea en forma de sulfuros u óxidos. En este trabajo se estudian los parámetros de cementación de plomo y zinc en solución de NaOH, con aluminio metálico, a nivel laboratorio, para reducir estos metales que se encuentran en solución como plumbato y zincato de sodio al formarse aluminato de sodio. Para este propósito se tostó un mineral mixto de Pb y Zn de Zacatecas, Zac; en una mufla a 900°C durante 2 h, seguido de lixiviación con NaOH (5M) para obtener la solución suficiente de trabajo para las pruebas de cementación. Los parámetros estudiados fueron: concentración de NaOH, masa de aluminio, tamaño de partícula de aluminio, velocidad de agitación y temperatura. La cementación del plomo es total en la primera hora e independiente de las condiciones experimentales estudiadas, con una recuperación entre 97-98 %; la reacción es controlada químicamente, a diferencia del Zn el cual se cementa lentamente, no es completa y su reacción parece presentar control mixto y depende de los parámetros estudiados. En el caso del Zn se logra una recuperación entre 85 y 90 %, entre 2-3 h, con los mismos parámetros a excepción de la temperatura en donde a mayor temperatura disminuye la recuperación por cementación.

Abstract

In previous studies it is known that lead and zinc can be leached in alkaline NaOH medium, simultaneously either in the form of sulphides or oxides. In this work the parameters of lead and zinc cementation in NaOH solution, with metallic aluminum, at laboratory level, are studied to reduce these metals that are in solution as plumbato and sodium zincate when forming sodium aluminate. For this purpose a mixed mineral of Pb and Zn of Zacatecas, Zac In a muffle at 900 ° C for 2 h, followed by leaching with NaOH (5 M) to obtain the sufficient working solution for the cementation tests. The parameters studied were: NaOH concentration, aluminum mass, aluminum particle size, stirring speed and temperature. The cementing of the lead is total in the first hour and independent of the experimental conditions studied, with a recovery between 97-98%. The reaction is chemically controlled, unlike Zn which is slowly cementing, is not complete and its reaction seems to present mixed control and depends on the parameters studied. In the case of Zn a recovery between 85 and 90%, between 2-3 h, is achieved with the same parameters except for the temperature where the higher temperature decreases the recovery by cementation.

CAPÍTULO I

**ANTECEDENTES, ANALIZAR LOS
PROCESOS CONVENCIONALES VIGENTES
PARA OBTENER Pb Y Zn**

1.1 Plomo (Pb)

En la antigüedad el plomo fue un elemento pionero utilizado por el hombre para realizar múltiples tareas y/o aplicaciones ya que debido a sus características, como, maleabilidad y su facilidad para fundirse lo hacían necesario [1].

La palabra plomo proviene del latín *plumbum* que significa *plomo* o *caño de agua* (hecho con plomo); antiguamente dicho metal se conocía como *plumbum nigrum* para diferenciarlo del estaño llamado *plumbum album* [2].

Se encuentra dentro de los metales más conocidos en la industria, es de color gris-azulado y se halla en la corteza terrestre de forma natural en pequeñas cantidades. Se localiza extensamente distribuido en el ambiente debido a las actividades como: la minería, manufactura industrial y quema de combustibles fósiles [1].

1.1.1 Propiedades del Pb

El plomo es de color gris metálico brillante, cuando se llega a pulir a gris plomo, adquiere un tono azulado, esto se debe al efecto de oxidación que generan sobre él los agentes atmosféricos. Su pasivación a la oxidación, cuando se expone a un ambiente húmedo, crea un recubrimiento de un carbonato básico insoluble, que lo hace idóneo para transportar agua potable y gracias a su maleabilidad proporciona una mayor facilidad para soldar a baja temperatura; además fue en su momento el material recurrente en las conducciones de agua de los hogares, en donde hoy día, ha sido sustituido por otros materiales que generan menor impacto al medio ambiente [2].

1.1.1.1 Propiedades físicas del Pb

Dentro de sus propiedades físicas se encuentran: ser blando, bajo punto de fusión y alta densidad, además de ser maleable lo que lleva consigo, una gran ventaja para poder trabajarlo con sencillez para la construcción de diferentes objetos como tubos y chapas delgadas [2].

En la Tabla I se muestran las principales propiedades físicas del Plomo:

Propiedad	Unidad	Valor
<i>Densidad</i>	$g \cdot cm^{-3}$	20 °C: 11,336
<i>p. de f. (liq.):10,687</i>		
<i>Punto de fusión</i>	°C	327
<i>Punto de ebullición</i>	°C	1.740
<i>Calor latente de fusión</i>	$J \cdot g^{-1}$	23,4
<i>Calor latente de volatilización</i>	$J \cdot g^{-1}$	862
<i>Presión de vapor</i>	KPa	980 °C: 0,133 1.160 °C: 1,33 1.500 °C: 26,7 1.600 °C: 53,3
<i>Calor específico medio</i>	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	0-100 °C: 0,131 0-300 °C: 0,136
<i>Conductividad térmica</i>	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0 °C: 0,355 300 °C: 0,316
<i>Tensión superficial liquido</i>	$MN \cdot m^{-1}$	p. de f. (liq.): 0,155 p. de f: 444 500 °C: 431 800 °C: 410
<i>Viscosidad dinámica</i>	$MPa \cdot s$	p. de f: 2,75 400 °C: 2,34 500 °C: 431
<i>Susceptibilidad magnética (20 °C)</i>	$H \cdot m^{-1} \cdot kg^{-1}$	$-1,5 \cdot 10^{-9}$
<i>Coefficiente de expansión lineal</i>	K^{-1}	20 °C: $29,1 \cdot 10^{-6}$ 20-300 °C: $31,3 \cdot 10^{-6}$
<i>Dureza Brinell (20 °C)</i>		2,5-3,0
<i>Módulo de Young</i>	GPa^{-1}	16,5
<i>Estirado (barra 5 [cm])</i>	%	50
<i>Velocidad del sonido</i>	$m \cdot s^{-1}$	1.225
<i>Resistencia a la tracción</i>	MPa	20 °C: 14 150 °C: 5

Tabla I Propiedades físicas del Plomo [2].

1.1.1.2 Propiedades químicas del Pb

El plomo posee una magnífica resistencia a los factores ambientales como la corrosión del aire y la humedad, por consiguiente esto ayudó a que se extendieran sus aplicaciones, tal como tuberías para agua potable. La siguiente tabla, muestra las propiedades químicas del plomo más importantes [2].

En la Tabla II se muestran las principales propiedades químicas del Plomo:

Propiedad	Unidad	Valor
<i>Sistema periódico</i>		Grupo 4 B
<i>Número atómico</i>		82
<i>Configuración electrónica</i>		(Xe) 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
<i>Valencias</i>		+2 y +4
<i>Peso atómico</i>		207,21
<i>Radio atómico</i>	<i>nm</i>	0,175
<i>Sistema cristalino</i>		c.c.c (parámetro de red: 0,4939 nm)
<i>Isótopos</i>		208, 206, 207, y 204
<i>Radio iónico</i>	<i>nm</i>	(+2): 0,118 (+4): 0,070
<i>(Equivalente electroquímico</i>	$g \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$	3,865
<i>Potencial de reducción estándar</i>	<i>V</i>	Pb ²⁺ : - 0,126 Pb ⁴⁺ : + 0,784
<i>Electronegatividad</i>		1,6

Tabla II Propiedades químicas del Plomo [2].

1.1.2 Diferentes usos del Pb

El plomo tiene diversos usos y aplicaciones generalmente de tipo industrial, ya sea en la fabricación de baterías, aleaciones, cerámicas, pigmentos, plásticos, municiones, soldaduras, cubiertas de cable, plumas hasta armamento militar. Además de ser utilizado en la industria química para la fabricación de equipo, que nos permita la elaboración de ácido sulfúrico (H₂SO₄); en la industria petrolera, para el refinamiento del mismo y en los procesos de halogenación, así como para atenuar ondas de sonido, radiación atómica y vibraciones mecánicas [3].

Existen otros usos del plomo más especializados y difícilmente sustituibles como:

- Vidrios especiales, para aplicaciones técnicas o artísticas, que brindan protección contra la humedad; cubiertas y techumbres.
- Soldadura, revestimientos y protección de superficies [4].

La Tabla III muestra la evolución de los usos del plomo a partir de la década de los 60's, hasta finales de la década de los 90's.

PRINCIPALES USOS FINALES DEL PLOMO

	60-64	65-69	70-74	75-79	80-84	85-89	90-94	95-99	1999
<i>Baterías</i>	29	32	41	48	55	56	66	72	75
<i>Óxidos</i>	10	11	13	13	13	13	12.5	12.8	12
<i>Resto</i>	61	57	54	39	32	31	21.5	15.2	13
<i>Total</i>	100								

Tabla III Evolución de los usos del Plomo [4].

1.1.3 Producción y precios del Pb

Alrededor de la mitad del plomo que es producido a nivel mundial, proviene de minerales que se extraen en diversos países, siendo localizada el 75% de esta producción en tan sólo seis países: China, Australia, Estados Unidos, Perú, México y Canadá [5].

Cabe destacar que México fue colocado en el quinto lugar a nivel mundial en la producción de plomo, sólo por debajo de China, Australia, Estados Unidos y Perú, que ocupan las posiciones de la 1 a la 4 respectivamente.

La producción minera nacional del plomo ascendió a 143 mil 838 toneladas en 2009, lo que representa un incremento de 2.0% con respecto al año anterior, ubicando al país en la quinta posición como productor mundial de este metal.

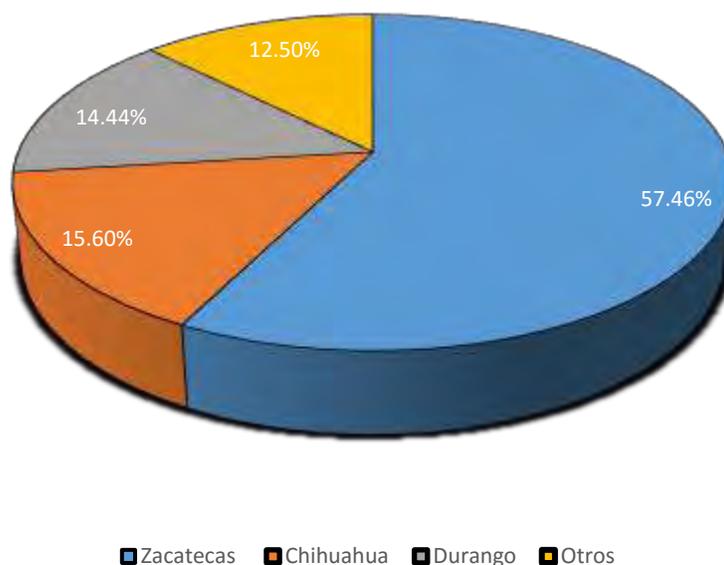
Por otro lado, la mina *Naica*, ubicada en el estado de Chihuahua, propiedad del Grupo Peñoles, mantiene su posición como el mayor productor de este mineral en el país. En el año 2009 se extrajeron 20 mil 747 toneladas, 7% más que en el año 2008.

Sumando al total de la producción extractiva en México, la unidad *Santa Bárbara* de Grupo México, ubicada en Chihuahua, produjo 12 mil 316 toneladas en el 2009, así como, la mina de *Fresnillo* aportó 11 mil 180 toneladas de plomo "*pero como subproducto de su producción de plata*" [6].

Datos recientes indican un aumento en la producción del plomo a 238 mil 091 toneladas en el año 2012, con lo que hay un aumento cercano al 40% con respecto al año 2009 [7].

La gráfica 1 permite identificar las principales entidades de la república mexicana con mayor producción de Plomo durante el mes de Marzo del 2016.

Entidades federativas con mayor extracción de Plomo en México durante Marzo de 2016.



Gráfica 1. Entidades federativas con mayor extracción de plomo en México, durante Marzo del 2016 [8].

En la Figura 1 se observan los precios mínimos, promedios y máximos anuales del Plomo, en color verde naranja y rojo, siendo el verde para los valores máximos, el rojo para los valores mínimos y el naranja para los valores promedio; en donde a partir del período comprendido del 2006 al 2007 el máximo valor alcanzado fue de 1.8030 USD/lb, no obstante se presenta la crisis de los metales que comprende el periodo del 2007 al 2009; mostrando una caída monetaria de 0.3969 USD/lb; sin embargo a partir de finales de este último año comienza un incremento en sus precios promedio de 0.7822 USD/lb con un comportamiento fluctuante en sus valores máximo de 1.0783 USD/lb mínimo de 0.7228USD/lb y promedio de 0.8336 USD/lb a la fecha del año 2016.

Los precios del Plomo, muestran una tendencia a incrementarse como consecuencia a la crisis de los metales en el año 2007, no obstante, a pesar de la disminución en su principal utilización como: conducciones de agua y pinturas industriales; el principal enfoque de mercado de este metal, se encuentra en la industria de las baterías que ha sido una de las necesidades primordiales y que con el tiempo ha aumentado a gran escala su demanda [9].

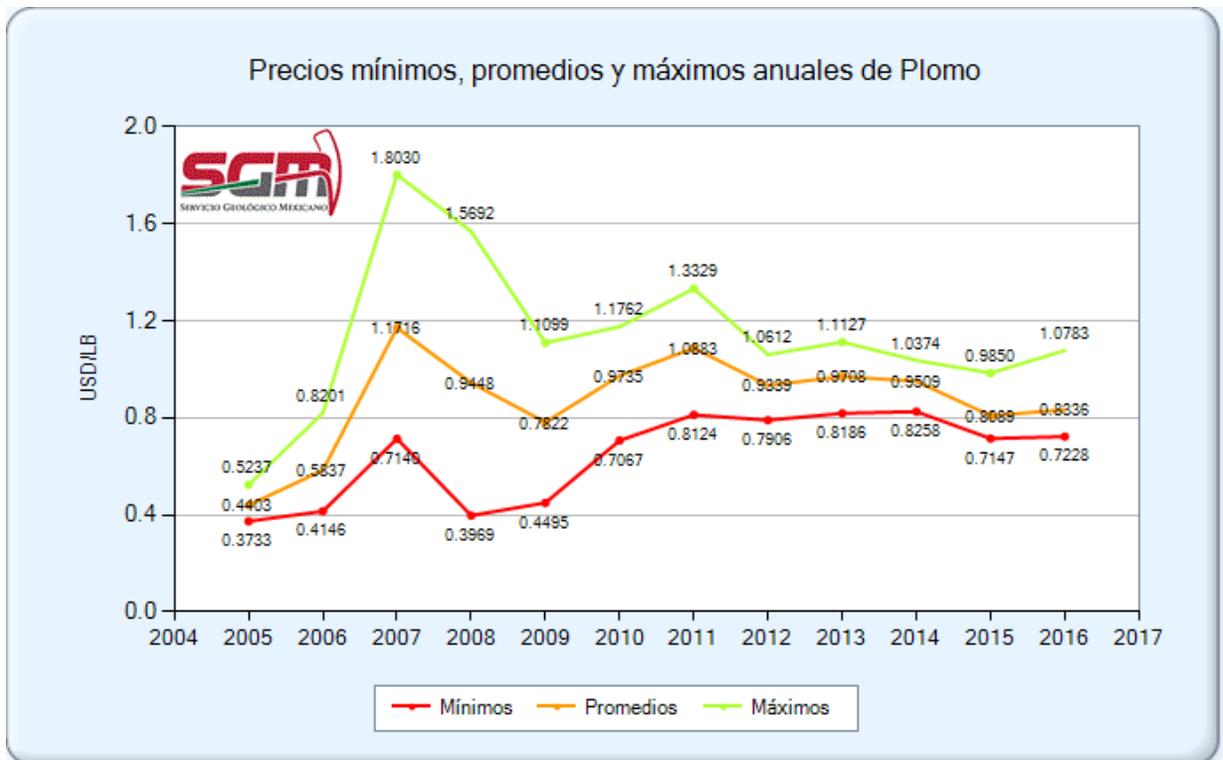


Figura 1. Muestra el comportamiento del precio del plomo (mínimo, promedio y máximo anuales) en USD/lb en el periodo del 2004 al 2016 [9].

1.2 Procesos convencionales para la obtención del Pb

El plomo se produce en la naturaleza predominantemente como sulfuro de plomo o galena (PbS), que es su única fuente principal. La Galena es producida junto con otros minerales, en particular de zinc. En consecuencia, la producción de plomo está íntimamente relacionada con la de zinc. Los minerales de plomo contienen numerosas impurezas como: Plata, Cobre, Oro, Antimonio, Estaño, Arsénico y Bismuto. La Plata por su importante valor económico es un subproducto de gran relevancia en la producción del Plomo. El procesamiento de concentrados de plomo es el responsable del 70% de la producción mundial de Plata. Los minerales de Plomo se preparan mecánicamente (trituration, molienda) y luego se les concentra por flotación. El Plomo concentrado puede fundirse mediante 2 vías ya sea por reducción de sinterización o fundición directa. El lingote de plomo que se produce, debe ser sometido a la refinación pirometalúrgica, para que diversas impurezas como son: Oro, Plata y Bismuto puedan ser recogidas de los lingotes y a su vez recuperadas o eliminadas. [10]

1.2.1 Procesos que se realizan en hornos de cuba

Los procesos pirometalúrgicos han sido los más antiguos y de aplicación más frecuente en cuanto a extracción y purificación de metales se refiere. Metales como el Cu, Ni, Co y Pb, son los que comúnmente son tratados por éstos métodos, los procesos utilizan una combinación de etapas como son: La tostación, fusión, y refinación a fuego, hay otras como la conversión, la refinación electrolítica y la refinación química, pero como el objetivo del tema es el Plomo, solamente se describirán las 3 primeras etapas antes mencionadas, ya que a nivel mundial el 80% de la producción de plomo vía pirometalúrgica es mediante éstas etapas. [10]

1.2.1.1 Tostación

La tostación, es la primera etapa que se emplea para poder cambiar los compuestos metálicos a formas que tengan un tratamiento mucho más fácil para las operaciones subsecuentes. La tostación se define como un tratamiento metalúrgico empleado con mucha frecuencia y radica fundamentalmente en la oxidación de los sulfuros a óxidos, al producto obtenido de la tostación se le llama calcinado.

Esencialmente la tostación, es una reacción de tipo heterogénea, la cual consiste en una capa formada por óxido que permanece porosa y que a través de ella puede pasar el oxígeno, hasta la porción interna del sulfuro que aún permanece sin reaccionar en el interior de la partícula.

La oxidación de los concentrados de sulfuro para la obtención de los óxidos metálicos, junto con la aglomeración de los finos en trozos grandes que permiten llevar a cabo su tratamiento en hornos de cuba, son los procesos que se efectúan durante la tostación. La selección del proceso, dependerá fundamentalmente, de la clase del proceso de fusión al que serán sometidos los calcinados una vez que se realizó la tostación.

Los concentrados de sulfuro de plomo, son tostados con el objetivo de lograr una desulfurización y una aglomeración; realizado lo anterior constituyen una carga apta para el siguiente proceso de fusión reductora en horno de cuba.

La sinterización o tostación de tiro, es el método de tostación que se aplica y el tipo de máquinas utilizadas en general son las mismas que para el sulfuro de cobre. El lecho lo conforman concentrado de sulfuro de plomo, polvo de chimenea, finos del retorno del sinter y fundente de caliza para la siguiente operación en el horno de cuba.

Las ventajas que este tipo de tostación ofrece son las siguientes:

- a) Impide que se tapen las rejillas con el plomo fundido, que es formado por el proceso de tostación.
- b) Mayor capacidad de tonelaje debido a la mejor permeabilidad de la carga.

Un gran problema que la sinterización presenta en los sulfuros de plomo es la reducción de los contenidos de azufre aproximadamente del 12% al 1%. Una alternativa viable para la problemática antes mencionada es la doble sinterización, la primera alimentación con sinter al 12% de azufre, se lleva a la máquina de sinterización a una velocidad rápida y con un encendido ligero, logrado esto se elimina el azufre y su contenido en un principio que era de 12% ahora es del 6%. Este primer sinter es triturado para exhibir los sulfuros, que todavía no han sido oxidados, inmediatamente se le agrega agua y al vaporizarse se forma una torta de sinter porosa. La reducción del azufre en la segunda etapa pasa del 6% al 1% aproximadamente, que originalmente es el contenido deseado en el calcinado final de la sinterización [10].

1.1.1.2 Fusión

La fusión es la siguiente etapa que se realiza, una vez concluida la tostación y se define como un proceso de concentración, en donde parte de las impurezas de la carga son reunidas para formar el producto de desecho denominado escoria y existe una alternativa muy viable que es por gravedad, para que se separe de la porción más pesada que es donde se encuentran todos los componentes metálicos.

La escoria es conformada por los óxidos de la carga, los que están en forma natural en el mineral así como los que se encuentran en la sílice (SiO_2) y los que han sido oxidados en el transcurso de la tostación del Fe_3O_4 . Además de la escoria existen otros productos del horno que son los componentes metálicos densos que forman la capa inferior en el fondo del hogar del horno y que también es extraída en estado líquido.

Existen dos tipos principales de fusión: la fusión por reducción y fusión por mata, a continuación se describirá cada una de ellas:

- a) **Fusión por reducción:** Este tipo de fusión tiene la característica de que los valores metálicos de la carga y los compuestos que en conjunto forman la escoria se encuentran como óxidos. Cualquier tipo de horno es ideal para realizar este tipo de fusión pero los más utilizados son el alto horno y el horno eléctrico.
- b) **Fusión de mata:** A diferencia de la primera fusión, aquí se forma la mata gracias a una combinación de los sulfuros líquidos de cobre, níquel, hierro y cobalto en una solución homogénea. La fusión de mata se puede llevar a cabo en diferentes hornos, entre los cuales se puede nombrar, al horno de reverbero, el horno de cuba, el horno eléctrico entre otros.

Los hornos de reverbero son utilizados para la fusión de mata de concentrados con la característica principal de que su granulometría sea fina y que se desee para una operación sencilla.

Los hornos de cuba para fusión reductora del plomo, en general son más pequeños o de una menor capacidad que los utilizados para la fusión de mata de cobre o níquel. La carga es llevada mediante carros de vaciado lateral a través de puertas que abren en la parte superior del tiro a cada lado del horno. Referente a la carga, el coque constituye del 10 al 14% en conjunto con el sinter de óxidos, los fundentes y los materiales de retorno; el monóxido que se forma al reaccionar el coque con el aire de las toberas dan origen a las condiciones reductoras en el interior del horno, para que se lleve a cabo la reducción del sinter de óxidos metálicos a la forma de metal impuro.

Los calcinados tostados de sulfuro de plomo, se funden a escoria y plomo metálico no refinado este es un proceso casi exclusivo de los hornos de cuba con chaquetas de agua, utilizando coque como combustible, La etapa previa de tostación-sinterización, acumula y elimina la mayor parte del azufre de la carga del horno que es formada por concentrados de sulfuros mezclados. Por las toberas del horno circula aire inyectado que facilita la oxidación del carbono del coque a CO y CO₂ a una temperatura de (1,440 °C). El CO formado junto con el carbono caliente proveniente del coque, reducen al óxido de plomo sinterizado a plomo metálico, el cual es fundido a dicha temperatura y es extraído por piqueta del fondo del crisol del horno [10].



En cuanto a los datos de operación del horno de cuba para el plomo, arroja datos muy favorables entre el 97 y el 99% de recuperación del plomo contenido en la carga lo que provoca que haya una tolerancia pequeña para realizar mejoras al proceso. Los hornos de cuba por sus porcentajes altos de recuperación antes mencionados, siguen siendo el método más utilizado para la reducción y la fusión en el procesamiento de los concentrados de sulfuro de plomo tostado y existen dos modelos distintos de hornos y ambos son muy utilizados, el primer tipo de horno es el que tiene la parte superior cerrada con las puertas laterales en el piso de carga y el otro tipo es el que tiene la parte superior abierta con la toma de chimenea en un nivel inferior en el piso de carga.

Han existido intentos de mejorar el diseño de algunos hornos con el objetivo de aumentar el rendimiento, pero todavía no han sido adoptados en forma general. El sangrado continuo favorece la reducción de cantidades de escoria y plomo, que son retenidas en el crisol del horno y además con esto se utilizan menores cantidades de coque en la carga para mantener fundidos los productos del horno.

El sinter con 40 a 50% de plomo con contenidos concentrados tostados, finos de sinter reciclados, así como polvos de chimenea y productos de retorno de la fundición, además

del fundente que sirve para la formación de escoria, se criba a tamaño aproximado de 1 ½ pulgadas y el material mayor se carga al horno junto con el coque, este es cribado a tamaño de más de 3/8 pulgada. El coque representa entre el 8 y el 14% de la carga.

El plomo líquido que se junta en el fondo del crisol del horno llega a tener hasta 5% de cobre en forma de mata, además de metales preciosos y se extrae por orificio de picada a una temperatura aproximada de (930 °C) a través de una piquera lateral de sifón, hacia un pozo de plomo que se encuentra situado al lado del horno. Si se da el caso de formación de espáis y mata serán sacados en conjunto con la escoria, al igual que el plomo líquido mediante un orificio de picada por el frente del horno. El espáis la mata y la escoria tienen la característica de ser insolubles unos en otros y son separados en capas líquidas. El espáis es un arseniuro de hierro, cobalto y níquel con una densidad específica de 6 mientras que la escoria es un silicato de hierro, cal, magnesia y alúmina con densidad específica de 3.6. El plomo que ha sido atrapado y la mayor parte de la mata y el espáis también son extraídos por orificios de picada en tanto que la escoria es mandada a un sedimentador pequeño.

A la escoria no se le puede deslechar todavía debido a que contiene cerca de un 16% de Zn y un 2% de Pb; se trata varias veces en fundiciones para llegar a recuperar algo de los valores mencionados antes de llevarla a su disposición final que es el tiradero. Como se mencionó anteriormente la carga es escoria fundida que proviene de un sedimentador que se mezcla a veces con escoria sólida y es tratada nuevamente. De la escoria tratada, se recuperan aproximadamente dos tercios del zinc, todo el plomo y finalmente se lleva a los tiraderos.

Con la temperatura de operación restringida del horno de cuba para el plomo, es necesario que la composición de la escoria sea la adecuada para que se funda y fluya fácilmente a los 1,150 °C para facilitar la separación buena del plomo, la mata y el espáis de la misma. Se han llegado a trabajar algunos hornos de cuba con aire enriquecido del orden de 2.5 a 5 % de oxígeno en las toberas y se han llegado a reportar datos de incrementos del 15 al 25% en los regímenes de fusión, con una reducción de coque hasta de un 10% [10].

1.1.1.3 Refinación a fuego

La refinación a fuego es la última etapa para diversos metales, pero antes de pasar a la etapa se definirá lo que es la refinación y se define como: La operación final en donde se separan y se recuperan las últimas cantidades que aún quedan de impurezas, una vez que los elementos constitutivos metálicos de valor han sido concentrados y separados en mayor parte de la gran cantidad de ganga asociado. El tipo de refinación a utilizar para la purificación del metal depende de dos factores: Las impurezas y las cantidades a separar, además de la impureza deseada del producto metálico refinado que se desee recuperar o no las impurezas como subproductos. Existen tres tipos diferentes de refinación: Refinación a fuego, electrolítica y la química, el objeto de estudio de este capítulo describirá a detalle la refinación a fuego a continuación.

En la refinación a fuego se refina 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%, este tipo de impurezas se eliminan por oxidación selectiva, agregando aire o agentes oxidantes al metal líquido crudo y las impurezas son separadas en forma de escorias de óxidos o de gases volátiles, ya que se oxidan antes que el metal.

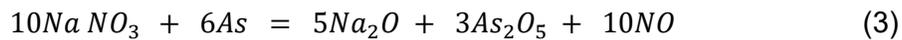
En cuanto al horno de plomo de cuba que es el producto de valor obtenido de dicho horno en conjunto con espáis y algo de mata, contiene todavía cantidades pequeñas de impurezas como lo son: Arsénico, antimonio, estaño, bismuto y cobre, y deben ser separadas antes de que le plomo llegue a su etapa final, con las características que sea blando y apto para venderse. Bastantes minerales de plomo contienen plata, un subproducto clasificado dentro de los metales preciosos que debe ser extraído.

La primera etapa de la refinación a fuego, comienza con la **formación de un dros** o segregación de las impurezas y se efectúa en pailas de hierro. Esta operación consta 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, en el horno de cuba se separen. Una vez efectuada la primera etapa, el plomo de horno de cuba que se encuentra cercano a una temperatura de 927 °C y es llevado a la planta para formar un dros que será vaciado en un pequeño horno o en pailas. Con la operación realizada el plomo baja su temperatura cerca de los 350 °C valor que se encuentra apenas por arriba del punto de fusión del plomo y algunas impurezas llegan a la superficie en donde se les aplica un rastrilleo y se extraen, manteniendo la temperatura constante. 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 para formar la mata y el espáis que son separados en dos capas, el plomo líquido se acumula en el fondo del horno y se extrae periódicamente por medio de piqueras para retornarlo a la paila. El espáis y la mata también se extraen por intervalos de tiempo y son llevados a la fundición de cobre, mientras que la escoria es regresada al horno de cuba, la temperatura de operación del horno es cerca de los 1,300 °C.

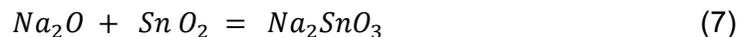
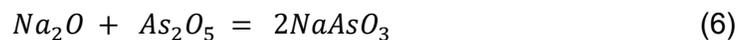
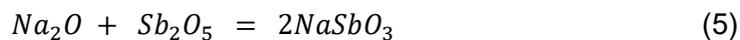
La etapa siguiente de la refinación a fuego es el **reblandecimiento** y consiste en que después de formado el dros, su objetivo es remover cerca del 1.5% restante de las impurezas, como arsénico, estaño y antimonio que aún se encuentran presentes en el plomo, posteriormente de la formación del dros. Las impurezas regresan al plomo duro y frágil, en lugar del blando y maleable, como es requerido en el mercado, puede utilizarse un procedimiento de oxidación selectiva para eliminar las impurezas antes mencionadas, ya que todas se oxidan más fácilmente que el mismo plomo, Es común que también haya cantidades de bismuto, pero como tiene una menor afinidad por el oxígeno no puede ser separado en esta etapa.

Puede llevarse a cabo de dos formas el reblandecimiento, como operación continua o intermitente. El reblandecimiento continuo del plomo, desarrolla un equilibrio entre el plomo líquido y la escoria líquida de óxido de plomo en el horno de reverbero cercano a los 800 °C, mientras que el plomo impuro procedente de las pailas es alimentado en un extremo del horno y se sopla aire para oxidar algo de plomo a óxido de plomo, El arsénico, el antimonio y el estaño tienen una oxidación rápida en el óxido de plomo y se mantienen dispersas en ésta.

La compañía St. Joe Minerals Corporation en la fundición Herculanum y la AMAX – Homestake en la fundición Buick, ambas usan un segundo método de reblandecimiento, llamado el proceso Harris. Este proceso es un método químico para separar las impurezas como son el antimonio, estaño, y arsénico y consiste en calentar el plomo un poco más arriba que su punto de fusión, inmediatamente se agrega una mezcla fundida que contiene hidróxido de sodio (NaOH) y un agente como puede ser el nitrato de sodio (NaNO₃). El proceso se realiza en la parte de arriba de las pailas, en una unidad portátil que tiene integrada una bomba y un tanque para el tratamiento químico, el tanque es sumergido en el plomo que hay en la paila y la bomba circula al plomo y lo rocía a través de la capa de sal fundida, hasta reblandecerse gracias a la oxidación de las impurezas que más tarde se convierten en sales de óxido y quedan en la capa de sal:



Por lo tanto



La desargentización del plomo, que es el paso siguiente una vez terminado el proceso Harris, a esta etapa también se le conoce como proceso Parkes y consiste en separar todo el oro presente aunque se encuentre en cantidades muy reducidas asociada a la plata que, como se sabe los metales preciosos no son impurezas indeseables, pero son de un alto interés como subproducto ya que su beneficio reditúa muy fuerte económicamente.

La etapa de desargentizado se realiza por lotes, en pailas de acero abiertas siendo la capacidad de cada una de ellas entre 60 y 135 toneladas y se encuentran en una posición tal, que pueden ser calentadas por debajo. El plomo suavizado es bombeado a la paila de desargentizado a una temperatura aproximada de 1,400 °C y el zinc que no se encuentra

saturado y que proviene de una operación anterior se revuelve con el plomo y saturándolo con zinc. La paila se encuentra a una temperatura promedio de 500 °C provocando que el zinc en exceso ya no sea soluble en el plomo, se mezcla con la plata y el oro, para darle forma de una costra saturada con todo el oro y la plata que la capa de zinc puede absorber.

Una cantidad de plata se conserva aún en el plomo y se divide al añadir y mezclar una cantidad de zinc en exceso mayor a la requerida. El plomo desargentado se trata para eliminar el zinc en exceso que queda en el plomo líquido en forma de solución.

El desargentado continuo se efectúa en una paila alta, cerrada y de hierro fundido, de tal forma que permita una temperatura promedio de 600 °C por la parte superior y por la parte de inferior, una temperatura cercana a su punto de fusión 318 °C de la aleación eutéctica de Plomo – Zinc, con 99.5% de Pb y 0.5% de Zn.

La parte superior de la paila se encuentra saturada de zinc líquido y el resto por plomo fundido, se alimenta plomo suavizado a una temperatura promedio de 650 °C y éste pasa por la capa de zinc para mezclarse con la capa de plomo que está por debajo. La separación del Zn (0.5 a 0.7%) se efectúa en el plomo desargentado para que pueda ser aceptado en el mercado. Puede ser llevada a cabo la separación de varias formas: por destilación al vacío y por condensación del zinc metálico, inyectando cloro a la masa fundida para que sea posible la formación de cloruro de zinc. La separación de zinc al vacío, es el proceso más reciente y su utilización ya es de forma generalizada y consiste en instalar un cabezal de vacío enfriado por agua dentro de la paila, esta se calienta a una temperatura aproximada de 593 °C, con un vacío bajo y a la temperatura mencionada el zinc es destilado en un lapso de 5 a 6 horas. El zinc destilado se encuentra en estado puro y puede disponerse de él inmediatamente otra vez en el proceso de desargentado. El contenido de zinc disminuye de 0.6% a 0.02%

El **desbimutizado** es el proceso final de la etapa de refinación a fuego, también conocido como proceso Kroll- Betterton y consiste en separar el bismuto del plomo desargentado y sin zinc. El principio de la separación del bismuto es muy similar al proceso Parkes de desargentado, debido a que las aleaciones bismuto-calcio y bismuto-magnesio que se forman resultan insolubles en el baño de plomo saturado con calcio y magnesio. En una paila a temperatura de 416 °C se forma una aleación de calcio-plomo (3 a 4% de Ca) con magnesio en trozos. La operación es repetida a una temperatura menor y similar al punto de fusión del plomo así se separa un segundo dross, si éstos en su contenido presentan al menos 20% de bismuto, serán tratados para recuperar el bismuto contenido en ellos, en caso contrario se utilizan nuevamente en operaciones sucesivas de desbimutizado de plomo hasta que el contenido de bismuto alcance mínimo el 20%.

El contenido final del plomo desbimutizado contendrá menos del 0.05% de bismuto, el calcio y magnesio residuales pueden ser separados inyectando vapor de agua o cloro en el baño, para formar óxidos o cloruros que serán separados por rastrilleo [10].

Para ejemplificar el proceso pirometalúrgico del plomo, a continuación se presenta un diagrama de la fundición del plomo cortesía de la empresa Peñoles.

FUNDICIÓN DE PLOMO Diagrama de Proceso

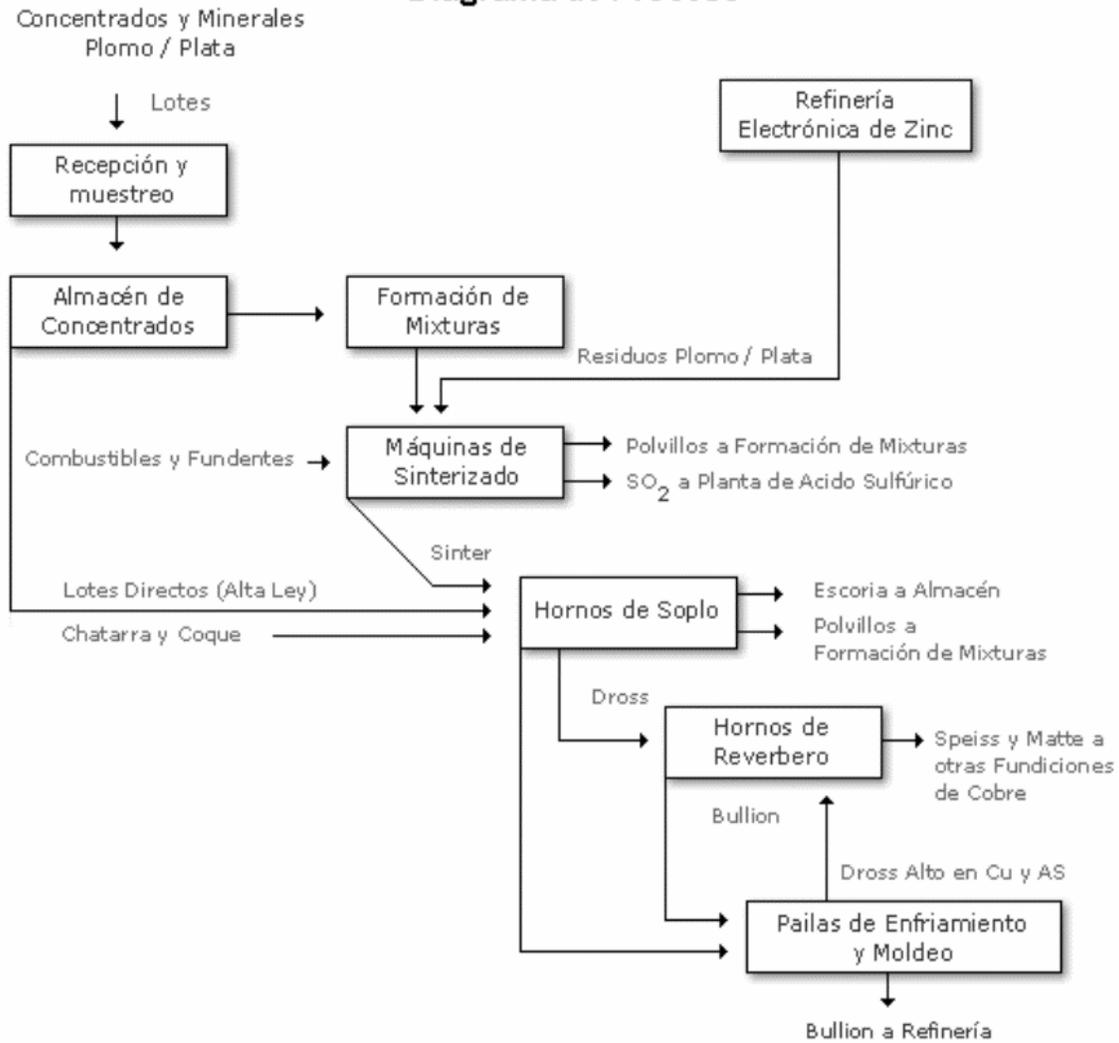


Diagrama 1. Del proceso pirometalúrgico del plomo cortesía de la empresa Peñoles [11].

1.2.2 Proceso Kivcet

El proceso Kivcet, se caracteriza por tener un alto grado de desarrollo, debido a los residuos de la hidrometalurgia del Zinc, obteniéndose aproximadamente 120,000 [T] de plomo recuperado como producto secundario de esta técnica. Alcanzado dicha producción en una instalación como la de *Trail* ubicada en Columbia Canadá así como otras de gran importancia ubicadas en Kazajstán y Cerdeña

El horno tradicional se divide en dos partes (*Zona oxidante* y *Zona reductora*) separadas por un tabique refrigerado. En la zona del quemador (quemadores), oxidante y reductora, se carga concentrado, residuos de plomo, fundentes y coque, que funden a 1400 [°C]. Aquí, se produce plomo y escoria cargada de óxido de este metal, oxidándose el Azufre a SO₂. Los gases resultantes de la combustión con oxígeno salen en esa misma zona hacia la chimenea, donde se enfrían y donde se les separa el polvo (hasta 15% de la carga), pasando por último, a la planta de ácido por su alto contenido de SO₂. El metal y la escoria fluyen, bajo el tabique, a la zona fuertemente reductora, en la que se trabaja como si estuviera en un horno eléctrico a 1350 [°C] y en la que se carga carbón sobre la escoria obteniéndose más Plomo por reducción a dicha temperatura. La escoria se descarga cuando contiene un 2% de Plomo. Si se quiere se puede volatilizar el Zinc a base de incrementar la carga de coque y alcanzar un temperatura conveniente. El Zinc se oxida a la salida del reactor, con aire recogiendo como oxido en los filtros; este oxido se procesa, posteriormente, en la hidrometalurgia del zinc.

El Plomo se cuela por un sifón hacia un antecrisol de separación de la mata y la escoria; esto se retira y se trata en un horno de volatilización, con carbón pulverizado, en el que se elimina todo el Zinc; posteriormente se granula. Este proceso se muestra en la Figura 2 [2].

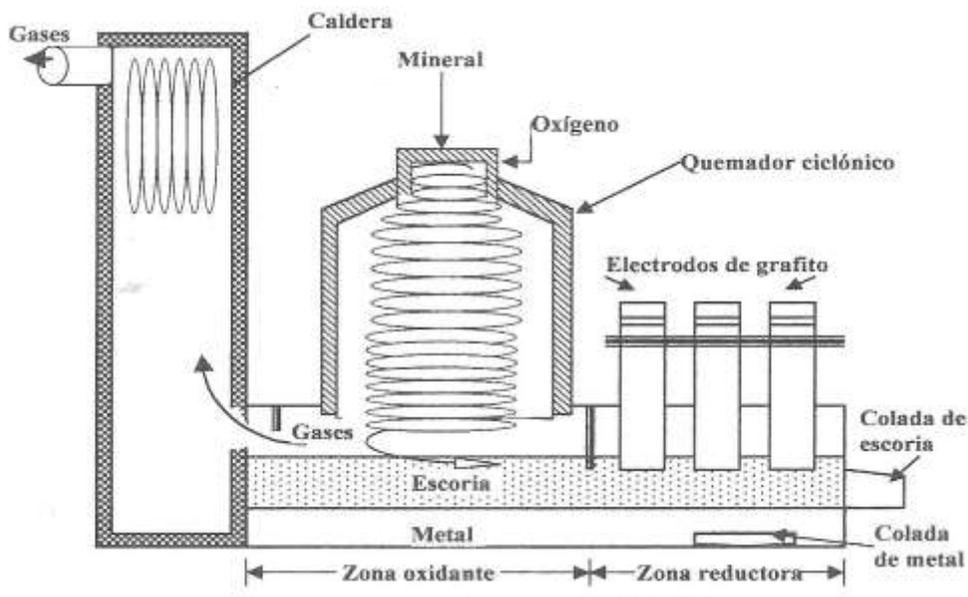


Figura 2. Horno Kivcet-Samim-Snamprogeltti (KSS) de Portovesme [2]

En resumen, la combustión con oxígeno de los concentrados de Plomo en suspensión, proporciona una masa fundida que se reduce en un baño calentado eléctricamente. El gas producto contiene de 50 a 80% del dióxido de Azufre, por último, este proceso es aplicable a minerales complejos que contienen Zinc, Plomo y Cobre [12].

Cabe destacar que el proceso Kivcet fue desarrollado en la Unión Soviética y los avances técnicos para el Plomo se han obtenido en Kazajstán y Cerdeña teniendo relación con la compañía canadiense Cominco.

Esta tecnología supone una reducción enorme de la contaminación, por Plomo y SO₂, en comparación con viejas instalaciones que tienen hornos de cuba, además facilita el tratamiento de productos residuales, así como la mejora en el beneficio de la explotación [2].

La ventaja de la tecnología Kivcet es que permite el tratamiento de concentrados de plomo-plata y antimonio-zinc. A diferencia de otros procesos como el QSL que no ha podido cumplir con las exigencias técnicas tanto de producción como ambientales, han sido un fracaso y por ende su utilización ha disminuido o hasta eliminado [13].

1.2.3 Proceso QSL

Este proceso, tuvo sus primeros inicios en el año de 1973, gracias a Queneau y Schuhmann, pero desarrollado en 1974 por Lurgi Chemi. Para el 2004 el proceso QSL contribuyó aproximadamente con el 8% de la producción de fundición primaria mundial (3540,000 toneladas por año) [13].

La función del proceso es llevar a cabo la reacción de fundición autógena de tostación de sulfuro de plomo y una reducción carbotérmica del subproducto de escoria de óxido de plomo, en un recipiente de reacción. En el proceso QSL, la fundición de plomo se realiza dentro de un baño de escoria – metal fundido, otro ejemplo de baño de fundición es el proceso Isasmelt / Ausmelt. [12]

La Figura 3 muestra un diagrama esquemático del proceso QSL. Se fundamenta en un recipiente delgado cilíndrico horizontal que se encuentra dividido mediante una pared de partición, donde se encuentran la zona de oxidación y de reducción. En la región de oxidación, los concentrados de partículas de plomo, residuos, fundentes y carbón forman en conjunto el material de carga que se alimenta en el baño fundido sin secar. El proceso gas consiste en un oxígeno de tipo industrial que se inyecta en la base del horno a través de los inyectores Savard – Lee, estos inyectores son resguardados por una cubierta de nitrógeno de los efectos de corrosión del PbO. Contrariamente a la zona de oxidación de los procesos tales como: Outokompu, KIVCET, Isasmelt / Ausmelt en donde el sulfuro se oxida por completo, en la zona de oxidación del QSL sólo se realiza una oxidación parcial donde se produce PbO, SO₂, y directamente el plomo metálico.

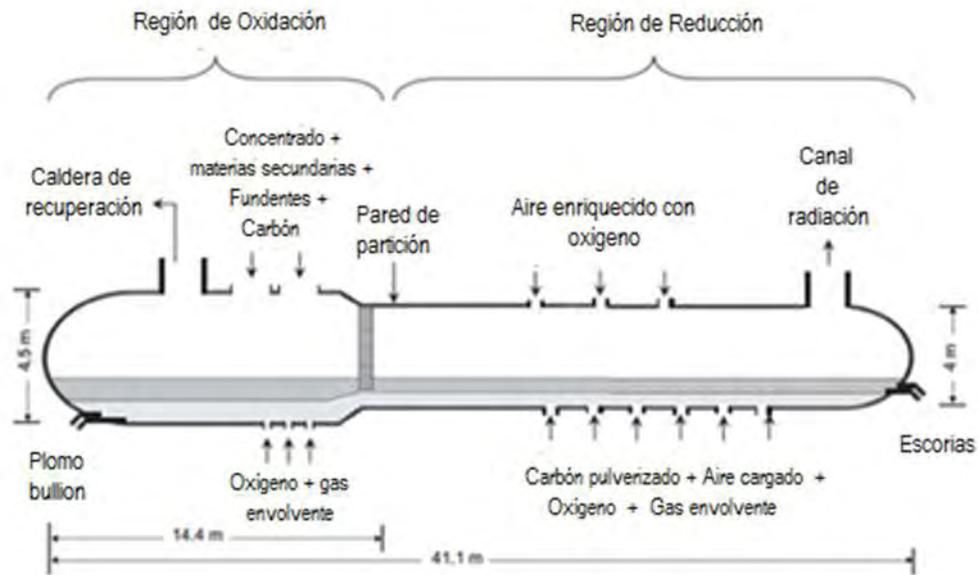
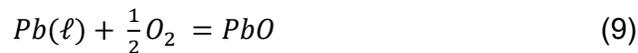


Figura 3 del proceso QSL, las dimensiones mostradas corresponden a los de Korea Zinc smelter [13].

El óxido de Plomo es producido por la oxidación del sulfuro de plomo



O por la oxidación directa del plomo en el baño fundido



El plomo metálico de forma similar se produce en la zona de oxidación, mediante las reacciones de los sulfuros de plomo restantes con el óxido y el sulfato quedando de la siguiente forma:



Debido a que el potencial de oxígeno en la zona de oxidación es muy elevado, el contenido de azufre en el plomo es muy bajo. La escoria que es producida por esta operación contiene cerca del 40% de plomo y ésta es reducida en la región de reducción del plomo.

El carbón pulverizado y el oxígeno son inyectados a través de la parte inferior del horno usando los inyectores Savard – Lee, ésta operación es desarrollada en la región de reducción. La combustión parcial del carbón desarrolla una atmósfera reductora que convierte al óxido

de plomo en la escoria del plomo metálico, la escoria producida termina con un contenido de plomo de menos del 5%.

La corriente de gas contiene una composición promedio de: 12 a 20% SO₂, 15% de CO₂, 15% la humedad de concentrado de 12 a 20% de O₂ y el resto lo conforma nitrógeno [13].

El proceso QSL presenta las siguientes características:

- a) No necesita el secado de la alimentación sólida,
- b) Maneja bajas emisiones
- c) Operación continua y cerrada
- d) Tratamiento de materiales sólidos con una extensa gama de composición.

1.3 Zinc (Zn)

La palabra Zinc proviene del alemán *Zink*, siendo éste elemento químico considerado esencial para la vida, es un metal abundante en la corteza terrestre ya que se encuentra en forma de sulfuro, carbonato o silicato. Posee un número atómico de 30 y está situado en el grupo 12 de la tabla periódica; por lo general se vincula con el Cadmio y el Magnesio por sus diversas aplicaciones en la industria tales como la fabricación de pilas eléctricas, además de la formación de aleaciones como en latón y galvanización del hierro y acero [14].

De lo anterior la durabilidad y reciclabilidad es lo que permiten al zinc ahorrar en recursos naturales y a potenciar la sustentabilidad [15].

1.3.1 Propiedades del Zn

El zinc presenta un color grisáceo azulado, además de una fractura cristalina de grano grueso, así como su dilatación térmica es la de más alto grado con respecto a todos los metales. Presenta una buena resistencia frente al oxígeno y las bases, pero una muy baja contra ácidos y sales [16].

A pesar de que el cinc posee una pequeña nobleza, presenta una magnífica resistencia a la corrosión atmosférica que es aprovechada en la protección del acero (*galvanizado*) y además posee bajos puntos de fusión (420 °C y de ebullición (907 °C) respectivamente [2].

El zinc, cuenta con propiedades físicas y químicas, que enseguida se mostrarán a detalle.

1.3.1.1 Propiedades físicas del Zn

Las propiedades físicas del Zn, se resumen en la siguiente tabla.

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>
<i>Punto de fusión</i>	°C	20 °C: 419,15
<i>Punto de ebullición (1 atm)</i>	°C	907
<i>Densidad (25 C)</i>	<i>g. cm</i>	7,14
<i>Densidad (419,5 C; sólido)</i>	<i>g. cm</i>	6,83
<i>Densidad (419,5 C; líquido)</i>	<i>g. cm</i>	6,62
<i>Densidad (800 C; líquido)</i>	<i>g. cm</i>	6,25
<i>Calor de fusión (419,5 C)</i>	<i>J. mol</i>	7384,76
<i>Calor de vaporización (907 C)</i>	<i>J. mol</i>	114.767,12
<i>Capacidad calorífica (sólido)</i>	<i>J. mol</i>	$C_p = 22,4 + 10,05 \cdot 10^{-3}$
	<i>J. mol</i>	$C_p = 31,40$
<i>Capacidad calorífica gas</i>	<i>J · mol⁻¹</i>	$C_p = 20,80$
<i>Conductividad térmica (18 C; sólido)</i>	<i>W · m⁻¹ · K⁻¹</i>	113
<i>Conductividad térmica (419,5 C; sólido)</i>	<i>W · m⁻¹ · K⁻¹</i>	96
<i>Conductividad térmica (419,5 C; líquido)</i>	<i>W · m⁻¹ · K⁻¹</i>	61
<i>Conductividad térmica (750 C; líquido)</i>	<i>W · m⁻¹ · K⁻¹</i>	57
<i>Resistividad eléctrica (0-100 C)</i>	<i>μΩ. cm</i>	$\rho = 5,46 (1 + 0,0042 T)$

Tabla IV Propiedades físicas del Zn [2].

1.3.1.2 Propiedades químicas del Zn

En presencia de factores como el aire húmedo y el CO₂ se produce un carbonato básico hidratado que se adhiere con gran fuerza al metal base, facilitando así su pasivación. Además como se habló anteriormente el zinc presenta una baja resistencia frente a los ácidos lo que conlleva a que se disuelve fácilmente en la mayoría de éstos.

El zinc se utiliza en forma de polvo o gránulos para llevar a cabo la precipitación, esto se debe a que es un metal reductor de otros más nobles (Cu, Cd) [2].

Propiedad	Unidad	Valor
<i>Sistema periódico</i>		Grupo II B
<i>Número atómico</i>		30
<i>Configuración electrónica</i>		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ²
<i>Valencias</i>		2
<i>Peso atómico</i>		65,37
<i>Radio atómico</i>	<i>nm</i>	1,38
<i>Isotopos</i>		64,66,67,68 y 70
<i>Radio iónico (Zn⁺²)</i>	<i>nm</i>	7,5
<i>Equivalente electroquímico</i>	<i>g · A⁻¹ · h⁻¹</i>	
<i>Electronegatividad</i>		1.6

Tabla V Propiedades químicas del Zn [16]

1.3.2 Diferentes usos del Zn

El Zinc ocupa el puesto número 23 como elemento más abundante en la corteza terrestre y es de gran importancia dentro de la industria, ya sea para la fabricación de innumerables piezas metálicas y su recubrimiento, hasta el uso farmacéutico, donde dicho elemento se ha convertido a través de los años, en un material esencial para la vida del hombre [17].

La aplicación fundamental del zinc (cerca del 50% del consumo anual de la producción) se encuentra en el galvanizado del acero, su función es la protección a la corrosión, la cual es muy efectiva incluso en casos cuando se cuartea el recubrimiento, ya que éste ejerce la función como ánodo de sacrificio.

Además, es usado en la industria aeroespacial para la elaboración de misiles, cápsulas espaciales y computadoras portátiles debido a su máximo rendimiento por unidad de peso.

En la metalurgia se utiliza para la eliminación de la plata del plomo y en los metales preciosos (oro, plata y platino) [18].

Cabe mencionar que además de los usos mencionados anteriormente, existen otros compuestos del zinc que forman parte de una gama de aplicaciones en las diferentes actividades del hombre como son:

- El *óxido de zinc* o conocido como *blanco de zinc* se emplean desde hace varios años en la fabricación de pinturas
- El *cloruro de zinc* se emplea en la conservación de la madera
- El *sulfato de zinc* en tintorería y medicinas [19].

1.3.3 Producción y precios del Zn

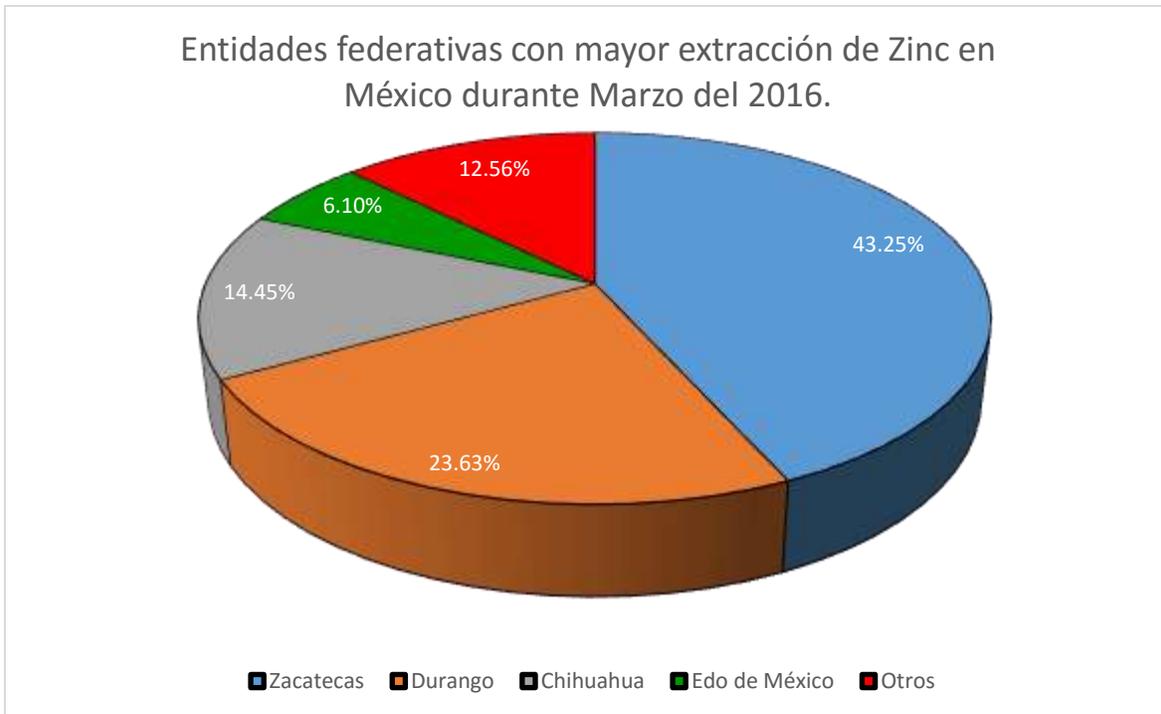
La producción mundial de zinc en el 2008 se estimó en más de 11,6 millones de toneladas, siendo el doble que se produjo en 1995. El aumento de la producción de este metal desde el año 2002 es del 26%. China es el mayor productor mundial con más del 25% de la producción mundial y además de ser el principal consumidor y refinador con casi el 30% de la producción mundial.

China consume más zinc que los EE.UU., Japón, India, Alemania, Italia y Bélgica juntas. Este país es un importador neto de zinc, el cual es utilizado para cubrir las necesidades productivas de automóviles, lavadoras e industria farmacéutica [20].

Las minas de zinc están distribuidas en el mundo de la siguiente manera: China (27%), Australia (12%), Perú (12%), EE.UU. (7%), Canadá (5%) y México (4%). Los primeros tres países China, Australia y Perú son los productores de más del 50% de la producción mundial [1.20]. Cabe señalar que México fue colocado en el sexto lugar a nivel mundial en la producción de zinc, sólo por debajo de los países mencionados anteriormente [6].

La producción minera nacional de zinc alcanzó en el año 2012, un volumen de 500,100 Toneladas, lo que representa un incremento del 11.6% con respecto al año anterior; por su parte la mina Peñasquito también logró resultados positivos en la producción de dicho metal, alcanzando un incremento de 15.5% en relación al volumen del año anterior [7].

La gráfica 2 permite identificar las principales entidades de la república mexicana con mayor producción de zinc en el mes de Marzo de 2016.



Gráfica 2 Entidades federativas con mayor extracción de zinc en México, durante Marzo del 2016 [8].

En la Figura 4 se observan los precios mínimos, promedios y máximos anuales del Zinc, en color verde naranja y rojo, siendo el verde para los valores máximos, el rojo para los valores mínimos y el naranja para los valores promedio; en donde a partir del período comprendido del 2005 al 2006 el máximo valor alcanzado fue de 2.0951 USD/lb, no obstante se presenta la crisis de los metales que comprende el periodo del 2007 al 2009; mostrando una caída monetaria de 0.4717 USD/lb; sin embargo comienza un incremento en sus precios promedio de 0.7521 USD/lb con un comportamiento fluctuante en sus valores máximo de 1.2707 USD/Lb mínimo de 0.6576 USD/lb y promedio de 0.9261 USD/lb a la fecha del año 2016.

Los precios del Zinc, muestran una tendencia a incrementarse como consecuencia de la crisis de los metales en el año 2007, no obstante su demanda ha ido en aumento en su principal utilización que es el galvanizado del acero ocupándose hasta el 50% de la producción anual [8].



Figura 4. Muestra el comportamiento del precio del zinc (mínimo, promedio y máximo anuales) en USD/lb en el periodo del 2004 al 2016 [9].

1.4 Procesos convencionales para la obtención del Zn

Aproximadamente el 85% de la producción mundial de Zn se realiza por vía hidrometalúrgica convencional, (**proceso electrolítico**) además existen diversos procesos que llevan a la obtención del mismo como son: los procesos de reducción térmica, procesos de retortas horizontales y verticales, proceso electro térmico, proceso ISF y el proceso electrolítico que actualmente es el más usado y el de mayor importancia.

En estos últimos años, diversas plantas que operaban aplicando los procesos anteriormente citado, se encuentran paradas y en un futuro cercano no se piensan construir nuevas instalaciones utilizando estas tecnologías. Por esta razón se describe a mayor detalle el proceso electrolítico a continuación [2].

1.4.1 Historia del proceso electrolítico

En 1881 se realizó la primera patente vía sulfato, pero no tuvo el éxito requerido por tal razón no se hizo aplicación industrial. En el periodo que comprende de 1910 a 1915 hubo otro intento pero a diferencia del primero este fue por vía cloruro, mediante la utilización de cátodos de hierro y ánodos de carbono. Se obtenía gas, cloro y cinc pero nuevamente el proceso no se desarrolló a gran escala por la existencia de problemas corrosivos y a una electrodeposición deficiente.

Se confirmó que el problema fundamental estaba en obtener una disolución pura. Como se sabe el zinc es más electronegativo que el hidrógeno y para depositarlo es necesario que la disolución no contenga impurezas como: As, Sb, Co y Ge. La Anaconda situada en Montana (USA) fue la primera planta comercial contaba con una capacidad de 25 Ton/día, en 1915, para el año de 1916 también se construyeron plantas pero de una mayor capacidad que la anaconda, en Great Falls (Montana) y Trail British Columbia (Canadá). Desde entonces el proceso creció sobrepasando a la capacidad actual hasta en un 80% de la producción en el mundo [2].

1.4.2 Proceso electrolítico

Como se menciona anteriormente hubo diferentes intentos para lograr un proceso viable y fue hasta el año de 1917 cuando se logró desarrollar comercialmente, su éxito fue tal que en la actualidad produce más tres cuartas partes de la producción mundial y esto es en gran parte debido a: Las mejoras operativas, al estudio profundo de sus bases, a los avances en ingeniería, a los procesos de control y a los análisis aplicados durante los últimos años.

Las instalaciones de gran capacidad de zinc electrolítico, llegan a producir entre 250,000 y 300,000 Toneladas por año, con un pureza de 99.995 [2].

1.4.2.1 Etapas del proceso electrolítico

A continuación se describe cada una de las etapas que conforman este proceso electrolítico:

1.4.2.2 Recepción y almacenamiento de concentrados

La materia prima fundamental en la fábrica de zinc está compuesta por los concentrados de sulfuro, que provienen de diversos lugares mineros. Además de recibir los concentrados sulfurados de zinc también se recibe el ZnO conocido como calcina. [21].

1.4.2.3 Tostación y depuración de gases

En esta etapa el concentrado recibe una tostación con aire, por medio de un horno del tipo lecho fluidizado formándose la denominada calcine (ZnO) y el dióxido de azufre (SO₂), más tarde cambia a ácido sulfúrico (H₂SO₄), el gas una vez que ha sido enfriado y purificado sale de los hornos de tostación. De igual modo se origina vapor de agua, que se utiliza en

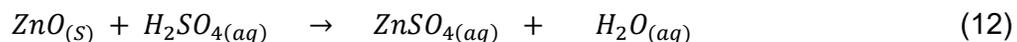
la autogeneración de energía eléctrica, también como fuente calorífica en otras etapas como la lixiviación y purificación. [19] El calcinado contiene aproximadamente 90 % de zinc como ZnO y 10 % como ferritas de zinc [21].

1.4.2.4 Plantas de ácido sulfúrico

El SO₂ se encuentra contenido en la corriente de gas impuro, originado desde el horno de tostación, se modifica primeramente en trióxido de azufre (SO₃), por la reacción con el oxígeno en la torre llamada de catálisis. Más tarde en la torre de absorción intermedia el SO₃ resultante se absorbe en ácido sulfúrico con concentración del 99%, transformándose en H₂SO₄ concentrado idóneo para todo tipo de industrias, ya que las instalaciones están proporcionadas de un sistema de depuración de gases que permite la eliminación del mercurio, antes de su entrada a la planta de ácido [20].

1.4.2.5 Lixiviación de Óxido de Zinc (ZnO)

En el proceso de lixiviación la calcine es producida durante la tostación este se disuelve para producir una solución acuosa impura quedando la reacción de lixiviación:



La lixiviación se realiza en distintas etapas para favorecer la máxima recuperación del zinc reduciendo la contaminación por hierro de la solución lixiviada. El zinc junto con otros metales contenidos en la calcine se disuelven en ácido sulfúrico diluido (H₂SO₄) en dos etapas de lixiviación: Lixiviación neutra y lixiviación ácida.

a) Lixiviación neutra

En esta etapa se disuelve la mayor parte de la calcine, excepto las ferritas de zinc (FeO) contenida en ella. Mediante la utilización de espesadores se lleva a cabo una separación de los sólidos no disueltos en la disolución del ZnSO₄. Más tarde la disolución clarificada es enviada a la etapa de purificación en tanto los sólidos no disueltos son enviados a la etapa de lixiviación ácida.

b) Lixiviación ácida

Esta etapa se realiza a una temperatura cercana al punto de ebullición. Así todos los metales son disueltos exceptuando los que con forman compuestos en medio ácido, como el Pb, Ca y el S. La disolución obtenida es sometida a un proceso de hidrólisis, en el que se forma un sulfato básico de hierro insoluble llamado jarosita, que uniéndose con los otros metales no disueltos representan el residuo final del proceso [21].

1.4.2.6 Purificación de la solución

Una vez ocurrida la lixiviación, la disolución acuosa se purifica con el objetivo de eliminar las impurezas perjudiciales en la extracción electrolítica. La purificación de la solución también se emplea en la cementación, en un proceso que consta de tres etapas con el objetivo de eliminar elementos nocivos. Esta se ve mejorada por la adición de polvo de zinc u óxido de antimonio o de arsénico.

Para que la cementación del polvo de zinc sea eficiente el pH de la solución debe estar por lo general con un valor de 4. En promedio una refinería recicla entre 1% y 7% del zinc producido como polvo de zinc, para llevar a cabo la purificación.

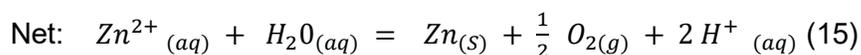
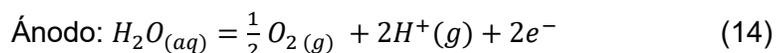
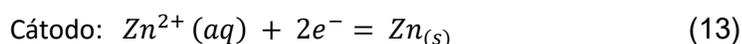
En la primera etapa de purificación de la solución, el cobre se elimina mediante la adición de polvo de zinc, los residuos sólidos son filtrados y posteriormente se venden a las fundiciones de cobre [22].

En la segunda etapa de purificación, el Níquel y el Cobalto se extraen de la solución del polvo, por si misma no puede eliminar estos elementos, para agilizar este paso se emplean aceleradores como el óxido de Antimonio o óxido de Arsénico. Además se requiere de una pequeña cantidad de sulfato de cobre (CuSO_4) para eliminar en su totalidad el Cobalto de la solución [21].

En la tercera y última etapa se elimina el Cadmio de la solución. El Cadmio puede ser eliminado utilizando un lecho fluidizado de polvo de zinc. Los productos resultantes de la última etapa, de la solución de purificación son capaces de realizar la extracción electrolítica (**electro obtención**) llamada alimentación neutra o electrolito avanzado, una torta >80% de Cd puede ser vendida como subproducto. La alimentación neutra poseerá una composición del orden de 160 g/L de Zn con concentraciones de impurezas metálicas dañinas significativamente menores a 1 mg/L [22].

1.4.2.7 Electro obtención de Zinc

El zinc es recuperado de la solución por medio de extracción electrolítica como cátodo metálico sólido. La solución purificada o alimentación neutra, es mezclada con el electrolito gastado para elaborar el electrolito comercial que se introduce en las celdas de electrolisis. Una corriente continua se suministra a las células. Por lo general la corriente produce zinc metálico, gas en el cátodo y oxígeno en el ánodo:



La electrodeposición del zinc es compleja debido a su termodinámica. El potencial de reducción estándar es más bajo, comparado con el potencial en el cual evoluciona el gas de hidrógeno. Así mismo, el control de la cinética es usado para reducir la velocidad de desprendimiento de hidrógeno en el cátodo permitiendo con esto al zinc depositarse con mayor facilidad.

La gran mayoría de los elementos metálicos, se depositarán en el zinc preferentemente. Si los elementos tienen sobre tensiones menores de hidrógeno más que el zinc, implica un aumento en la probabilidad de la evolución de hidrógeno, razón principal por la que, la purificación de la solución es una etapa crítica antes de la extracción electrolítica de zinc. Inclusive, realizando la purificación de las impurezas menores a (1 mg/L) entran al tankhouse (**casa de tanques**). Las impurezas se depositan con anomalías en el cátodo de zinc, así las irregularidades pueden convertirse en sitios en donde el hidrógeno se produce con mayor facilidad.

Aditivos orgánicos como la goma arábiga, son añadidos al electrolito para aumentar la calidad del depósito en el cátodo y así disminuir las formaciones dendríticas, aunque pocos aditivos llevan a la formación de estas. El exceso de aditivos provoca cambios en la densidad de corriente / relación de potencial (**ejemplo la polarización**) que en consecuencia lleva a una mayor evolución de hidrógeno, por estas circunstancias se debe contemplar la cantidad correcta de aditivos.

El zinc es depositado en los espacios en blanco de aluminio y es cosechado periódicamente. La duración de la deposición de zinc se encuentra limitada a un tiempo entre 24 y 72 horas, instante en el que los cátodos de zinc se cosechan. Después de cosechar los espacios en blanco de aluminio se reinsertan en la célula para permitir que una mayor cantidad de zinc se deposite. Mientras que el aluminio tiene una resistencia aceptable a la corrosión, que es provocada por iones fluoruro y en consecuencia a la adherencia de zinc en los espacios en blanco madre (**pegatinas**).

Para reducir estas pegatinas, diversas plantas utilizan el cepillado de aluminio para minimizar las adherencias. Los cátodos de aluminio tienen una vida útil promedio de 1 a 2 años, Los ánodos de plomo – plata son utilizados en la extracción electrolítica de zinc, este ánodo es más resistente a la corrosión que el plomo puro, su contenido de plata es de 0.5 – 1.0%. Los ánodos de plomo continuarán su corrosión e inmediatamente se electro depositan en el electrolito del cátodo. Por esa razón el plomo es una de las impurezas principales en el zinc por electro deposición. Para que se puedan reducir la corrosión de plomo de altas concentraciones se emplean (5 g/L) de Mn en el electrolito. La electrodeposición de Manganeseo en el ánodo como MnO_2 impide la corrosión de plomo. Con el tiempo. El MnO_2 y la superficie de óxido de plomo, se descascan formando un lodo en el fondo de la celda. Este se recicla en el circuito de lixiviación y el MnO_2 es utilizado como un oxidante.

La cantidad de plomo en el electrolito es controlada además por la adición de Estroncio o de Carbonato de Bario ($BaCO_3$). Las sales mencionadas anteriormente se disuelven con

facilidad en el electrolito y forman una doble sal de sulfato de plomo ($PbSO_4$) disminuyendo así su concentración [22].

1.4.2.8 Fundición y Colada

Las láminas de zinc producidas por electrólisis son fundidas en hornos de inducción eléctrica. Una vez fundido el zinc, se envía a las máquinas de colada con el objetivo de producir las diversas formas comerciales de lingote que requiere el mercado.

Todos los hornos se encuentran conectados a un sistema de depuración de gases para eliminar el polvo que éstos contienen antes de emitirse a la atmósfera.

Su actividad consiste en la tostación de concentrados de zinc (sulfuro de zinc), obteniendo como productos finales óxido de zinc (calcina) y anhídrido sulfuroso líquido [21].

Por último, para ejemplificar cada una de las etapas anteriormente mencionadas se muestra un diagrama del proceso electrolítico.

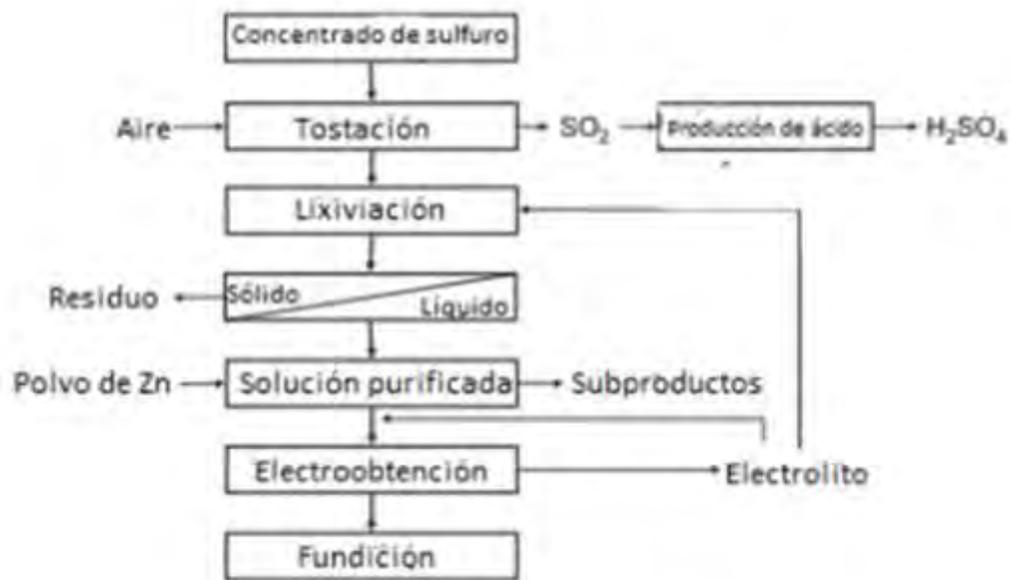


Diagrama 2. Diagrama de flujo del proceso electrolítico de zinc convencional [22].

CAPÍTULO II

ANÁLISIS FUNDAMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN TANTO DE SULFUROS COMO DE ÓXIDOS

2.1 Definición de lixiviación

La extracción hidrometalúrgica, llamada también lixiviación se realiza mediante la utilización de un agente químico acuoso, para separar los valores metálicos de un mineral o de un concentrado y a su vez dejar el material de desecho como un residuo insoluble, que más tarde será desechado.

Los metales se dividen en metales reactivos: Como el Zn, Mg, Ti entre otros y no reactivos: Como el Pb, Ni, Cu y otros.

La Lixiviación de los metales reactivos se lleva a cabo por distintas razones específicas; además de la gran importancia de que el sólido debe estar en forma de compuesto sumamente soluble. Las condiciones de diversos casos que existen, provocan que sea demasiado costoso y hasta impráctico el tratamiento por la vía pirometalúrgica y comprenden las siguientes cuatro situaciones que siguen [23].

En la primera se tiene un concentrado tostado con diversas impurezas perjudiciales, que pueden ser diluidas en su mayoría en la solución preñada junto con el metal primordial. La segunda se presenta en minerales y concentrados que contienen muy baja ley y con menos del 1% del metal primordial. La tercera acontece, cuando los óxidos metálicos con ley promedio alta no se prestan para que puedan ser reducidos a metal con ayuda de los hornos, utilizando carbón como agente reductor. En la cuarta y última de las situaciones el óxido metálico puede tener un punto de fusión demasiado alto para que sea posible su procesamiento en el horno.

Respecto a los agentes lixiviantes, pueden ser ácidos o básicos siendo el ácido sulfúrico el más usado comúnmente. Las soluciones básicas en promedio son de hidróxido de sodio o de carbonato de sodio. El ácido sulfúrico se utiliza para la mayoría de los óxidos y sulfatos metálicos pero no es posible utilizarlo en los sulfuros por lo cual se requiere de una tostación previa. Este ácido es un disolvente eficaz para los concentrados complejos y también para los minerales que contengan una ley baja y una ley alta [10].

2.2 Sistemas de lixiviación

Generalmente se presentan diferentes sistemas de operación en la práctica industrial de la lixiviación, que son seleccionados mediante factores técnicos y económicos en el análisis de un proyecto, algunos criterios son los siguientes: [23]

- a) Ley de la especie de interés a recuperar
- b) Reservas de mineral
- c) Caracterización geológica y mineralogía
- d) Comportamiento metalúrgico
- e) Capacidad de procesamiento
- f) Costos de operación y de capital
- g) Rentabilidad económica

Los métodos de lixiviación pueden ser clasificados de la siguiente manera:

Lixiviación de lechos fijos:

- a) In situ, in place
- b) En bateas o percolación
- c) En terreros
- d) En pilas

Lixiviación de pulpas:

- a) Por agitación
- b) Por autoclaves

A continuación la tabla VI resume los diversos métodos de lixiviación de minerales de acuerdo a su rango de aplicación y resultados [23].

Rango de aplicación y resultados	Métodos de Lixiviación			
	En terreros	En Pilas	Percolación	Agitación
<i>Ley del mineral</i>	Baja ley	Baja-media	Media-alta	Alta ley
<i>Tonelaje</i>	Grande	Grande a mediano	Amplio rango	Amplio rango
<i>Inversión</i>	Mínima	Media	Media a alta	Alta
<i>Granulometría</i>	Tamaño de mina	Trituración gruesa	Trituración media	Molienda húmeda
<i>Recuperaciones típicas</i>	40 a 50%	50 a 70%	70-80%	80-90%
<i>Tiempo de tratamiento</i>	Varios años	Varias semanas	Varios días	Horas
<i>Calidad de soluciones</i>	Diluidas (1-2gpl Cu)	Diluidas (1-6 gpl Cu)	Concentradas (20-40 gplCu)	Medianas (5-15gpl Cu)
<i>Problemas principales en su aplicación</i>	Recuperación incompleta	Recuperación incompleta	Bloqueo por finos	Molienda
	Reprecipitación de Fe y Cu	Requiere de grandes áreas	Requiere de más inversión	Lavado en contracorriente
	Canalizaciones	Canalizaciones	Manejo de materiales	Tanque de relaves
	Evaporación	Reprecipitaciones	Necesidad de mayor control de planta	Inversión muy alta
	Pérdidas de soluciones	Evaporación		Control de la planta más sofisticado
	Soluciones muy diluidas			

Tabla VI. Resumen de los diversos métodos de lixiviación de minerales de acuerdo a su rango de aplicación.

2.2.1 Métodos de lixiviación por lechos fijos

Enseguida se describe cada uno de los diferentes métodos que conforman la clasificación de lechos fijos.

2.2.1.1 Lixiviación IN SITU – In place

La lixiviación In Place hace énfasis a la lixiviación de residuos fragmentados, dejados en minas abandonadas, en tanto que la lixiviación In Situ hace mención a la aplicación de soluciones directamente a un cuerpo mineralizado.

Generalmente, las operaciones actualmente son de un gran interés debido a sus bajos costos de inversión y operación que se requieren y que hacen posible poder recuperar los valores metálicos que de otra forma no podrían ser extraídos. Los costos bajos son resultado de evitar o de disminuir los costos de la extracción minera, el transporte del mineral a la planta y de los desechos finales del proceso y la construcción de una planta de lixiviación. Por lo general la recuperación es relativamente baja (<50%).

Dependiendo de la zona que se desee lixiviar, puede ser subterránea o superficial, se distinguen 3 diferentes tipos de lixiviación In situ, lo anterior se puede observar en la figura 5 [23].

Tipo I: Trata la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados y que se encuentran situados cerca de la superficie, sobre el nivel de aguas subterráneas. Puede utilizarse en mina en desuso o que hayan sido fracturadas hidráulicamente o con explosivos.

Tipo II: Son lixiviaciones IN SITU empleadas en yacimientos situados a una profundidad bajo el nivel de aguas subterráneas, en promedio entre 300 y 500 metros de profundidad. Los depósitos son fracturados en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.

Tipo III: Es aplicable a depósitos con una profundidad mayor a 500 metros, bajo el nivel de aguas subterráneas.

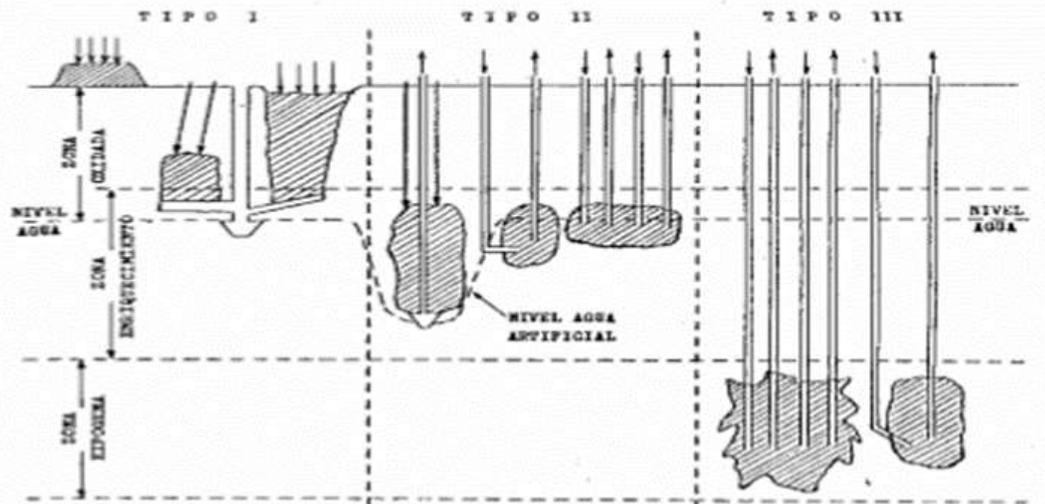


Figura 5. Sistemas de minería de soluciones [23].

2.2.1.2 Lixiviación en bateas (por percolación)

Este método consiste en tomar un lecho de mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque. En la figura 6 se observa un equipo empleado en la lixiviación en bateas.

Los minerales tratados por este método deben tener contenidos metálicos relativamente altos o muy altos, para que el mineral pueda ser lixiviado en un período razonable entre 3 y 14 días aproximadamente y en trozos de tamaño mediano y con tonelajes idóneos de mineral percolable en el yacimiento que permita liquidar la mayor inversión inicial que se requiere en este tipo de procesos. En la actualidad esta tecnología se encuentra en desuso ya que estos minerales se agotaron [23].

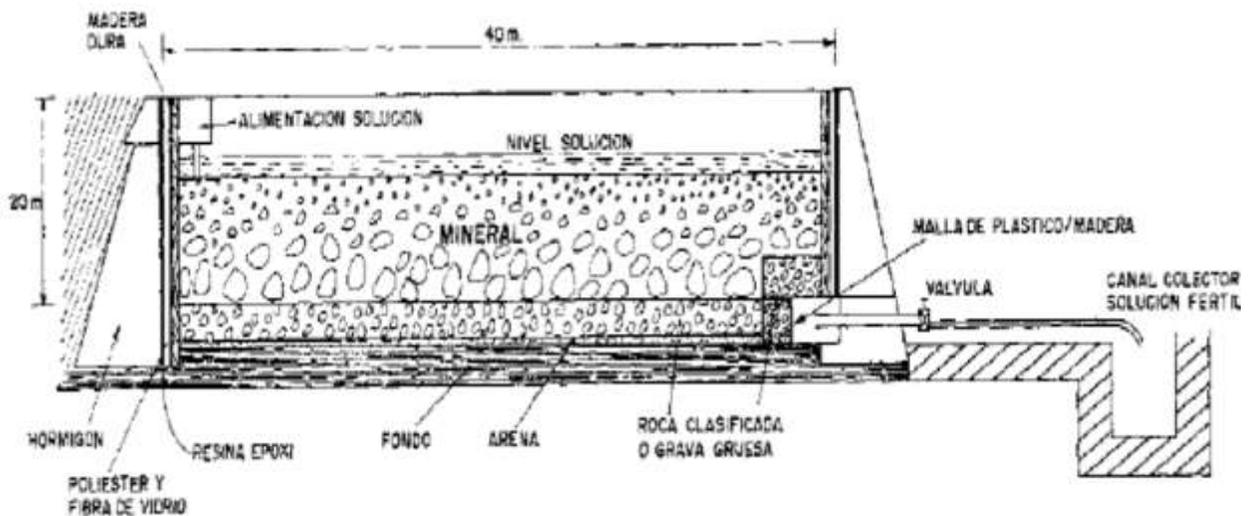


Figura 6. Lixiviación por medio de estanques [23]

2.2.1.3 Lixiviación por terreros (Dump leaching)

Este método consiste en lixiviar lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que dado sus bajas leyes (como el caso de $<0.4\%$ Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales. Este material es depositado sobre superficies poco permeables, por lo cual las soluciones percolan a través del lecho por causas gravitatorias. Normalmente, son de dimensiones grandes, por lo cual se requiere relativamente de poca inversión, siendo considerado un proceso económico de operar; sin embargo, la recuperación del material es baja y necesita de tiempos prolongados para extraer la mayor cantidad de metal posible. Cabe mencionar que para esto, las soluciones suelen alimentarse generalmente por aspersión.

Por lo regular, este tipo de lixiviación se considera una operación de bajo rendimiento y costo mínimo en comparación a otros métodos como se mencionó anteriormente, esto se debe a diferentes parámetros que se emplean para poder llevar a cabo este tipo de operación, entre los cuales se puede mencionar [23] :

- Dimensiones de algunas rocas que sobrepasan un metro de diámetro.
- Baja penetración de aire al interior del terrero.
- Compactación de la superficie del suelo por el uso de maquinaria pesada.
- Elevada canalización de la solución favorecida por la condición heterogénea del material de las bateas.
- Formación de precipitados y baja permeabilidad del lecho.

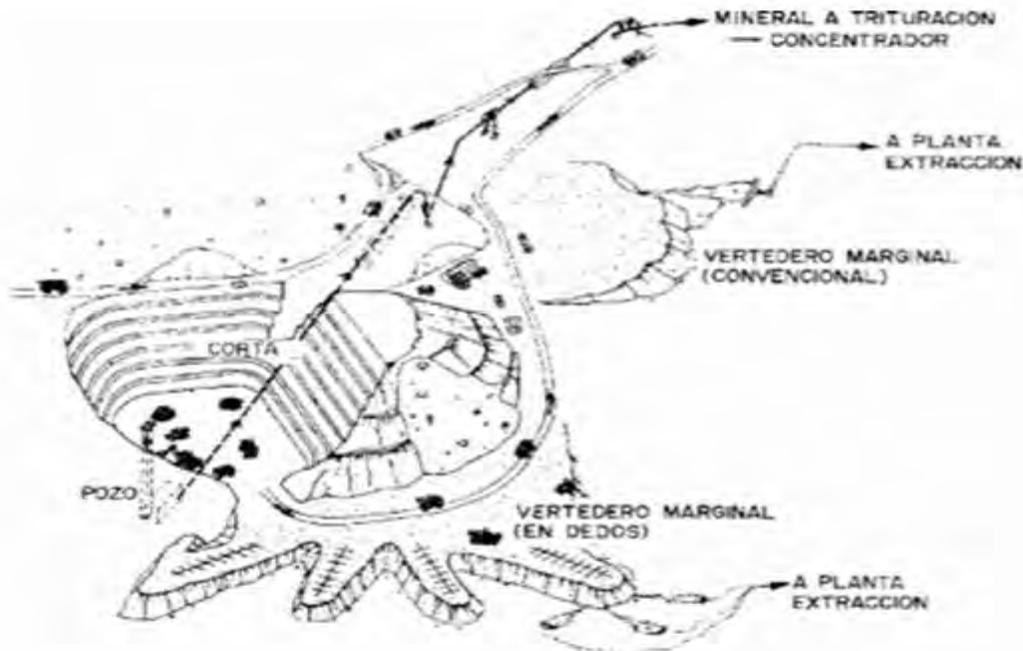


Figura 7. Lixiviación en vertederos o montones [23].

2.2.1.4 Lixiviación en pilas (Heap leaching)

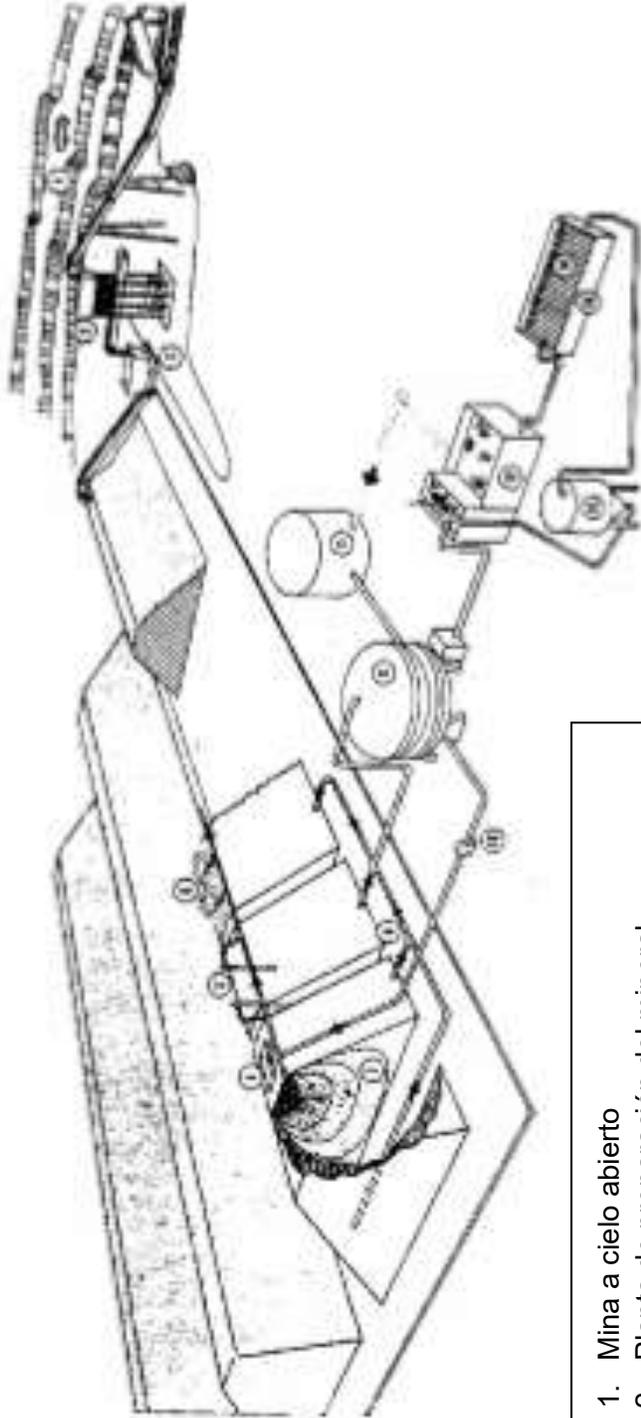
El esquema del proceso de manera general se puede observar en la Figura 8. El mineral que proviene de la explotación, a cielo abierto o de manera subterránea debe tener una pequeña preparación mecánica en la planta de trituración para obtener una granulometría adecuada que posibilite un buen coeficiente de permeabilidad.

Una vez que el mineral ha sido preparado, se coloca en montones de sección trapezoidal y altura calculada para continuar posteriormente con el riego, con la ayuda de la solución lixivante. Después de percolar a través de toda la pila, se acumulan los líquidos enriquecidos (solución rica) que se transportan a la planta de proceso de recuperación de la sustancia mineral (sal o metal).

Las aguas residuales del proceso nuevamente son acondicionadas para ser recicladas y conducidas a las pilas. Además en algunos casos es preciso agregar agua fresca para reponer las pérdidas de evaporación del circuito.

EL término cancha de lixiviación se refiere a la superficie de apoyo de la pila donde es colocada la impermeabilización. Cuando es recuperada la cancha se puede reutilizar mediante un nuevo mineral a esta operación se le llama lixiviación en **pilas dinámicas**, entretanto si el terreno no es recuperado y, por lo tanto, el mineral agotado se deja en el depósito como nueva base para otra pila, se está hablando de la lixiviación en **pilas estáticas o permanentes**.

La solución rica (P.L.S **pregnant leach solution**) generalmente se encuentra impura y diluida, deberá ser purificada y concentrada antes de recuperar el metal. Para la hidrometalurgia del cobre esto se realiza por medio de la extracción por solventes, continuando después con la electrodeposición del cobre. La solución rica contiene sólo de 4 – 6 g/L Cu y 1-2 g/L H₂SO₄ y es impura (5 g/L Fe, SiO₂, Al₂O₃, coloides, sólidos en suspensión, etc.) [23].



1. Mina a cielo abierto
2. Planta de preparación del mineral
3. Stacker de apilamiento
4. Alimentación del lixivante por canal
5. Alimentación del lixivante por tubería
6. Alimentación del lixivante por aspersión
7. Pilas de mineral preparado
8. Canales de extracción del licor enriquecido
9. Tanque principal de licor madre y de ajuste
10. Posible recirculación
11. 11 a 15. Planta de extracción del producto

Figura 8. Lixiviación en pilas [23].

2.2.1.4.1 Construcción de las pilas

Para llevar a cabo la construcción de las pilas se deben conocer los factores siguientes [23]:

- Calidad del patio o base de apoyo
- La facilidades de riego y recolección o drenaje del efluente
- Tomar en cuenta la estabilidad de la pila seca y saturada en agua
- Los tanques de soluciones ricas y pobres
- El diseño del apilamiento o la deposición del material lixiviable (compactación, homogeneidad...)

2.2.1.4.2 Preparación de la base de la pila

Se deben considerar unas superficies muy amplias de terreno relativamente llanas (del orden de menos del 10% de pendiente). La cancha debe ser considerada junto con su sistema de impermeabilización, esto con la finalidad de poder disminuir las pérdidas de soluciones y así evitar contaminación al medio ambiente. El sistema se fundamenta en:

- Una base firme ya consolidada y debidamente preparada
- Una capa de lecho granular donde se pueda apoyar suavemente la lámina
- Una Capa de impermeabilización
- Un Conjunto de drenaje o capa de recolección de líquidos
- Una capa protectora del sistema

Un punto a considerar en la construcción de la pila es el sistema de recolección de la solución rica, que generalmente consta de grava o material filtrante sobre la lámina y tuberías perforadas drenantes de plástico [23].

2.2.1.4.3 Lixiviación en pilas (caso de la mina Milpillas en Sonora)

Además de la lixiviación en pilas, en el complejo de Milpillas se tiene otra variante conocida como "pila dinámica" y esta consiste en una estructura muy similar a la pila estática, fijada sobre una superficie se coloca una cubierta en donde es lixiviada una cama de mineral, no obstante cuando son agotados los valores metálicos, el estéril es retirado de la superficie, es decir, la camas no se enciman. Es recomendable el empleo de camas dinámicas para minerales cuya lixiviación es rápida y por limitaciones que van desde topográficas hasta de superficie del terreno, el tiempo de lixiviación varía entre 225 y 450 días.

En la etapa de lixiviación son considerados tres distintos tipos de sitios de captación de solución, en el primero es obtenida la solución concentrada (llamada solución rica), en el segundo caso una solución intermedia y en el tercero se recibe una solución pobre (llamada de refinó), ver figura 9.

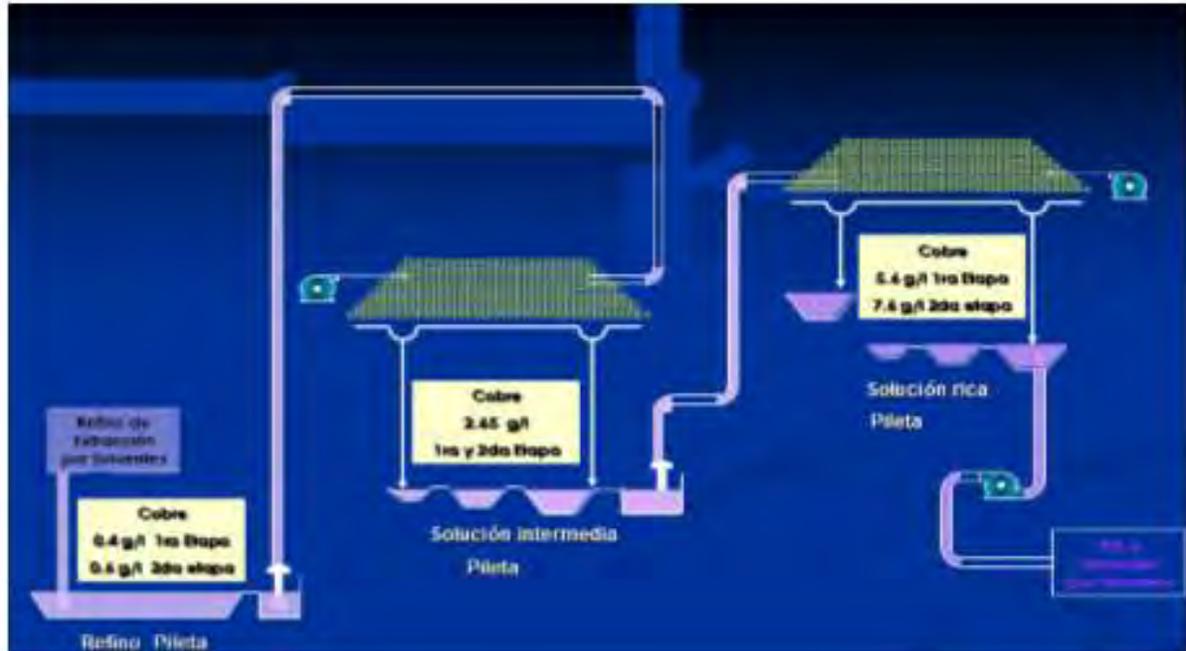


Figura 9. Esquema del proceso de lixiviación de Cu en pilas

Inmediatamente después de rociar lixivante ácido y solución intermedia sobre el mineral fresco, se produce una solución rica en H_2SO_4 de (5.6 a 7.6 g de Cu/l) y se acumula en una pileta, más tarde se manda al proceso de extracción por solventes, quedando una solución de refino con valores de (0.4 a 0.6 g de Cu/l) que es enviada a otra pileta. La solución de refino, es reutilizada en una primera etapa de lixiviación de mineral que se encuentra (parcialmente lixiviado), en donde adquiere un promedio de 2.65 g de Cu/l (zona intermedia) y es acumulado en otra pileta: desde este punto es mandado hacia mineral fresco, en donde se obtiene la solución rica (PLS) que pasa inmediatamente al proceso de extracción por solventes [24].

2.2.2 Métodos de lixiviación por pulpas

2.2.2.1 Lixiviación por agitación

Generalmente esta técnica es utilizada exclusivamente para minerales con alta ley, o para concentrados, por la exigencia de rapidez en su tratamiento, la agitación debe actuar sobre minerales de grado fino, en donde no es posible tratarlos por el método de la percolación. Debido a la agitación es posible que el tiempo de contacto se reduzca de días a simplemente horas.

El procedimiento de la lixiviación por agitación puede ser de dos formas ya sea intermitente o continua, emplea distintos tanques con agitación mecánica para poder lixiviar, separar sólidos de líquidos y limpiar los residuos sólidos estériles. La solución cargada es filtrada, clarificada y es enviada a la precipitación, el licor agotado es reajustado y reciclado para ser llevado al circuito de lixiviación.

Los agitadores mecánicos comúnmente son recipientes con impulsores colocados en su interior en tanto que los agitadores neumáticos son recipientes equipados con un tubo

central el cual funciona como tiro de aire, en ambos se debe ser muy cuidadoso para evitar la corrosión ya que generalmente, las soluciones de Zn y Cu son muy reactivas [24].

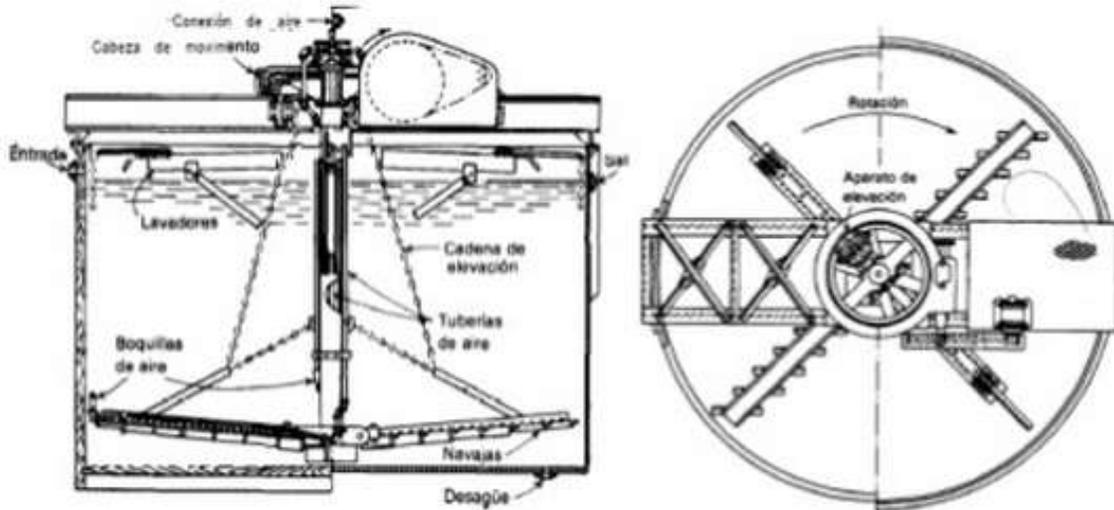


Figura 10. Esquema de un tanque de lixiviación con agitadores mecánicos [25].

2.2.2.2 Lixiviación en autoclaves

Las autoclaves son utilizadas con frecuencia para tratar concentrados refractarios como son los de pirita aurífera o los de calcopirita, que pueden requerir condiciones especiales de temperatura muy elevada con respecto a la del ambiente, además de presiones de oxígeno también muy por encima de 1atm, manteniendo únicamente la condición de desarrollarse en un medio acuoso. El proceso por lo general tiene la característica principal de tener altas recuperaciones en tiempos relativamente cortos (> 75% y hasta 90% en menos de 24 horas) y por ser intensivos en el uso de capital y altos costos de operación [26].

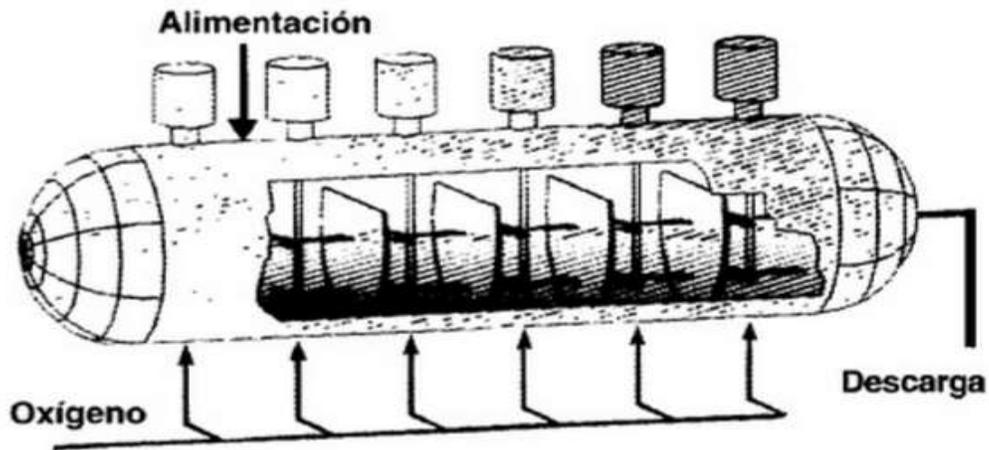


Figura 11. Vista interior de una autoclave de compartimentos múltiples [26].

2.3 Lixiviación de sulfuros

2.3.1 Lixiviación de concentrados de sulfuro de Plomo (PbS) por medio de NaCl

La lixiviación de concentrados de PbS se realiza a través de una solución concentrada de NaCl la cual elabora un complejo soluble de Cl - Pb de acuerdo con la siguiente reacción:



Posteriormente de una filtración caliente, se separa la ganga y la solución se enfría para que pueda ser posible la cristalización del PbCl_2 , el cual es separado y llevado a un proceso electrolítico de sales fundidas (para producir Pb y Cl_2); este último es utilizado para la regeneración del agente de lixiviación tal como lo muestra el siguiente diagrama [27]:



Diagrama 3. Proceso para producir Pb por lixiviación de PbS con FeCl₃ [27].

2.3.2 Lixiviación de concentrados de Sulfuro de Plomo (PbS) mediante nitratos

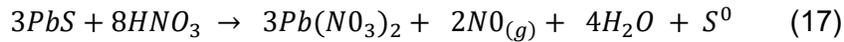
La técnica de la lixiviación con ácido nítrico de menas y concentrados de sulfuro es un método muy interesante que permite la recuperación de metales básicos, esto se debe a que el HNO₃ es un agente oxidante muy resistente que puede ser reciclado de una manera sencilla mediante la adición de oxígeno de forma directa en la lixiviación o utilizando una oxidación externa con óxido nítrico.

Existen diversos métodos que se han examinado, basados en el ácido nítrico para el procesamiento de concentrados y minerales sulfurosos para hierro y metales no ferrosos, y han sido indagados por diversos investigadores de la metalurgia como: Habashi, Bjorling, Kolta, Vizsolyi y Peters entre otros.

Pero en la actualidad no operan en plantas comerciales. Aunque una importante ventaja de lixiviar con ácido nítrico, es la oxidación del azufre y sulfuros a sulfatos y a azufre elemental, en distintas ocasiones de la misma manera. Esto da como resultado un importante incremento en el consumo de ácido nítrico para hacer posible la formación de sulfatos, aumentando el costo de tratamiento de la solución y la regeneración de ácido. Por ejemplo, la hidrometalurgia del plomo es compleja por su baja solubilidad de las sales de

plomo y una ventaja fundamental en la electrolisis de nitratos en la cual el nitrato de plomo es altamente soluble, debido a la conversión de $PbS(S)$ a $PbSO_4(S)$.

El comportamiento del sulfuro de plomo (PbS) en soluciones de HNO_3 ha recibido poca atención. Peters y Vizsolyi, propusieron que la química de la lixiviación con galena y con ácido nítrico está dada por la siguiente reacción:



Debido a esa ecuación es posible que el plomo pueda disolverse utilizando 1.23 g de concentrado por cada gramo de HNO_3 usado, ellos obtuvieron una disolución del 82% de concentrado de plomo en 2 horas y del 91% en 10 horas, con concentraciones iniciales de ácido nítrico de 120 g/L y una solución final muy ácida, con un pH de 2.4

La lixiviación con ácido nítrico genera residuos y estos a su vez contienen azufre elemental, sulfato de plomo, sulfato de zinc, metales preciosos e impurezas. Si el proceso con ácido nítrico resulta ser viable, entonces los residuos pueden ser tratados. A continuación se ejemplifica mediante un diagrama de flujo simplificado, la utilización del ácido nítrico en un proceso [11].

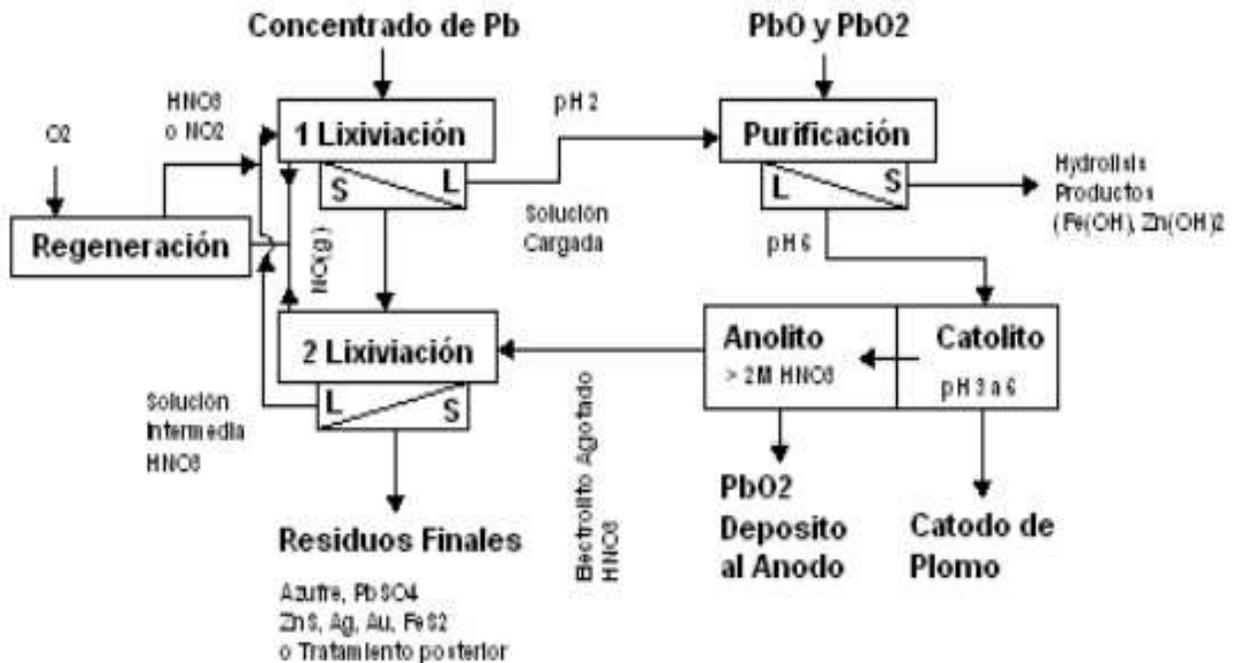


Diagrama 4. Diagrama de flujo simplificado para el procesamiento de plomo basado en la lixiviación con ácido nítrico [11].

CAPÍTULO III

ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE Pb Y Zn DESDE SOLUCIONES ALCALINAS

3.1.3.1 Definición de precipitación

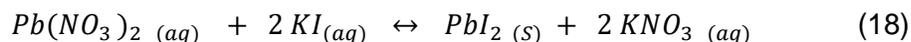
La precipitación se define como la formación de una sustancia sólida separable de una solución, ya sea mediante la conversión de la sustancia en una forma insoluble o cambiando la composición del disolvente para disminuir la solubilidad de la sustancia en el mismo. La precipitación a menudo se utiliza para eliminar iones metálicos de soluciones acuosas [28].

3.1.2 Reacciones de precipitación

Consisten en la formación de un compuesto no soluble, llamado precipitado, que es producido al mezclar dos disoluciones diferentes, cada una aportará un ion a dicho precipitado, es decir, una reacción de precipitación se realiza cuando uno o más reactivos, combinándose llegan a generar un producto insoluble.

Por ejemplo, al mezclar dos disoluciones de nitrato de plomo (II), y otra de yoduro potásico, ambas sales son electrolitos fuertes, por lo que se encontraran totalmente disociadas en sus iones, en el caso del nitrato de plomo (II), Pb^{2+} , y en el caso del nitrato de potasio, KNO_3 , disociado completamente en sus iones.

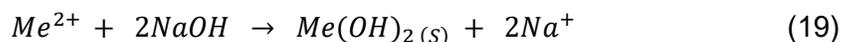
La reacción que se produzca entre ambos, será una reacción de precipitación:



En la práctica, la disolución de nitrato de plomo (II), es incolora, y al añadirle la disolución de KI, se forma como producto final, un precipitado de PbI_2 , de color amarillo [29]

3.1.3 Precipitación de hidróxidos

Existe un método muy utilizado para separar iones solubles de ciertos metales y consiste en precipitar los iones correspondientes como hidróxidos metálicos. El proceso puede ser controlado fácilmente y de cierta forma automatizado por medio de un regulador de pH. Aumentando el pH de la solución mediante un material alcalino común, como puede ser la cal (CaO) o la sosa cáustica común ($NaOH$), los compuestos metálicos se vuelven insolubles y son precipitados desde la solución. Enseguida se muestra la reacción que se lleva a cabo cuando los metales entran en contacto con el hidróxido de sodio [27]:



La tabla VII muestra el pH de precipitación de los hidróxidos de algunos metales en agua. Los fosfatos y arseniatos básicos, si se encuentran en la solución, precipitan, a veces, más rápidamente que los hidróxidos y con pH más bajo [23].

Tabla VII. pH de precipitación de algunos hidróxidos [27].

	Concentración del ion metálico	
	10 ⁻² mol/l	10 ⁻⁵ mol/l
Fe ³⁺	2.2	3.2
Al ³⁺	3.6	4.6
Fe ²⁺	5.5	7.2
Cu ²⁺	5.6	7.3
Zn ²⁺	6.6	8.3
Ni ²⁺	6.7	8.4
Co ²⁺	6.8	8.5
Cd ²⁺	7.0	8.7
Pb ²⁺	7.4	8.9
Mn ²⁺	8.4	10.1
Mg ²⁺	9.7-10.8	11.2 - 12.3

3.2 Solubilidad

A continuación se presenta un diagrama en el cual se muestran curvas de solubilidad de distintos metales en función del pH.

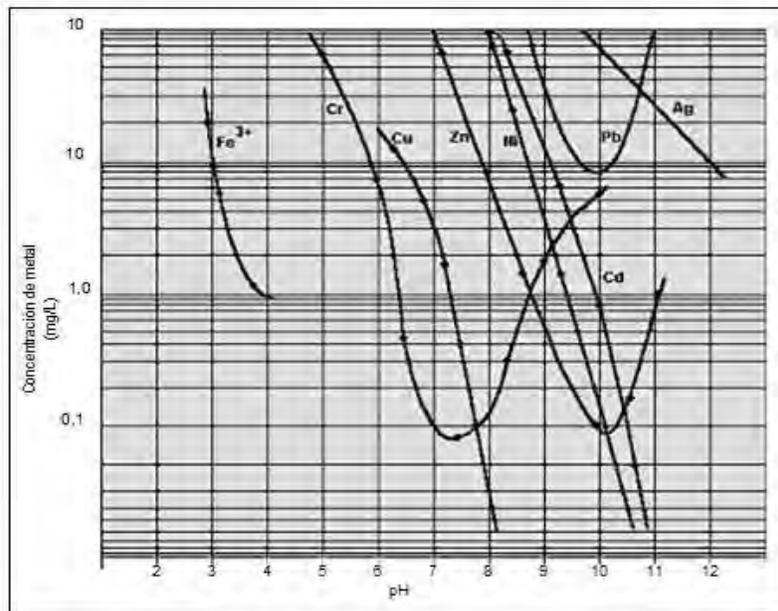


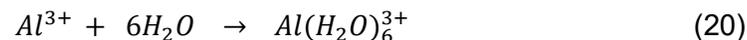
Figura 12. Curvas de solubilidad de metales [27].

En el diagrama mencionado se puede observar como es reducida la solubilidad de los metales casi en forma exponencial conforme aumenta el valor del pH, no obstante metales como el Cr, Zn y Pb muestran una solubilidad muy pequeña y más tarde tiende a crecer conforme a valores más altos de pH. Esto se debe a que forman cromatos, zincatos y plumbatos, por lo cual da la pauta para tratar de lixiviar Pb y Zn [27].

3.2.1 Complejos

Se le llama complejo al producto de una reacción entre una base de Lewis y un ácido de Lewis. Una base de Lewis tiene un par de electrones y estos se donan al ácido y el par de electrones en el producto resultante, es compartido por ambas especies químicas.

Ejemplo: La formación de un ion de aluminio hidratado cuando una sal de aluminio es disuelta en agua, a esta se le llama una reacción ácido – base de Lewis [30].



3.2.2 Complejos amoniacales

Sabiendo que los complejos son la formación de una base con un ácido de Lewis, además se tiene en cuenta que la mayoría de los iones de los metales pesados pueden precipitar de una manera muy fácil, y esto se logra incrementando el nivel de pH de la solución, formando el compuesto respectivo de hidróxido de metal.

Algunos iones como son el caso de los de cobre, zinc, y el cadmio forman fácilmente complejos metálicos con el amoníaco. El complejo de amoníaco-metal se mantiene soluble en valores de pH altos por lo cual se inhibe la precipitación del hidróxido metálico correspondiente. Hay una diversidad de métodos convencionales para romper el complejo de amonio-metal, que permite precipitar al ion.

El amoníaco del ion amoníaco-metal se puede romper por medio de la oxidación con cloro o también por ozono, la eliminación del amoníaco destruye el complejo, no obstante el costo es muy elevado en comparación con otros métodos.

La anexión de ion ferroso soluble como sulfato ferroso o cloruro ferroso coprecipitará el ion metálico con el hidróxido del hierro [27].

3.2.1 Solubilidad de sulfuros

Uno de los métodos más económicos para precipitar iones metálicos solubles desde soluciones amoniacales o de otro tipo, consiste en destruir los complejos metálicos-amonio precipitándolos como sulfuros metálicos con la ayuda de agentes sulfurizantes como: Na_2S , H_2S . En la figura 13 se aprecia la solubilidad de numerosos sulfuros metálicos. El sulfuro cúprico, por mencionar alguno es un compuesto muy insoluble; si existe la posibilidad de que se forme, provoca que el cobre se disocie del complejo de amoniaco. Al final, el cobre se separa del complejo y precipita como sulfuro de cobre y el amoniaco permanece en solución. No obstante en la figura antes mencionada no se determina si la precipitación de los sulfuros es posible con valores de pH por encima de 11.

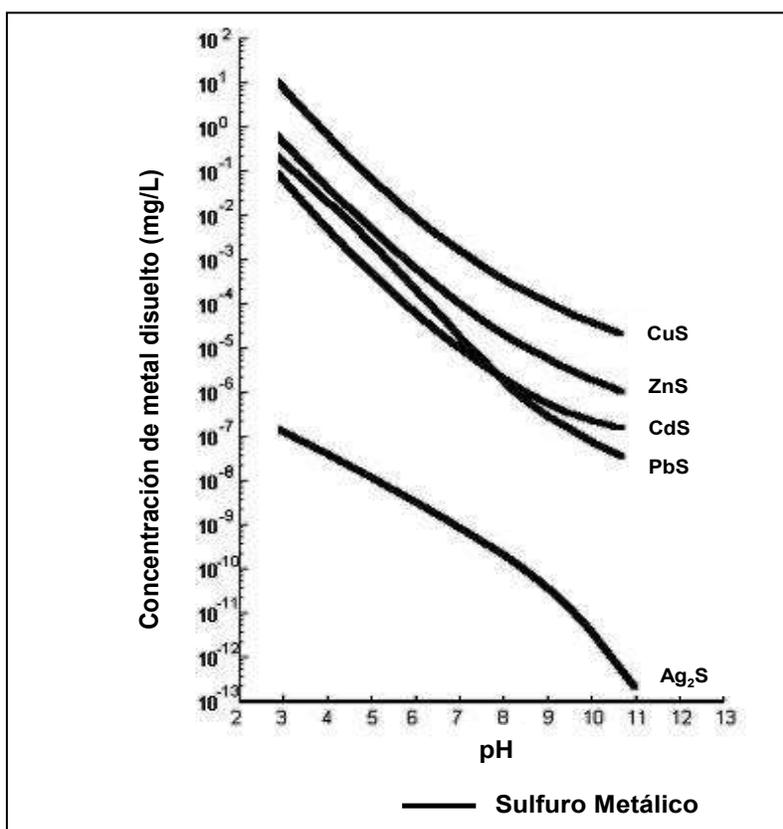


Figura 13. Curvas de solubilidad de sulfuros [27].

En la tabla VIII se muestran distintas especies como NH_3 o F^- que pueden construir complejos solubles mediante la ayuda de numerosos cationes, se puede ver que el OH^- puede formar iones complejos con la ayuda de los cationes Pb^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} .

Tabla VIII. Importancia de los complejos solubles en la hidrometalurgia [27].

	NH_3	CN	Cl	F	OII	S^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Ag^+	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	AgCl_2^-					
Al^{3+}				AlF_6^{3-}	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$			
As^{3+}						AsS_3^{3-}		
As^{5+}						AsS_4^{3-}		
Au^+	$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$						
Au^{3+}			AuCl_4^-					
Be^{2+}				BeF_3^-	$\text{Be}(\text{OH})_3^-$			
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{CN})_4^{4-}$						
Co^{3+}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$						
Cu^+	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	CuCl_2^-					
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$		CuCl_3^-					
Fe^{2+}		$\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$						
Fe^{3+}		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$					$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	HgCl_4^{2-}			HgS_2^{2-}		
Mn^{2+}		$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$						
Nb^{5+}				NbF_7^{2-}				
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$						
Pb^{2+}			PbCl_2^{2-}		$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$			
Pt^{4+}			PtCl_6^{4-}					
Sb^{3+}					$\text{Sb}(\text{OH})_4^-$	SbS_3^{3-}		
Sb^{5+}					$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	SbS_4^{3-}		
Si^{4+}				SiF_6^{2-}				
Sn^{4+}			SnCl_6^{2-}		$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	SnS_3^{2-}		
Ta^{5+}				TaF_7^{2-}				
UO_2^{2+}							$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{4-}$			$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$			

Por último en la tabla IX se muestran solubilidades en agua de algunos tipos de compuestos metálicos; estas tablas son útiles para estimar el estado o condición en que se encuentran distintas especies presentes en un mineral y en un proceso de lixiviación. Se puede ver como algunos metales tales como: Cu, Fe, Al, Zn y Pb pueden ser complejados con diversos tipos de lixiviantes para extraer por completo todos sus valores metálicos asociados con el mineral de estudio [27].

Tabla IX. Datos de solubilidad de los metales simples compuestos en agua [27].

Compuesto	Soluble	Ligeramente soluble	Insoluble
Nitratos	Todos		
Cloruros	Todos con algunas excepciones	PbCl_2 (en agua fría)	AgCl HgCl CuCl TlCl
Sulfatos	Todos con algunas excepciones	CaSO_4 Hg_2SO_4 Ag_2SO_4 PbSO_4	BaSO_4 SrSO_4 RaSO_4
Sulfuros	Metales alcalinos		Todos los otros, algunas hidrólisis y precipitados de hidróxidos, como sulfuros de Al y Cr
Hidróxidos	Metales alcalinos	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Todos los otros
Carbonatos	Metales alcalinos excepto Li_2CO_3	Li_2CO_3	Todos los otros
Fosfatos	Metales alcalinos, algunos fosfatos ácidos $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		Todos los otros
Fluoruros	Metales alcalinos excepto LiF , InF , TiF	LiF	Todos los otros
Silicatos	Metales alcalinos		Todos los otros

3.2.2 Solubilidad de PbS, ZnS, PbO y ZnO, mediante solución de NaOH

En la actualidad existe muy poca información para la lixiviación de sulfuros de Pb y Zn mediante NaOH, se han realizado diversos trabajos de investigación para estudiar a la lixiviación desde los óxidos de Pb y Zn.

Las solubilidades del PbS y ZnS en solución de NaOH, son importantes para poder determinar su posible aplicación industrial, Hammack propone una tabla de solubilidad de sulfuros e hidróxidos metálicos en función del pH (ver figura 14), en esta figura es posible observar que las solubilidades del $Zn(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$ (a pH = 12) son muy bajas del orden de 0.1 g/L, no existe información a pH por arriba de 12, pero se puede ver una tendencia ascendente en las solubilidades de los dos hidróxidos. Los compuestos PbS y ZnS exponen una solubilidad mucho más baja, hasta pH de 13 y 13.5 respectivamente, además se percibe una tendencia creciente a pHs mayores [27].

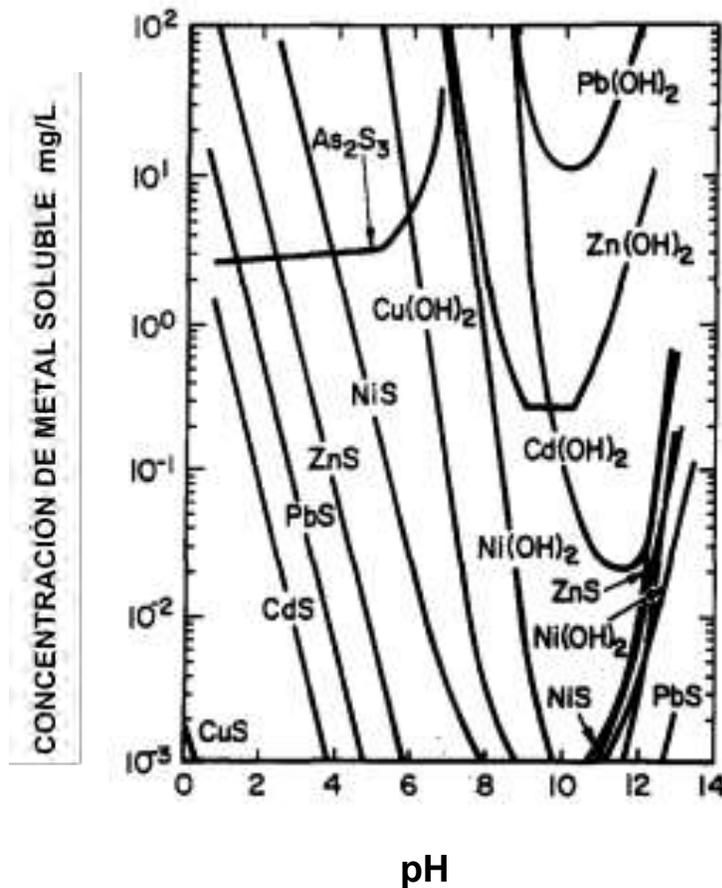


Figura 14. Solubilidades de hidróxidos y sulfuros metálicos en función del pH [31].

3.3 Cementación

A grandes rasgos el proceso de cementación de un metal desde una solución de lixiviación cargada, depende de una reacción del tipo redox, para elegir el metal se hace uso de la serie electromotriz (Tabla X) en donde el metal más activo reduce los iones del metal a precipitar al estado metálico; este sale de la solución, al ser sustituido por los iones del metal que se encuentra más activo y al encontrarse en su forma elemental, ya no es soluble y por lo tanto precipita. En este capítulo se abordará de manera más detallada el tema de la cementación y sus características [27].

Tabla X. Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C [32].

SEMIRREACCIÓN	$E^{\circ}(V)$
$\text{Li}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^{-}(ac)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+}(ac)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(ac) + 4\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^{-}(ac)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}(ac)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}(ac)$	+0.53
$\text{MnO}_4^{-}(ac) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^{-} \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^{-}(ac)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$	+0.77
$\text{Ag}^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$	+0.92
$\text{NO}_3^{-}(ac) + 4\text{H}^{+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}(ac)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^{+}(ac) + 4e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^{+}(ac) + 6e^{-} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}(ac)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(ac) + 3e^{-} \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^{-}(ac) + 8\text{H}^{+}(ac) + 5e^{-} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(ac)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^{+}(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(ac) + 2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(ac) + e^{-} \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^{+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}(ac)$	+2.87

3.3.1 La cementación y sus características

En la cementación el metal que es reducido comúnmente aparece adherido sobre el reactivo que se añade, el metal más noble es el que se cementa, esto se indica en la serie electromotriz de los metales (ver tabla X) en donde es posible apreciar los elementos más nobles en la parte inferior y de forma ascendente se localizan los metales menos nobles, en otras palabras (los más activos) [33].

La reacción es producida en la superficie del metal cementante, generalmente se adiciona en forma de polvo a la solución cargada con el metal de interés. Para obtener velocidades de cementación razonables de metales a baja concentración en solución impura, se agrega cementante en exceso, con lo cual se obtiene un cementante impuro. Estos precipitados poseen metales más nobles que el mismo cementante, de esta manera se forzan a que se tengan que purificar las soluciones previamente, antes de realizar la reducción.

Además la cementación es idónea para purificar soluciones saturadas con metales de interés, el metal más apto para cementar las impurezas de una solución, por lo regular es el mismo que se desea recuperar a partir de esta, así se evita que exista otra impureza extra en la solución [27].

La cementación implica la precipitación de un metal con elevado grado de impureza, pero con la ventaja de dos factores importantes a favor: Un bajo costo de inversión y de operación, cuando se tienen restos de cementante, se requiere un proceso adicional para ser refinado. Dos características muy importantes que se deben de considerar en la cementación son:

- Conforme aumenta la diferencia de potencial entre ambos metales, favorecerá en mayor medida la reacción (ΔG es menor)
- La cinética de la reacción depende principalmente de dos componentes: De la superficie del cementante y de la concentración de la disolución [33].

3.3.2 Interferencias de la cementación

Ciertos factores pueden presentar problemas para que la cementación se lleve a cabo de forma idónea, disminuyendo su rendimiento por ejemplo:

- o La presencia del Oxígeno (O_2) debido a que su potencia de reducción es de + 1.2 V, superior al de casi todos los metales y debe ser eliminado en la medida de lo posible de la solución.
- o Los iones H^+ pueden reducirse y formar H_2 (exceptuando los casos particulares del Au y Ag, en el resto de los metales es una interferencia real). Para prevenir esta situación lo que se realiza es disminuir la concentración de los protones, es decir, aumentar el pH aunque con esta operación se provoca la formación de hidróxidos y por lo tanto la disminución de la velocidad de cementación.

- Las reacciones de pasivación habituales en el aluminio, a pesar de contener excesivas diferencias de cambio de potencial con diversos metales, su oxidación conduce a la formación de una capa de alumina (óxido de aluminio) en su superficie dificultando el progreso de la reacción de oxidación [33].

3.3.3 Fisisicoquímica de la cementación

La cementación es un proceso que está compuesto mediante una serie de etapas, iniciando con la transferencia de los iones que serán reducidos a través de la disolución hasta la interfase superficie catódica/disolución, seguida por una transferencia a través de la doble capa de Helmholtz, de los iones metálicos seguida por la reducción catódica y la integración de los átomos metálicos en la red, de forma simultánea la reacción anódica del cementante con transferencia a la disolución de iones, previo paso a través de la doble capa de Helmholtz y por último también de manera coincidente el paso continuo de electrones desde las zonas anódicas a las zonas catódicas, siguiendo con el paso de los iones metálicos formados a partir del precipitante, por los poros del metal precipitado y hasta la interfase depósito/disolución, finalizando con el transporte de los iones metálicos formados por la oxidación del cementante [33].

3.3.3.1 Cinética de la cementación

Posteriormente de una inmersión del metal precipitante en la disolución, se desarrollan pequeñas diferencias de potencial a lo largo de su superficie. A las áreas de potencial negativo se les llama anódicas y tienden a disolverse mientras el resto de la superficie del sólido se comporta de manera catódica.

Para que se realice una reducción eficaz del metal a cementar, el sobrevoltaje del reductor debe ser lo suficientemente grande para producir un cambio en el potencial con tendencia a valores más negativos que el de deposición del metal correspondiente; en algunos casos el aumentar considerablemente el pH es muy útil, aunque pueda provocar hidrólisis del metal en disolución, ocasionando la disminución en la velocidad de cementación.

La velocidad de la reducción metálica es baja en los inicios de la cementación pero en el momento en que todo el oxígeno disuelto se ha consumido y el metal comienza a cementarse, es posible producir una célula galvánica, que se forma con el metal precipitante y el metal cementado sobre él.

Al transcurrir el tiempo en el proceso de cementación, las áreas catódicas aumentan debido a la acumulación del metal cementado y da como resultado que la velocidad de precipitación aumente, este aumento está asociado con la rugosidad de la superficie de reacción debido al metal depositado.

La velocidad global del proceso de cementación es controlada por la etapa más lenta aunque en ciertos casos pueden existir dos etapas involucradas. En la mayoría de los sistemas de cementación, la cinética de la reacción estará controlada por la transferencia de masa (transferencia de los iones que serán reducidos a través de la disolución hasta la

interfase superficie catódica/disolución) lo que sucede por un gradiente de concentración, convección, o por una diferencia de potencial debido a las diferentes densidades en el líquido [33].

3.3.4 Otras técnicas

A lo largo de los años se han realizado investigaciones de diversos métodos para lograr la cementación del Plomo, con recuperaciones óptimas y además reducir en la medida de lo posible la cantidad de desechos generada por medio de ésta, enseguida se mencionan algunos métodos que se han llevado a cabo para efectuar la cementación del mineral .

Slapic y otros autores (1982), mencionan que existen diversos métodos para eliminar los iones plomo de la solución, entre ellos se encuentran: La precipitación química, la adsorción por intercambio iónico, la Osmosis y electrodiálisis. Aunque todos estos métodos conllevan desventajas, por ejemplo: La precipitación química requiere tiempos de sedimentación extremadamente largos, el intercambio de iones y la adsorción de carbono son muy caros y la Osmosis inversa y la electrodiálisis requieren de equipos muy costosos. La eliminación de iones plomo de diferentes tipos de soluciones por medio de la cementación ha sido estudiada por varios investigadores y algunos de ellos han investigado la cinética de cementación.

Schwartz y Etsell (1998) desarrollaron un proceso para la recuperación de plomo a partir de pasta de baterías. El proceso consistió en una etapa de lixiviación Solución de sulfato de amonio (AAS) para disolver el sulfato de plomo encontrado en pastas de baterías usadas y luego la recuperación de plomo metálico mediante cementación, utilizando polvo de Ni como reductor. La concentración de plomo se fijó en 40 g l^{-1} para todas las pruebas, utilizando 11.1 g l^{-1} de Ni en polvo aproximadamente el 86% de plomo se recuperó a 100°C en 3 horas.

Por su parte Raghavan. (1998) cementó plomo y Plata como alta esponja de plata-plomo de la solución de lixiviación de salmuera con la ayuda de chatarra de aluminio y después fundió la esponja para obtener un alto contenido de plomo- Plata que podía ser procesado a través de la técnica de refinación. La solución de salmuera, se obtuvo a partir de la lixiviación de residuos de zinc. Para un contenido de plomo en solución de salmuera igual a 7.79 g l^{-1} , la extracción de plomo fue de 92.7%

Abdollahi en (2006) extrajo el zinc y el plomo de residuos de plantas de zinc situadas en Irán, utilizando el método de lixiviación de salmuera, se mezcló el residuo con H_2SO_4 a 70°C y después de la recuperación de plomo se llevó a cabo la extracción de zinc y el sólido residual se sometió a la lixiviación de salmuera, utilizando NaCl. El contenido de plomo del filtrado de lixiviación de salmuera fue cementado por medio de aluminio, la eficiencia de la cementación para el contenido de plomo de 16.36 g l^{-1} fue de aproximadamente 97-98% [34].

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTACIÓN

4.1 Caracterización del mineral

La muestra del mineral de estudio (Fotografías 1 y 2) proviene de Zacatecas, Zac., México y con ayuda de equipo de laboratorio como: Quebradora de quijada, tamiz, metate entre otros (Fotografías 3, 4 y 5) se logró reducir de tamaño a $-120 \#$, se homogenizó y dividió para realizar la caracterización química-minerográfica y tomar una fracción con el objetivo de tostarla para después lixiviarla con solución concentrada de NaOH y preparar suficiente solución rica, con Pb y Zn disueltos, para determinar los parámetros de cementación con Al, considerados en el presente estudio.



Fotografías 1 Y 2 minerales de PbS (izquierda) y ZnS (derecha) a tamaño normal:



Fotografía 3. Quebradora de quijada que permite reducir la muestra a tamaños de -5 pulgadas, con el fin de realizar de una manera más sencilla la preparación mecánica.



Figura 4 (izquierda) Figura 5 (derecha): Equipo de laboratorio necesario para llevar a cabo la reducción de la muestra a -100# y posteriormente realizar la caracterización química-minerográfica

A continuación se presenta la composición química del mineral de cabeza que se obtuvo de la muestra.

Tabla XI. Composición química. Fuente: [27].

<i>Especie</i>	<i>Porcentaje en masa</i>	<i>Masa (g/t)</i>
<i>Pb</i>	18.85	
<i>Zn</i>	14.85	
<i>S</i>	18.30	
<i>Fe</i>	13.20	
<i>SiO₂</i>	25.85	
<i>CaCO₃</i>	0.20	
<i>Cu</i>	0.24	
<i>As</i>	0.12	
<i>Sb</i>	0.12	
<i>Au</i>		4.16
<i>Ag</i>		660

Con el estudio minera-gráfico posterior se identificaron los siguientes minerales:

Tabla XII. Especies presentes en mena y ganga. Fuente: [27].

Galena	PbS
Esfalerita	ZnS
Pirita	FeS₂
Pirrotita	Fe_{1-x}S
Calcopirita	CuFeS₂
Bornita	Cu₅FeS₄
Sulfuros y Sulfosales	Minerales Arcillosos
Cuarzo	SiO₂
Calcedonia	SiO₂
Limonita	Fe₂O₃n·H₂O
Goethita	α-FeO(OH)
Clorita	M₅₋₆(AlSi)₄O₁₀(OH)₈*

*M= Mg, Fe²⁺, Ni, Mn, Fe³⁺, Al, Cr, Li.

Se constató un ligero predominio de PbS sobre ZnS con intercrecimiento de cristales pequeños, ~1 mm y de otros más grandes asociados a SiO₂, ZnS y a pequeñas cantidades de FeS₂. La ZnS aparece en agregados aislados con cristales de tamaño medio (>1 mm) asociada a SiO₂ y con intercrecimiento de PbS. Se manifiesta escasa oxidación, no obstante la ZnS y FeS₂ presentan desde leve hasta moderada limonitización, restringida esencialmente a las superficies de fractura.

La ZnS limonitizada se asocia a cristalizaciones más gruesas de PbS y a cristalizaciones aisladas de FeS₂. En las cristalizaciones aisladas de PbS se observa el probable depósito, a lo largo del cruceo cúbico, de sulfuros y sulfosales de Ag que suelen confundirse con pátina de alteración. La ZnS también se presenta en intercrecimiento de pequeños cristales, asociada a FeS₂ e incluida en SiO₂ cristalino. Algunas vetillas gruesas presentan (en sus paredes) calcedonia y (hacia el centro) existe SiO₂ cristalino con mineralización (FeS₂-ZnS-PbS) [27].

4.2 Tostación del mineral de cabezas

El mineral de cabezas mixto de Pb-Zn fue tostado a 900°C (Fotografía 6), durante aproximadamente 4 h, en una pequeña mufla entreabierta para admitir aire, el mineral fue extendido sobre una charola de arcilla a la cual se le agregó un poco de cal (CaO) (Fotografía 7) con el objetivo de mitigar al máximo las concentraciones de azufre y con esto evitar daños al medio ambiente. La tostación fue aplicada con el objetivo de lixiviar al máximo con solución concentrada (5 M) de NaOH tanto al Pb como al Zn, basándose en pruebas preliminares del mineral sin tostar y tostado, el mineral tostado no fue caracterizado ya que se esperaba que, por la composición del mineral sulfurado (presentada en la Tabla XIII) tuviera una composición muy similar, al convertirse únicamente los sulfuros en óxidos, ya que el mineral durante la tostación no podría perder peso por deshidratación ni por calcinación (prácticamente no presentaba humedad ni carbonatos).



Fotografía 6. Pequeña mufla en donde se realiza la tostación del mineral de Pb y Zn con el objetivo de convertir los sulfuros en óxidos.



Fotografía 7. Charola de arcilla que contiene el mineral de cabezas y al cual se le agregó cal (CaO)

4.3 Procedimiento experimental

Después de realizar la tostación del mineral (Fotografía 8), se prepararon 4 litros de solución de trabajo (solución rica de NaOH con Pb y Zn) lixiviando 4 partes iguales de 94.1 g de un total de 376.4 g de mineral de Pb-Zn, tostado y pulverizado (a -120 #) en el interior de 4 matraces Erlenmeyer (Fotografía 9) de 1 L (con agitación magnética) por medio de una solución 5 M de NaOH, la lixiviación transcurrió a temperatura ambiente y presión atmosférica, al terminar de lixiviar la solución rica de NaOH contenía 19.6 g/l^{-1} de Pb y 3.6 g/l^{-1} de Zn, se separó del sólido remanente por medio de asentamiento y filtración (Fotografías 10 y 11).



Fotografía 8. Oxidación del Mineral de cabeza (aglomerado), transcurridas las 4 h.



Fotografía 9. Lixiviación del mineral de cabeza de Pb y Zn con NaOH a temperatura ambiente, presión atmosférica y agitación magnética en un matraz Erlenmeyer de 1L de volumen.



Fotografía 10 (Izquierda): Muestra la solución rica de Pb y Zn con NaOH, filtrada en 4 matraces de 1 litro de capacidad, debido a que no se cuenta con matraces de mayor capacidad. Fotografía 11 (derecha): Muestra la solución rica de Pb y Zn con NaOH, almacenada ya en un sólo recipiente.

Se dejó reposar dos días y se realizaron valoraciones gravimétricas para determinar los contenidos de Pb, Zn e NaOH y probar su estabilidad. Se encontró que se lixivió mejor el Pb en comparación al Zn en proporción en masa de 5 a 1, no obstante que se esperaba que la proporción fuera similar, debido a las leyes casi equivalentes en el mineral de cabezas.

Existe la posibilidad que se deba a una diferencia de solubilidad del PbO con el ZnO en el medio alcalino, por la formación de ferritas en el mineral tostado, también a que durante la tostación, se haya reducido parte de ZnO a Zn metálico que se volatilizó. No se analizó el residuo de lixiviación, debido a que lo que interesa en el estudio es tener la solución alcalina con valores conocidos de Pb y Zn, lo cual se logró.

Se realizaron pruebas estáticas de cementación dentro de frascos de plástico de 60 ml (ver Fotografía 12). Para una prueba se agregan a cada uno de 4 frascos 50 ml de solución y 2 g de trozos de Al con forma cilíndrica de diámetro ~4 mm e inicia la operación, se efectuaron algunos ajustes a las longitudes de los cilindros de Al en parte de las pruebas, con ayuda de una lima para obtener las masas de 2, 3 y 4 g (Fotografía 13) y para mantener constante la masa y variar la longitud se combinaron trozos de 3, 6 y 9 mm respectivamente (Fotografía 14). El 1^{er} recipiente de las 3 corridas se detiene a la 1^a hora, el 2^o a la 2^a h, el 3^o a la 3^a h y el 4^o a la 4^a h y así sucesivamente ocurre con cada uno de los diferentes parámetros.



Fotografía 12. Frascos de 3 pruebas, 12 muestras (3 gráficas /parámetro).



Fotografía 13. Variación de la longitud de los trozos cilíndricos de Al, con ayuda de una lima metálica.



Fotografía 14. Muestra una prueba variando la masa de Al ($m = 3 \text{ g}$) manteniendo la longitud constante de los trozos cilíndricos a 6 mm aproximadamente.

De cada recipiente se separa el sólido del líquido con ayuda de matraces Erlen Meyer, embudos y papel filtro, para cada prueba experimental se analizan por absorción atómica al Pb y Zn residual en solución y por diferencia (Fotografía 15) con la composición inicial de la solución se determina el porcentaje de cementación.



Fotografía 15. Filtración de la solución rica con contenidos de Pb y Zn.

Se estudian 5 parámetros: [NaOH] masa y tamaño de Al, velocidad de agitación y temperatura; Se consideran 3 pruebas para un 1 parámetro; con excepción de la temperatura que son dos. Al terminar de correr las pruebas preliminares, se concluyó que los mejores resultados se obtuvieron con los siguientes datos por lo que estos serán los valores que representen a la prueba estándar:

Datos de la prueba estándar:

- Concentración de NaOH = 5 [M]
- masa de Al = 2 [g]
- Longitud de Al = 6 [mm]
- Velocidad de agitación = 0 [RPM]
- Temperatura = 25 [°C]

Una vez que se han obtenido los datos de la prueba estándar, se procede a realizar las 40 pruebas que consta la experimentación, con la metodología mencionada anteriormente.

4.4 Tabulación de resultados de las pruebas de cementación para Pb y Zn

A continuación en las tablas XIII Y XIV se muestran los resultados tabulados obtenidos de la cementación de Pb y Zn en porcentaje.

Tabla XIII. Resultados tabulados de las pruebas de cementación de Pb. Los valores mínimos y máximos se muestran en color rojo.

Tiempo [h]	Prueba estándar	Concentración de NaOH [M]		Masa de aluminio [g]		Longitud del aluminio [mm]		Vel. De agitación [RPM]		Temperatura [°C]	
		6	7	3	4	3	9	300	600	45	65
1	99.57%	99.46%	99.73%	99.80%	99.92%	99%	98.13%	99.58%	96.24%	99.86%	99.82%
2	99.92%	99.86%	99.80%	99.96%	99.96%	99.86%	99.15%	98.95%	99.75%	99.75%	99.78%
3	99.96%	99.94%	99.86%	99.96%	99.92%	99.93%	99.93%	99.88%	99.90%	99.8%	99.86%
4	99.96%	99.94%	99.85%	99.97%	99.92%	99.94%	99.91%	99.90%	99.92%	99.81%	99.89%

Tabla XIV. Resultados tabulados de las pruebas de cementación de Zn. Los valores mínimos y máximos se muestran en color rojo.

Tiempo [h]	Prueba estándar	Concentración de NaOH [M]		Masa de aluminio [g]		Longitud del aluminio [mm]		Vel. De agitación [RPM]		Temperatura [°C]	
		6	7	3	4	3	9	300	600	45	65
1	5.07%	44.67%	48.19%	61.48%	75.86%	24.05%	12.31%	18.19%	11.87%	18.09%	0
2	71.25%	88.79%	79.11%	89.96%	91.99%	82.91%	63%	53.62%	52.53%	49.28%	0
3	90.77%	86.87%	80.74%	90.50%	82.91%	92.27%	87.93%	80.03%	67.72%	17%	0
4	87.52%	86.98%	82.37%	85.08%	77.48%	91.32%	85.48%	79.60%	64.19%	0	0

CAPÍTULO V

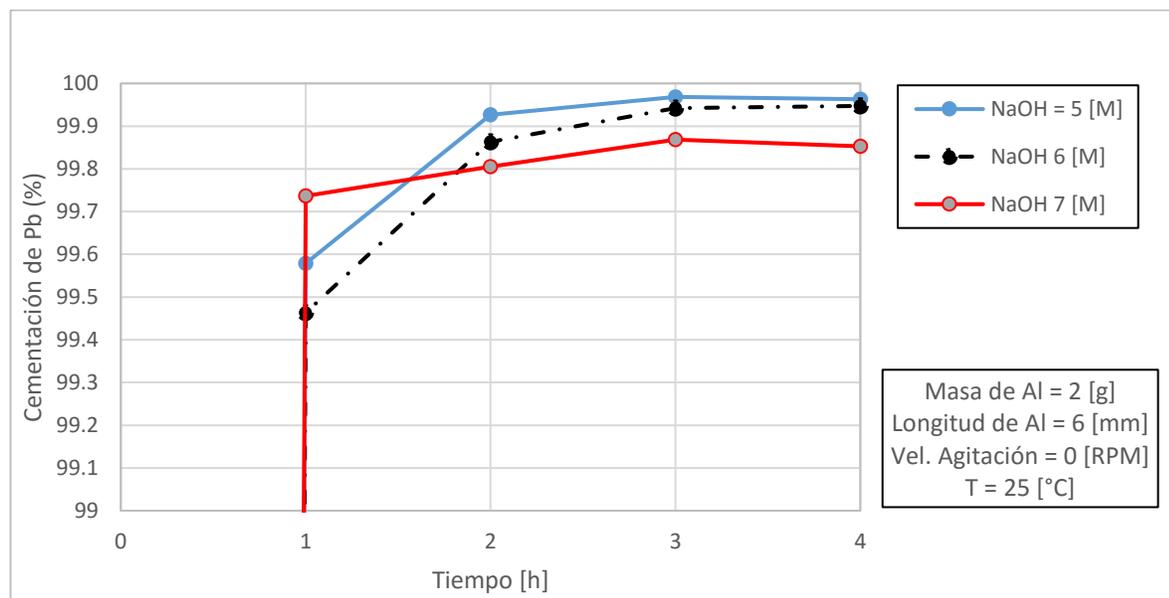
ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.- Análisis de resultados

Las siguientes gráficas que se muestran a continuación en este capítulo, exponen los resultados experimentales para la cementación de Pb y Zn con Al, en ellas se tiene en el eje de las ordenadas el porcentaje de cementación de los elementos en estudio y en el eje de las abscisas el tiempo en horas, cabe señalar que para el caso de las gráficas de la cementación del Pb se modificó la escala en el eje de las ordenadas, con el propósito de resaltar las diferencias entre cada una de ellas.

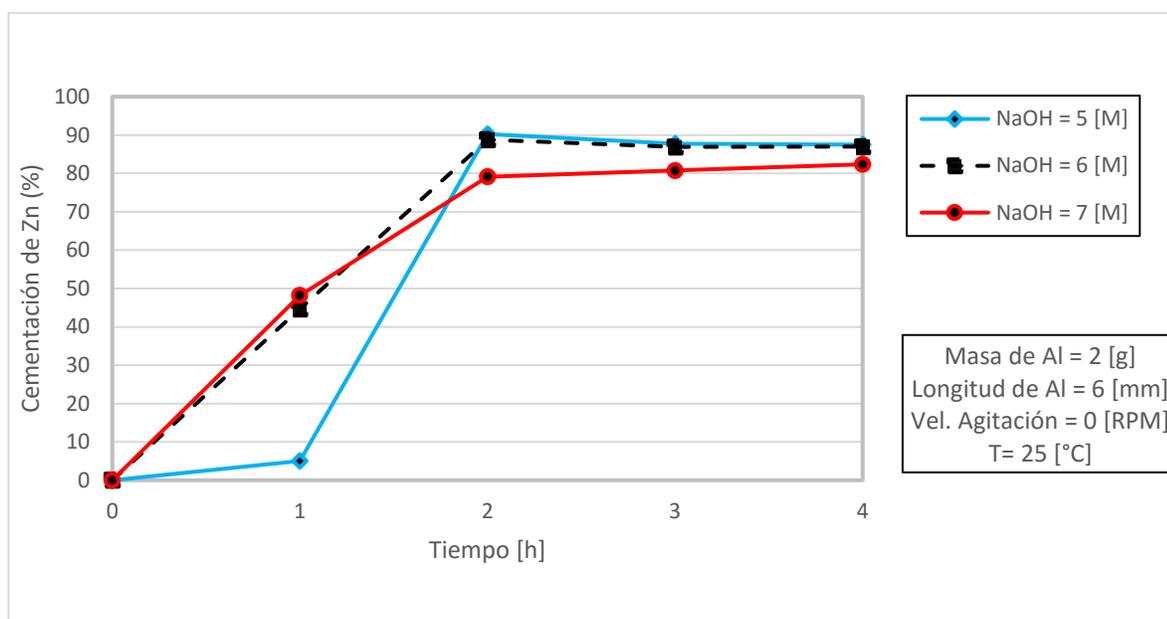
5.1 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la concentración de NaOH

En la gráfica 3 se presentan las velocidades de cementación para el Pb al variar la concentración de NaOH, como se puede observar se modificó la escala en el eje de las ordenadas, por la razón antes ya mencionada al inicio de este capítulo, puede verse que el porcentaje de cementación desde el inicio de las pruebas es alto, por arriba del 99% en la primera hora para las tres concentraciones, teniendo como mejor prueba en este tiempo a la concentración 7 [M], conforme transcurre el tiempo de la experimentación la solución más concentrada 7 [M] comienza a descender y la 5 [M] a subir y se mantiene constante como la “mejor” de las 2 a 4 horas. Con lo anterior se puede concluir, que no se necesita de concentraciones más altas para poder obtener mejores porcentajes de cementación incluso con unas más bajas de 5 [M] tal vez se pueda dar el caso de tener mejores resultados.



Gráfica 3. Velocidades de cementación de Pb, al variar la concentración de NaOH.

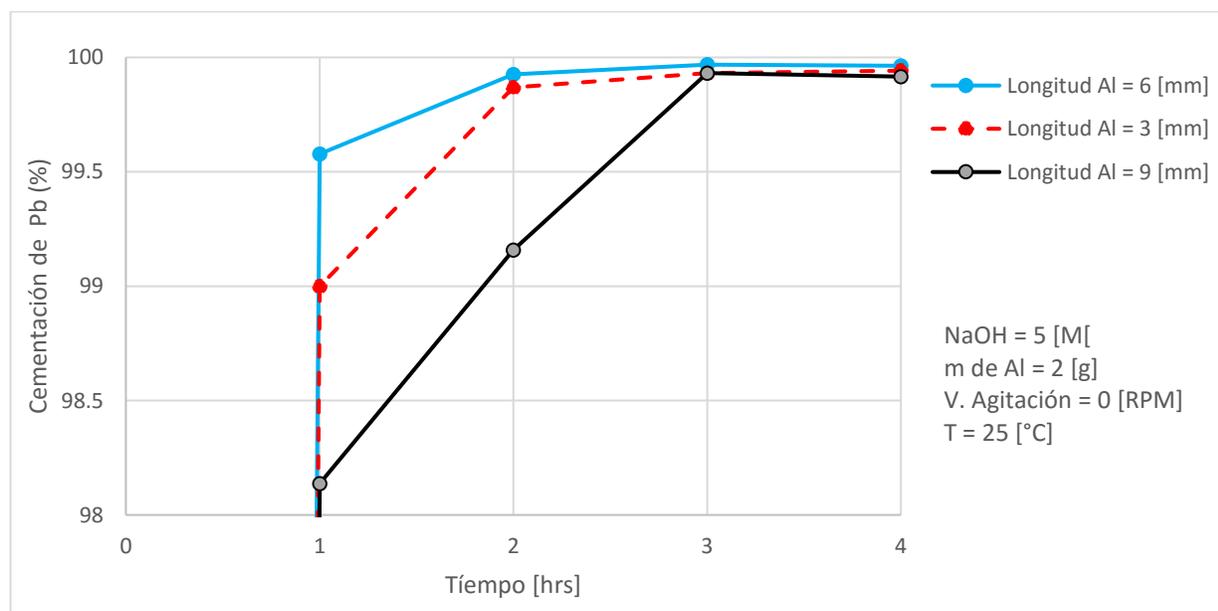
En la gráfica 4 se observan las velocidades de cementación del Zn para distintas concentraciones de NaOH, para cada una de las distintas concentraciones al iniciar el experimento hasta la primera hora, muestran porcentajes de cementación entre 0 y 50% quedando la prueba 7[M] ligeramente por arriba de la 6[M] y muy por encima de la 5 [M], conforme transcurre el tiempo la velocidad de cementación aumenta para los tres casos, la solución 5[M] a las 2 horas tiene un crecimiento abrupto pasando de casi el 10% al 90% y finalizando el tiempo de experimentación disminuye ligeramente. Al igual que en el caso del plomo, se concluye que existe una relación inversamente proporcional entre la concentración de NaOH y el porcentaje de recuperación lo cual indica que no se necesita de soluciones más concentradas para obtener mejores resultados.



Gráfica 4. Velocidades de cementación de Zn, al variar la concentración de NaOH.

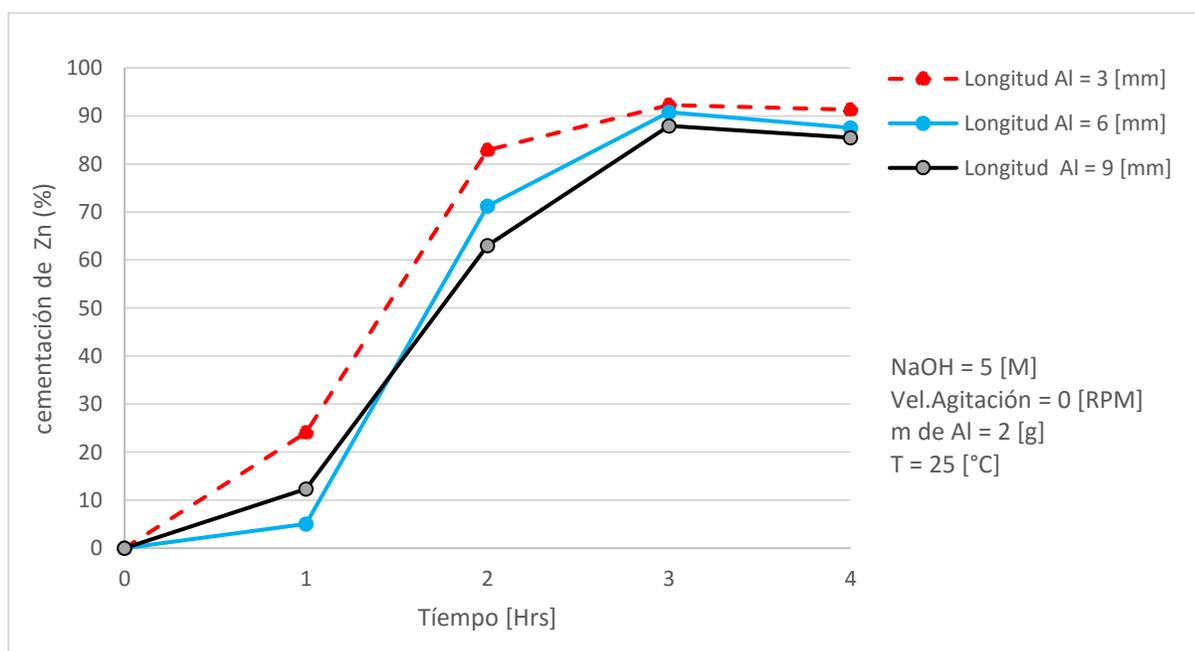
5.2 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la longitud de Al

En la gráfica 5 se analiza la variación de la cementación para el Pb con tres diferentes tamaños de Al, en el transcurso de la primera hora del experimento se observa que tiene un mayor porcentaje de recuperación el tamaño de 6mm con cerca del 99.6% y una menor recuperación la prueba con el tamaño más grande 9 mm, ligeramente por arriba del 98%. Conforme pasa el tiempo de la prueba se aprecia que la curva para el tamaño de 9 mm tiene un crecimiento muy alto llegando a estar apenas por debajo de la mejor curva de la experimentación con el tamaño de 6 mm, a la hora, al finalizar este se nota que las tres pruebas llegaron casi al mismo porcentaje de recuperación y manejándose desde un punto de vista muy estricto, la prueba con el tamaño de 6 mm se encuentra muy ligeramente por arriba de las demás, terminando como la que arrojo mejores resultados, concluyendo por último que no existe una relación directamente proporcional entre el tamaño de los trozos de Al y el porcentaje de cementación del Pb.



Gráfica 5. Velocidades de cementación de Pb, al variar la longitud de Al.

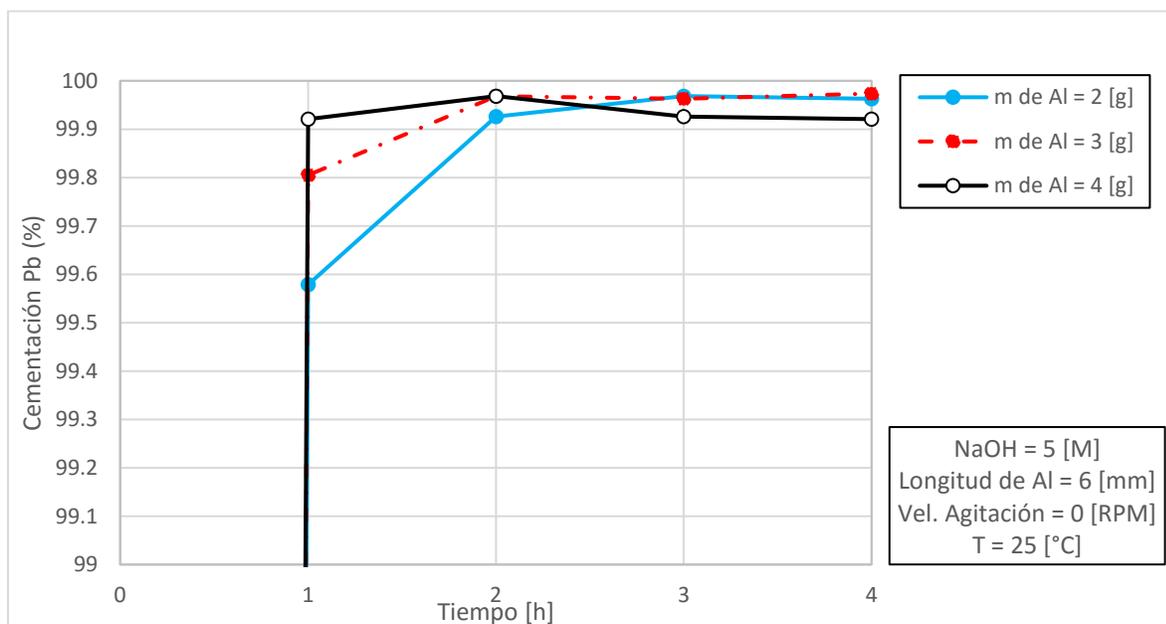
La gráfica 6 muestra el comportamiento gráfico de la cementación de Zn con tres distintos tamaños de Al, en la cual se observa que en la primera hora de la experimentación ya comenzaba a ser reducido el Zn aunque en bajas cantidades, la mejor prueba que es la de 3mm, muestra un porcentaje de cementación apenas por arriba del 20%, se puede notar además de principio a fin de la experimentación, que las tres curvas poseen un comportamiento muy similar quedando siempre la curva con el tamaño de 3 mm, por encima de las restantes. En conclusión se puede afirmar que existe una relación inversamente proporcional, entre el tamaño de los trozos de Al y el porcentaje de cementación del Zn, es decir es conveniente tener trozos más pequeños para lograr mejores resultados.



Gráfica 6. Velocidades de cementación de Zn, al variar la longitud de Al.

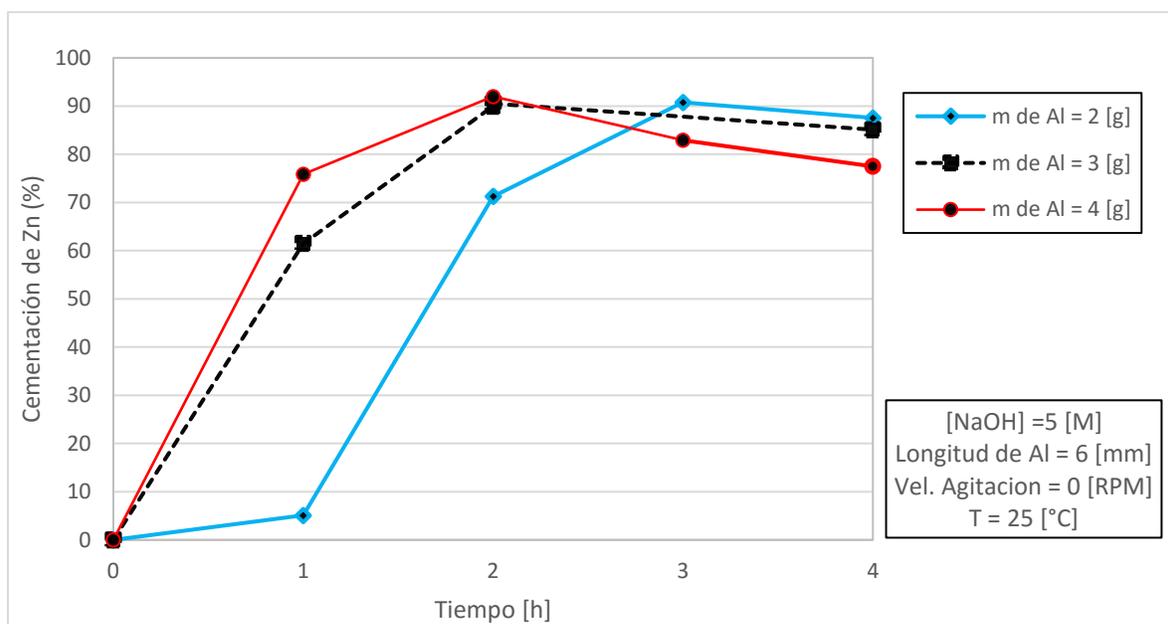
5.3 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la masa de Al

En la gráfica 7 se muestra el rendimiento para tres tipos distintos de masas de Al, desde el inicio del experimento se observa que el Pb es cementado desde el principio y esto se refleja en los valores muy altos que tiene el porcentaje de cementación desde antes que se cumpla la primera hora de experimentación, al concluir esta se observa una tendencia a llevar una relación directamente proporcional entre la masa de los trozos de Al y el porcentaje de cementación dando como resultado, mejores porcentajes de cementación con la masa de 4 g y menores porcentajes con la de 2 g. Conforme transcurre el tiempo experimental se va notando un cambio en esa tendencia, quedando como la prueba que dió mejores rendimientos la que se efectuó con una masa de 3 g, anulando por completo la relación directamente proporcional que se estaba dando al inicio de la experimentación. Se concluye que no puede decirse que exista una relación directa o inversamente proporcional con respecto a la masa de los trozos de Al ya que como puede apreciarse la mejor prueba fue la que se hizo con masa de Al de 3 g.



Gráfica 7. Velocidades de cementación de Pb, al variar la masa de Al.

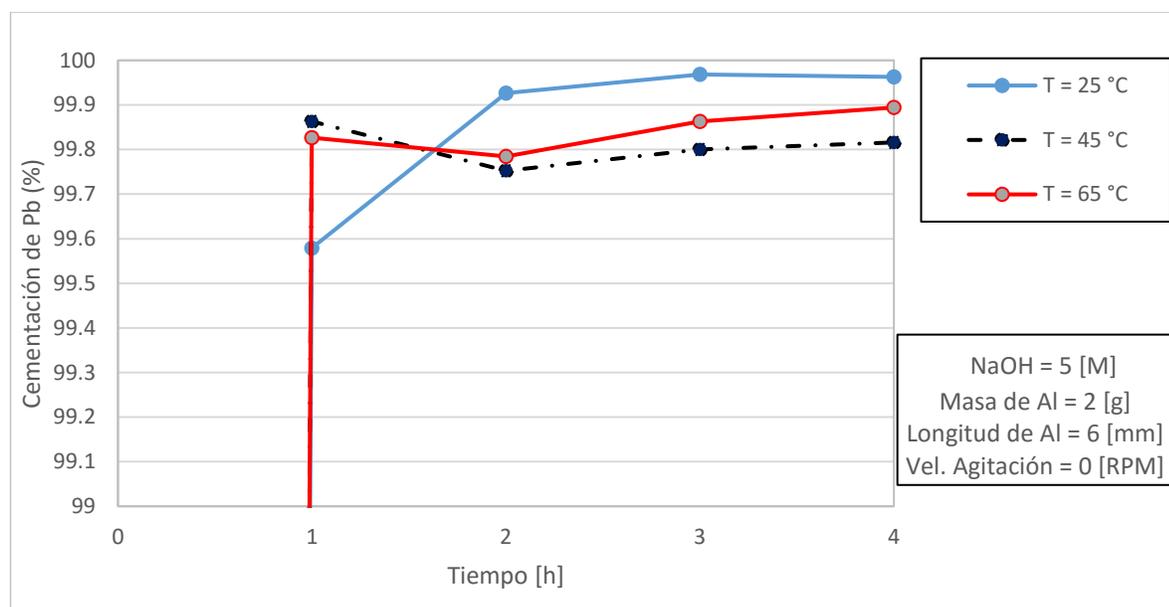
En la gráfica 8, se muestra el comportamiento gráfico de la velocidad de cementación de zinc, con tres diferentes masas, en la primera hora del experimento se puede observar que la curva que tiene la masa más grande es la que posee el mejor porcentaje de cementación y la curva con la masa más pequeña es la que tiene el rendimiento más pequeño. Conforme pasa el tiempo del experimento después de la hora 2, existe un ligero cambio en la curva con la mayor masa 4 g continua siendo la mejor, pero la curva con la menor masa 2 g tiene un crecimiento muy elevado pasando de menos del 10% a llegar por encima del 70% de cementación, al concluir las 4 horas de duración de la experimentación, la curva con mejores resultados de cementación es la que tiene una menor masa 2 g colocándose por encima de la masa intermedia 3 g y la curva que llevaba el mejor rendimiento hasta la mitad de la experimentación quedando al último, De lo anterior se concluye que existe una relación inversamente proporcional entre la masa de los trozos de Al y el porcentaje de cementación del Zn o sea, si se tiene una menor masa favorecerá en mayor medida a la cementación en lugar de una masa mayor.



Gráfica 8. Velocidades de cementación de Zn, al variar la masa de Al.

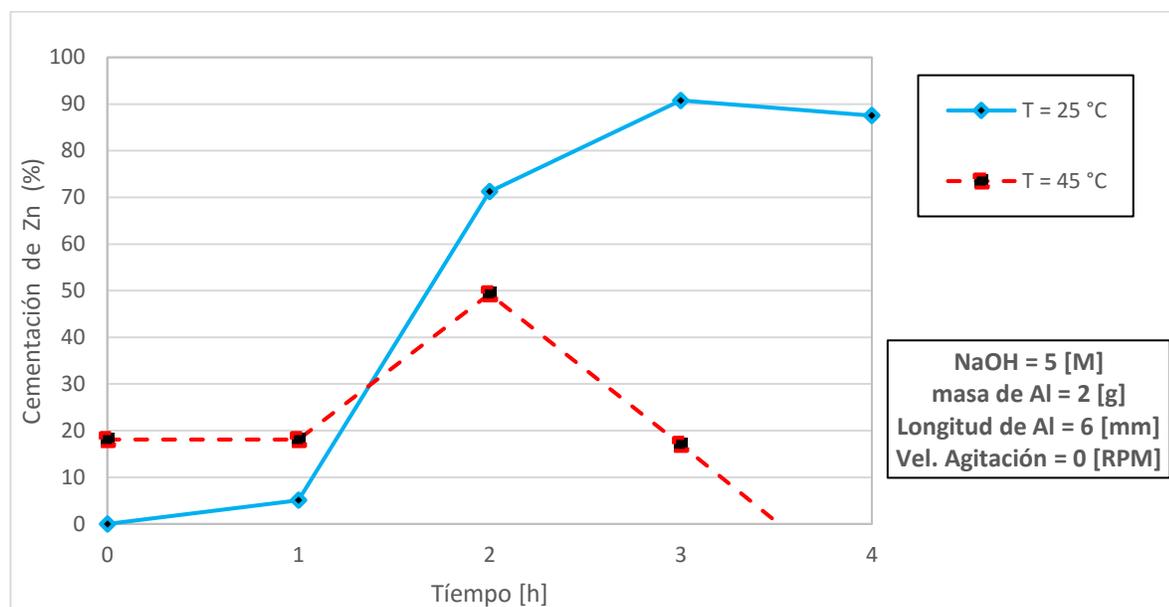
5.4 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la temperatura

En la gráfica, 9, se presenta la cementación del Pb al variar la temperatura, se puede observar que antes de cumplirse la primera hora de la experimentación el Pb prácticamente se ha diluido por completo y se obtienen grandes porcentajes de cementación por arriba del 99.5%, no existe una relación directa entre el aumento de temperatura y el porcentaje de cementación ya que la gráfica refleja altos porcentajes de cementación en cada una de las distintas temperaturas con que se realizó el experimento por lo que se podría realizar nuevamente el experimento con temperaturas mayores a las utilizadas en este y no afectaría a la cementación. Cabe señalar que al momento del contacto de la solución de NaOH con Al se produce un aumento de temperatura inmediato, por lo que se dice que la reacción que es llevada a cabo es de tipo exotérmica.



Gráfica 9. Velocidades de cementación de Pb, al variar la temperatura.

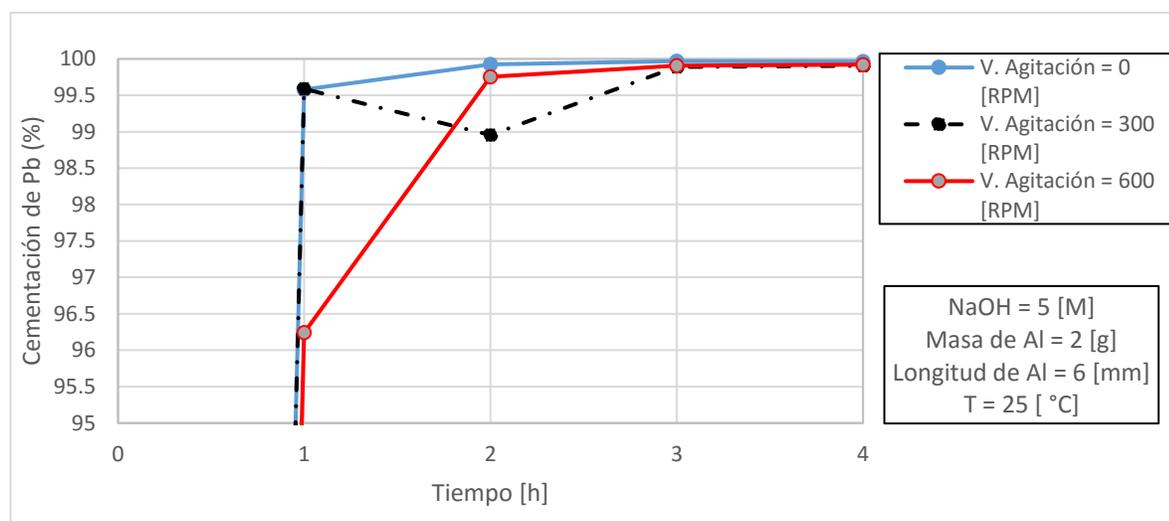
La gráfica 10, muestra el comportamiento gráfico de la cementación del Zn al variar la temperatura, desde el inicio del experimento se refleja que ya existen porcentajes de recuperación, lo cual nos indica que al momento del contacto con el aluminio ya existe una dilución del Zn en la solución y conforme se acerca a la hora 2 del experimento aumenta, el porcentaje de cementación en ambas temperaturas 25 °C y 45 °C aumenta a 70% y 50% respectivamente. Al llegar al final de la experimentación se nota un gran declive en el porcentaje de cementación para ambas, pero es más notorio para la de 45 °C ya que a partir de la hora 3 su descenso es muy fuerte y se termina la cementación después de esta hora. En conclusión el aumento de temperatura afecta a la cementación del Zn, cabe mencionar que al contacto de la solución de NaOH con el aluminio, ocurre un aumento de temperatura por lo que se dice que es una reacción de tipo exotérmica, originalmente este experimento se realizó con tres distintas temperaturas la otra fue de 65 °C, pero al correr el tiempo de experimentación con esta, se observó desde el inicio que no se obtenían valores positivos en la cementación, debido a la formación de **coloides** en la solución que podían alterar los resultados de los análisis por lo cual se descartó, por la razón antes mencionada sólo se tomaron en cuenta 2 valores de temperatura para la construcción de la gráfica.



Gráfica 10. Velocidades de cementación de Zn, al variar la temperatura.

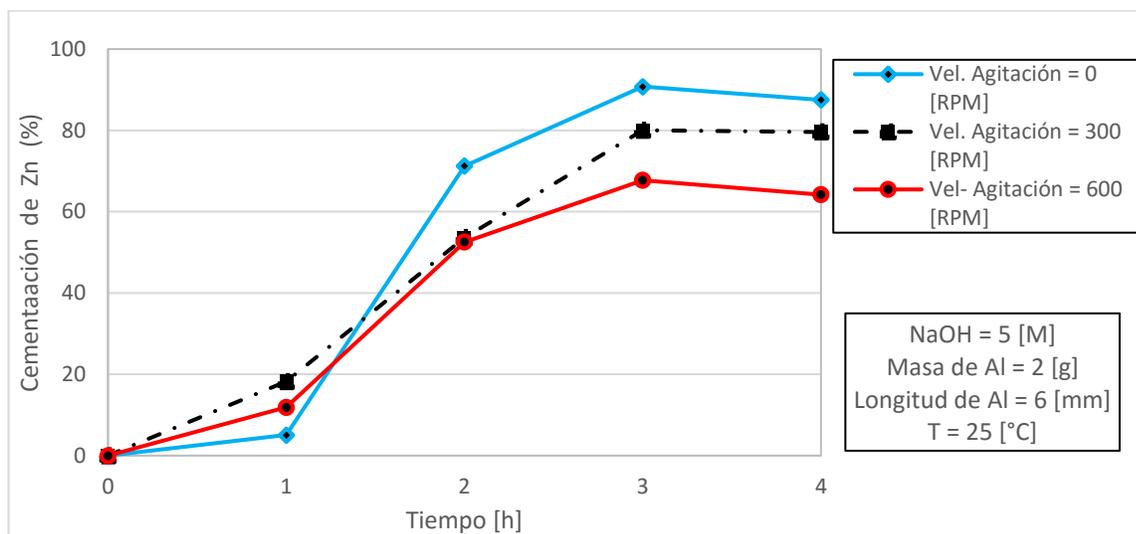
5.5 Análisis de la cementación de Pb y Zn al variar la velocidad de agitación

La gráfica 11, muestra el comportamiento gráfico de la cementación del Pb al cambiar la velocidad de agitación en 3 distintas velocidades, desde el inicio del experimento se muestra una alta dilución del Pb en casi su totalidad, cumpliéndose la primera hora, la agitación en reposo junto con la de 300 RPM, son las que tienen un mejor porcentaje de cementación quedando la de 600 RPM por debajo de ambas, llegando a la hora 2 se siguen obteniendo buenos porcentajes de cementación, sin embargo hay un claro aumento en la curva de la agitación de 600 RPM, quedando con el mismo valor de la agitación en reposo y por debajo de estas la de 300 RPM, terminado el tiempo experimental se puede ver que hay un incremento en las tres curvas llegando a porcentajes de recuperación casi del 100% por lo cual se concluye que no afecta la agitación a la cementación del Pb, sin embargo tampoco beneficia en gran medida a esta.



Gráfica 11. Velocidades de cementación de Pb, al variar la velocidad de agitación.

En la gráfica 12, se presenta la cementación del Zn, al variar la velocidad de agitación mediante tres valores distintos de agitación, al pasar la primera hora del experimento las tres curvas muestran un comportamiento muy similar, aunque teniendo valores de cementación apenas del 20% para la mejor de las tres curvas, trascurridas las 4 horas de la experimentación se nota que existe un incremento en el porcentaje de cementación para las curvas, quedando por encima de todas la velocidad en reposo y teniendo un porcentaje de aproximadamente el 85% y quedando por debajo de ella la de 300 rpm y por último la de 600 rpm. Queda claro que no favorece en gran medida la agitación a la cementación del Zn y es mejor efectuarla en reposo, para obtener mejores resultados.



Gráfica 12. Velocidades de cementación de Zn, al variar la velocidad de agitación.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Es posible lixiviar minerales sulfurados-tostados de Pb-Zn con soluciones concentradas de NaOH.
- En NaOH = 5 M se pueden disolver hasta 19.5 g l⁻¹ de Pb y 3.3 g l⁻¹ de Zn. La aplicación podría ser de gran interés ya que no se disuelven minerales de Fe. La lixiviación de Pb y Zn es relativamente rápida, menos de 2 h.
- La cementación con Al podría ser el método más conveniente para recuperar Pb y Zn de las soluciones alcalinas cargadas.
- Se determina que el Pb es totalmente cementado por Al, durante la primera hora, en forma casi independiente de las condiciones estudiadas.
- La cementación de Zn tiene menor eficiencia y es más lenta requiere de 2 horas para una recuperación máxima y de una masa crítica de lixiviante y reductor, además es afectada negativamente por el incremento de temperatura.
- Los parámetros con los que se llevó a cabo la cementación más idónea para el Pb (99.97%) y Zn (92.27%) respectivamente fueron los siguientes:
 - Pb:**
 - a) Concentración de NaOH: 5 M
 - b) Masa de aluminio: 3 g
 - c) Longitud de aluminio: 6 mm
 - d) Velocidad de agitación: 0 RPM (en reposo)
 - e) Temperatura: 25 [°C]
 - Zn:**
 - a) Concentración de NaOH: 5 M
 - b) Masa de aluminio: 2 g
 - c) Longitud de aluminio: 3 mm
 - d) Velocidad de agitación: 0 RPM (en reposo)
 - e) Temperatura: 25 °C

○

RECOMENDACIONES

- Además de determinar parámetros de operación sería importante determinar los aspectos cinéticos y termodinámicos de la cementación.
- Además de la cementación, habría que precipitar al Pb y al Zn, por medio de otros métodos tales como: Cristalización, precipitación química (modificación de pH) y la electrólisis.
- Se deben realizar una mayor cantidad de pruebas confirmatorias de la cementación con aluminio (basándose en la experimentación realizada) o cambiando las magnitudes de los parámetros en estudio.
- Es importante buscar la manera de evitar las pérdidas de Zn durante la tostación, con el objetivo de desarrollar una mejor cementación.

REFERENCIAS

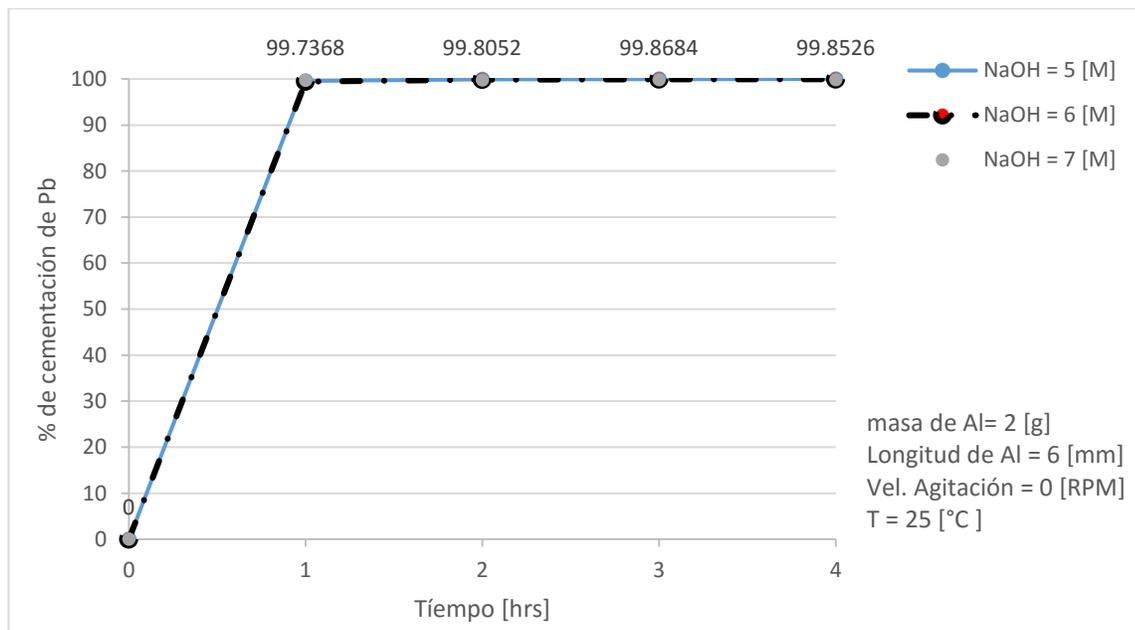
- [1] ECURED, Enciclopedia en Red Cubano, "Plomo", <http://www.ecured.cu/index.php/Plomo>, consultado el 20 de Agosto de 2016.
- [2] Sancho José, *et al*, "Metalurgia Extractiva, Volumen II, Procesos de obtención", Ed. Síntesis, S.A., pp.322-323, 354-355, 378-380, 390-391, España.
- [3] RETC, Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes, ¿Cuáles son los usos del plomo?, <http://www.mma.gob.cl/retc/1279/article-43805.html>, consultado el 25 de Agosto del 2016.
- [4] UNIPLOM, Unión de Industrias del Plomo, EL PLOMO: HECHOS Y REALIDADES "Aplicaciones del plomo", <http://www.uniplom.es/elplomo-p.htm>, consultado el 27 de Agosto de 2016.
- [5] UNIPLOM, Unión de Industrias del Plomo EL PLOMO: HECHOS Y REALIDADES "Perfil de la industria del plomo". La producción de plomo" <http://www.uniplom.es/elplomo-p.htm>, consultado el 27 de Agosto de 2016.
- [6] García Heredia Juan, "México se ubica como el quinto productor de plomo", El Sol de México, OEM, Organización Editorial Mexicana, 2011, <http://www.oem.com.mx/laprensa/notas/n1965201.htm>, consultado el 30 de Agosto de 2015.
- [7] SE, Secretaria de Energía, CG MINERÍA, Coordinación General de Minería, "Anuario Estadístico de la minería Mexicana 2012, Edición 2013, http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/anuario_mineria_mexicana_2012_ed2013.pdf, consultado el 3 de Septiembre de 2016.
- [8] INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía, "Estadísticas de la Industria Minerometalúrgica", 2016, http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/notasinformativas/2016/ind_miner/ind_miner2016_05.pdf consultado el 11 de Enero de 2017.
- [9] SGM, Servicio Geológico Mexicano, "Precios Históricos (Mínimos, promedios y máximos)", 2014 <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales/precios-histor-minmax.html>, consultado el 10 de Enero del 2017.
- [10] Gill, C.B, "Metalurgia extractiva no ferrosa". Ed. Limusa, 1era ed. 1989 pp. 19, 21, 29-33, 41, 75, 77-81, 132-137, 291-292 México.
- [11] Zarate Gutiérrez Roberto, Tesis Estudio termodinámico de lixiviación de un concentrado de Galena a elevada presión y temperatura con ácido nítrico, Febrero 2007, pp. 7, 30-32.
- [12] Parker Albert, *et al*, "Contaminación del aire por la industria", Ed. Reverte, S.A. 1983, pp.478, Barcelona.
- [13] H.Y Sohn *et al*, "Treatise on process Metallurgy, volumen III, industrial processes, part A", Ed. Elsevier, pp. 672, 688 - 690 USA, 2014.

- [14] DRAE, Diccionario de la Real Academia Española. 2014. <http://lema.rae.es/drae/?val=cinc>, consultado el 9 de Septiembre de 2016.
- [15] QUIMINET, “¿Qué es el zinc? ¿Cuáles son las principales características del zinc?”, 2012, http://www.quiminet.com/articulos/ahorre-recursos-naturales-con-el-uso-del-zinc-3361344.htm?mkt_source=22&mkt_medium=753420076&mkt_term=66&mkt_content=&mkt_campaign=1, consultado el 10 de Septiembre de 2016.
- [16] Water Treatment Solutions, LENNTECH, 1993, “Zinc-Zn, propiedades químicas del Zinc”, <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm#Nombre>, consultado el 19 de Septiembre de 2016.
- [17] Llano Uribe Carolina, “Zinc el protector esencial del metal”, Metal Actual, pp. 18, <http://www.metalactual.com/revista/9/zinc.pdf>, consultado el 23 de Septiembre de 2016.
- [18] QUIMINET, “Conozca los usos y aplicaciones del zinc en las industrias”, <http://www.quiminet.com/articulos/conozca-los-usos-y-aplicaciones-del-zinc-en-las-industrias-3374559.htm>, consultado el 30 de Septiembre de 2016.
- [19] Cornelis Klein, et al, “Manual de mineralogía”, Ed. Reverte, cuarta edición, S.A. 1997, pp.395, Barcelona.
- [20] Chaize Thomas, Energy and Mining, <http://www.dani2989.com/articles/zinc0309es.htm>, consultado el 11 de Octubre de 2016.
- [21] “Proceso de fabricación del zinc” <http://www.procesosdefabricaciondelzinc.mx/>
- [22] Free L. Michael et al, “Treatise on process Metallurgy, volumen III, industrial processes, part B”, Ed. Elsevier, pp. 977-981, USA, 2014.
- [23] Cáceres Arenas Germán. Manual de Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007, pp. 38- 47, 80.
- [24] Espinosa Medina Gerardo, Tesis Recuperación de Cu a partir de soluciones neutras de Sulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, por medio de procesos de cementación, 2012, pp. 12, 15.
- [25] Tomado de lixiviación por agitación y percolación. Laboratorio de Hidroelectrometalurgia. Universidad Industrial de Santander. 2014. Consultado Agosto del 2016, pp. 25.
- [26] Domic M. Esteban M. “Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones” 1era ed. 2001 pp.178-179.
- [27] 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, 2009, pp. 16-17, 20-22, 24-25, 36-37.
- [28] <https://global.britannica.com/science/chemical-precipitation>
- [29] <http://quimica.laguia2000.com/reacciones-quimicas/reacciones-de-precipitacion>

- [30] <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/equilibrio-de-complejos>
- [31] 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, 1994, pp 2321-2329, Elsevier Science Ltd.
- [32] Kotz J. C. *Química y reactividad química*. 5ta edición. México. Thomson. 2003. Pp 852.
- [33] Canales Juarez Adolfo Roberto, Tesis Determinación de los parámetros de la cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio metálico. 2013. Pp 25-30.
- [34] Farahmand Fariba, et al, Optimization and kinetics of lead cementation with aluminum powder," *Hidrometallurgy* 98, 2009, pp 81-83, Elsevier Science Ltd.

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

En la Gráfica 13, se muestra el comportamiento original de las curvas para el parámetro concentración de NaOH. Como se mencionó en el capítulo 5 todas las gráficas para el caso del Pb, poseen un comportamiento muy similar de tipo asintótico, por tal razón se procedió a modificar la escala en el eje de las ordenadas para que sea posible apreciar con una mayor claridad los porcentajes de recuperación del Pb, para cada uno de los parámetros en estudio.



Gráfica 13. Velocidades de cementación de Pb, al variar la concentración de NaOH.